Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1964 . Janv.-févr..

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

165460-64

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT CINQUANTE-HUITIÈME

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1964.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1964

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1964.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

SECTION Ire. — *Géométrie.*

MM.
JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ❋, ⚜.
MONTEL (*Paul*-Antoine), G. O. ❋.
DENJOY (*Arnaud*), O. ❋.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ❋.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ❋.
. . . .

SECTION II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ❋.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ❋, ⚜.
BEGHIN (*Henri*), C. ❋.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), C. ❋.
LERAY (*Jean*), O. ❋.
LICHNEROWICZ (*André*-Léon-Jean-Maurice), O. ❋.

SECTION III. — *Astronomie.*

MAURAIN (*Charles*), G. O. ❋.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ❋.
DANJON (*André*-Louis), G. O. ❋, ⚜.
COUDER (*André*-Joseph-Alexandre), O. ❋.
COULOMB (*Jean*-Marie-François-Joseph), O. ❋.
LALLEMAND (*André*), C. ❋.

SECTION IV. — *Géographie et Navigation.*

BARRILLON (*Émile-Georges*), G. O. ❋.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), C. ❋, ⚜.
TARDI (*Pierre*-Antoine-Ernest), C. ❋, ⚜.
BRARD (*Roger*-Émile-Marie), C. ❋.
BOURCART (*Jacques*-Paul), O. ❋, ✠, ⚜, ⚲.
GOUGENHEIM (*André*), G. O. ❋.

SECTION V. — *Physique.*

MM.
LEPRINCE-RINGUET (*Louis*-Marie-Edmond), C. ❋.
PERRIN (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), C. ❋.
TRILLAT (*Jean-Jacques*-Marie-Joseph), C. ❋.
LECOMTE (*Jean*), O. ❋.
LAVAL (*Jean*-Baptiste), O. ❋, ✠.
. . . .

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

SECTION VI. — *Chimie.*

DELÉPINE (Stéphane-*Marcel*), C. ❋.
PASCAL (*Paul*-Victor-Henri), C. ❋.
DUFRAISSE (*Charles*-Robert), C. ❋.
CHAUDRON (*Georges*-Léon), C. ❋, ✠.
CHAMPETIER (*Georges*-Hippolyte), O. ❋.
ROCHE (*Jean*-Casimir-Henri-Hilaire), C. ❋.

SECTION VII. — *Géologie.*

GRANDJEAN (*François*-Alfred), O. ❋.
PRUVOST (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ❋.
PIVETEAU (Jacques-Honoré-*Jean*-Marie), ❋.
WYART (*Jean*-Léon), C. ❋.
ARAMBOURG (Louis-Joseph-*Camille*), O. ❋, ✠.
ORCEL (*Jean*-François) O. ❋, ✠.

SECTION VIII. — *Botanique.*

SOUÈGES (Etienne-Charles-*René*), O. ❋.
HEIM (*Roger*-Jean), O. ❋, ✠.
COMBES (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ❋.
HUMBERT (Jean-*Henri*), O. ❋, ✠.
PLANTEFOL (*Lucien*), O. ❋, ✠.
GAUTHERET (*Roger*-Jean), ❋, ✠.

SECTION IX. — *Zoologie.*

WINTREBERT (*Paul*-Marie-Joseph), ❋.
FAGE (Baptiste-*Louis*), C. ❋.

. . . .

MM.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), O. ❋.
FAURÉ-FREMIET (*Emmanuel*), O. ❋.
WOLFF (*Étienne*-Charles), ❋.
MILLOT (*Jacques*), O. ❋.

SECTION X. — *Économie rurale.*

LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), C. ❋.
DUJARRIC DE LA RIVIÈRE (Auguste-*René*), C. ❋, ✠.
FABRE (*René*-Jean-Marie), C. ❋.
BRESSOU (*Clément*-Jean-Pierre-François-Emmanuel), O. ❋, ✠.
FONTAINE (*Maurice*-Alfred), ❋.
PRÉVOT (*André*-Romain), O. ❋.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

BINET (*Léon*-René), G. C. ❋, ✠.
ALLAINES (*François*-Louis-Paul DE GAUDART D'), G. O. ❋, ✠.
DEBRÉ (*Robert*-Anselme), G. C. ❋, ✠.
TURPIN (*Raymond*-Alexandre), O. ❋, ✠, ✠.
BÉNARD (*Henri*-Auguste), C. ❋, ✠.
CORDIER (Jean-*Gaston*), O. ❋, ✠.

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, duc DE), G. C. ❋, pour les Sciences mathématiques et physiques.

COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), C. ❋, ✠, pour les Sciences chimiques et naturelles.

ACADÉMICIENS LIBRES.

DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ❋, ✠
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), G. O. ❋.
LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), C. ❋.
DASSAULT (Darius-*Paul*), G. C. ❋, ✠, ✠.
LÉPINE (*Pierre*-Raphaël), O. ❋.

MM.
MOUREU (*Henri*-Bertrand-Vincent), O. ❋.
FESSARD (*Alfred*-Eugène), O. ❋.
MONOD (André-*Théodore*), O. ❋.
....
....

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ❋, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), G. O. ❋, ♕, à Alger.
DUPOUY (*Gaston*-Léopold), C. ❋, à Toulouse.
NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), C. ❋, ♕, à Grenoble.
ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), O. ❋, à Toulouse.
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ❋, à Ingrandes-sur-Loire (Maine-et-Loire).
VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), O. ❋, à Toulouse.
MORET (*Léon*-Marie-Louis), C. ❋, ♕, à Grenoble.
MILLOUX (Paul-*Henri*), O. ❋, à Caudéran (Gironde).
DUFAY (*Jean*-Claude-Barthélemy), O. ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).
POLICARD (*Albert*), C. ❋, ♕, à Villerest (Loire).
....

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), C. ❋, ♕, à Houilles (Seine-et-Oise).
PARODI (*Hippolyte*), C. ❋, ♕, à Paris.
PERRIN (*René*-Marie-Victor), C. ❋, à Paris.
LÉAUTÉ (*André*-Pierre-Marcel), C. ❋, ♕, à Paris.
VELLUZ (*Léon*-Antoine), O. ❋, à Paris.
PONTE (*Maurice*-Jules-Henry), C. ❋, à Paris.

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), O. ❋, à Zurich (Suisse).
SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ❋, à Stockholm.
BRAGG (Sir William *Lawrence*), à Londres.
WAKSMAN (*Selman* Abraham), C. ❋, à New Brunswick (New Jersey).

MM.
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
HOUSSAY (*Bernardo* Alberto), C. ❋, à Buenos Aires.
HOLMES (*Arthur*), à Londres.
BLALOCK (*Alfred*), ❋, à Baltimore (Maryland).
COURNAND (*André*-Frédéric), O. ❋, ✠, à New York.
SIERPINSKI (*Waclaw*), C. ❋, à Varsovie.
OORT (*Jan Hendrik*), à Leiden (Pays-Bas).
CHAIN (*Ernst Boris*), C. ❋, à Rome.
LEFSCHETZ (*Salomon*), à Princeton (New Jersey).
DIRAC (*Paul*-Adrien-Maurice), à Cambridge (Angleterre).
....
....
....
....

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ❋, à Copenhague.
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevitch), à Moscou.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIEGEL (*Carl* Ludwig), à Göttingen (Allemagne).
MORSE (Harold *Marston*), ❋, ✠, à Princeton (New Jersey).
LITTLEWOOD (*John* Edensor), à Cambridge (Angleterre).
ANTOINE (*Louis*-Auguste), G. O. ❋, à Rennes.
....
....
....

SECTION II. — *Mécanique* (10).

THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ❋, à Malakoff (Seine).
BOULIGAND (*Georges*-Louis), O. ❋, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).
TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ❋, à Turin.

MM.

KAMPÉ DE FÉRIET (Marie-*Joseph*), O. ❋, à Lille.
VAN DEN DUNGEN (*Frans* Henri Antoine), à Bruxelles.
DRYDEN (*Hugh* Latimer), à Washington.
MAZET (*Robert*-Jean-Sosthène), ❋, à Poitiers.
....

SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ❋, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Tølløse (Danemark).
SHAPLEY (*Harlow*), à Peterborough (New Hampshire).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), ❋, à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Saltsjöbaden (Suède).
SWINGS (*Pol* Félix Ferdinand), à Esneux (Belgique).
AMBARTSUMIAN (*Victor* Amazaspovitch), à Burakan (Arménie).
FEHRENBACH (*Charles*), ❋ ✠, à Marseille.
....
....

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), O. ❋, ✠, à Tananarive (Madagascar).
KOCH (*Lauge*), O. ❋, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ❋, ✠, à Monte-Carlo.
HAVELOCK (Sir *Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), C. ❋, à Sanary-sur-Mer (Var).
COUTAGNE (*Aimé*), ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).
LAGRULA (*Jean*-Louis), ❋, ✠ à Alger.
....

SECTION V. — *Physique* (10).

HULUBEI (*Horia*), O. ❋, à Bucarest.
FORTRAT (*René*-Lucien), O. ❋, à Grenoble.
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Londres.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ❋, à Londres.
WEISSKOPF (*Victor* Frederick), à Cambridge (Massachusetts).
SKOBELTZYNE (*Dmitry* Vladimirovitch), à Moscou.

MM
ROUSSET (*Auguste*), ✻, à Bordeaux.
VAN VLECK (*John Hasbrouck*), à Cambridge (Massachusetts).
PÉREY (Mlle *Marguerite*), O. ✻, à Strasbourg.
DEJARDIN (*Georges*-Louis-Charles-Léon), O. ✻, à Lyon.

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

SECTION VI. — *Chimie* (10).

LOCQUIN (Émile-*René*), ✻, à Lyon.
ROBINSON (Sir *Robert*), C. ✻, à Londres.
BRINER (*Émile*), ✻, à Genève.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ✻, à Laxou-Nancy.
MOUSSERON (*Max*-Jean), ✻, à Montpellier.
TIAN (*Albert*), O. ✻, à Marseille.
PRETTRE (*Marcel*-Jules), O. ✻, à Villeurbanne (Rhône).
VEIBEL (*Stig* Erik), à Copenhague.
....

SECTION VII. — *Géologie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ✻, à Liège (Belgique).
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), O. ✻, à Tananarive (Madagascar).
ROYER (*Louis*-Michel), O. ✻, à Marseille.
READ (*Herbert Harold*), à Londres.
COLLIGNON (*Maurice*-Jules-Marie), C. ✻, ✠, à Moirans (Isère).
STILLE (*Hans*), à Hanovre (Allemagne).
ROUBAULT (*Marcel*-Édouard), O. ✻, à Nancy.
....
....

SECTION VIII. — *Botanique* (10).

BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
DANGEARD (*Pierre*-Jean-Louis), O. ✻, ✠, à Bordeaux.
EMBERGER (*Louis*-Marie), O. ✻, à Montpellier.
MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).
WENT (*Frits* Warmott), à Pasadena (Californie).
MARTENS (*Pierre* Édouard), à Louvain (Belgique).
FERNANDES (*Abilio*), à Coïmbra (Portugal).
TAYLOR (*William Randolph*), à Ann Arbor (Michigan).

MM.
CORSIN (Pierre-Marie, dit *Paul*), ✻, ✠, à Lille.
FOURNIER (*Paul*-Victor), à Poinson-les-Grancey (Haute-Marne).

SECTION IX. — *Zoologie* (10).

BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ✠, à Paris.
HUXLEY (Sir *Julian* Sorell), à Londres.
BEER (Sir *Gavin* Rylands DE), ✻, à Londres.
ANCONA (*Umberto* D'), ✠, à Padoue (Italie).
BRIEN (*Paul* Louis Philippe), à Bruxelles.
POISSON (*Raymond*-Alfred), O. ✻, à Rennes.
BOSCHMA (*Hilbrand*), à Leiden (Pays-Bas).
HEIM DE BALSAC (*Henri*-Frédéric-Jules-Victor), ✻, à Lille.
ARON (*Max*), C. ✻, à Strasbourg.
....

SECTION X. — *Économie rurale* (10).

WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).
PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zurich (Suisse).
FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ✻, à Amiens.
MIÈGE (*Émile*), O. ✻, ✠, à Rabat (Maroc).
CURASSON (*Georges*-Maurice-Charles), O. ✻, à Poligny (Jura).
GAUSSEN (*Henri*-Marcel), O. ✻, à Toulouse.
LUNDEGÅRDH (*Henrik* Gunnar), à Penningby (Suède).
KÜHNHOLTZ-LORDAT (Marie-Ernest-Frédéric-*Georges*), O. ✻, ✠, à Montpellier.
....

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ✻, à Tanger (Maroc).
ADRIAN (*Edgar Douglas*, Lord), ✻, à Cambridge (Angleterre).
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ✻, à Saint-Rambert-L'Ile-Barbe (Rhône).
HERMANN (*Henri*-Xavier), C. ✻, ✠, à Lyon.
GIRAUD (Raoul-*Gaston*), C. ✻, ✠, à Montpellier.
SANTY (*Paul*-Eugène), C. ✻, à Lyon.
BREMER (*Frédéric*), à Bruxelles.
VERNEJOUL (*Robert* DE), C. ✻, ✠, ✠, à Marseille.
....

Section XII. — *Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (10).

MM.

WESTGREN (*Arne* Fredrik), à Stockholm.
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
TIMMERMANS (*Jean* Émile Charles), à Boitsfort (Belgique).
TISELIUS (*Arne* Wilhelm Kaurin), C. ❋, à Uppsala (Suède).
CASSINIS (*Gino*), à Milan (Italie).
ZERNIKE (*Frits*), O. ❋, à Groningen (Pays-Bas).
HEDVALL (Johan *Arvid*), à Göteborg (Suède).
STAUDINGER (*Hermann*), à Freiburg im Breisgau (Allemagne).
DHAR (*Nil Ratan*), à Allahabad (Inde).

. . . .



COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 JANVIER 1964.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM PUIS DE M. GEORGES POIVILLIERS.

M. **Roger Heim**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1963.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1964.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Les tomes 254 et 255 (1er et 2e semestres de 1962) sont parus avec leurs Tables et ont été mis en distribution.

Les Tables des Tomes 256 et 257 (1er et 2e semestres de 1963) sont en préparation.

Les fascicules hebdomadaires de 1963 ont paru régulièrement.

Le volume des Tables générales pour la période 1941-1955 (*Auteurs*) est imprimé et sur le point de paraître.

Notices et discours. — Le tome 4 est en préparation.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1964 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1963.

Section de Géométrie. — M. **Jacques Hadamard**, le 17 octobre, à Paris.

Section de Physique. — M. **Gustave Ribaud**, le 8 octobre, à Strasbourg.

Académiciens libres. — M. **Gaston Ramon**, le 8 juin, à Paris;

— M. **Camille Gutton**, le 19 août, à Paris;

— M. **Louis Hackspill**, le 8 octobre, à Neuilly, Seine.

Membres non résidants. — M. **Gaston Delépine**, le 16 mars, à Lille;

— M. **Émile Guyénot**, le 20 mars, à Genève.

Associés étrangers. — M. **David Keilin**, le 27 février, à Cambridge, Grande-Bretagne;

— M. **Théodore de Karman**, le 7 mai, à Aix-la-Chapelle, Allemagne;

— M. **Ernst Gäumann**, le 5 décembre, à Zürich, Suisse.

Membres élus depuis le 1er janvier 1963.

Section de Mécanique. — M. **André Lichnerowicz**, le 14 janvier, en remplacement de M. **Joseph Pérès**, décédé.

Section de Chimie. — M. **Jean Roche**, le 25 février, en remplacement de M. **Gabriel Bertrand**, décédé.

Section de Géologie. — M. **Jean Orcel**, le 17 juin, en remplacement de M. **Charles Jacob**, décédé.

Section de Zoologie. — M. **Étienne Wolff**, le 11 février, en remplacement de M. **Christian Champy**, décédé;

— M. **Jacques Millot**, le 18 novembre, en remplacement de M. **Émile Roubaud**, décédé.

Section d'Économie rurale. — M. **André-Romain Prévot**, le 28 janvier, en remplacement de M. **Philibert Guinier**, décédé.

Académiciens libres. — M. **Alfred Fessard**, le 25 mars, en remplacement de M. **Armand de Gramont**, décédé;

— M. **Théodore Monod**, le 25 novembre, en remplacement de M. **Gaston Ramon**, décédé.

Membres non résidants. — M. **Jean Dufay**, le 24 juin, en remplacement de M. **Pol Bouin**, décédé;

— M. **Albert Policard**, le 24 juin, en remplacement de M. **Gaston Delépine**, décédé.

Applications de la science à l'industrie. — M. **Maurice Ponte**, le 21 janvier, en remplacement de M. **Albert Portevin**, décédé.

Associés étrangers. — M. **Salomon Lefschetz**, le 20 mai, en remplacement de M. **Francesco Severi**, décédé;

— M. **Paul Dirac**, le 20 mai, en remplacement de M. **Charles de la Vallée Poussin**, décédé.

Membres à remplacer.

Section de Géométrie. — M. **Jacques Hadamard**, mort à Paris, le 17 octobre 1963.

Section de Physique. — M. **Gustave Ribaud**, mort à Strasbourg, le 8 octobre 1963.

Académiciens libres. — M. **Camille Gutton**, mort à Paris, le 19 août 1963;

— M. **Louis Hackspill**, mort à Neuilly, Seine, le 8 octobre 1963.

Membres non résidants. — M. **Émile Guyénot**, mort à Genève, le 20 mars 1963.

Associés étrangers. — M. **Niels Bohr**, mort à Copenhague, le 18 novembre 1962;

— M. **David Keilin**, mort à Cambridge, Grande-Bretagne, le 27 février 1963;

— M. **Théodore de Karman**, mort à Aix-la-Chapelle, Allemagne, le 7 mai 1963;

— M. **Ernst Gäumann**, mort à Zürich, Suisse, le 5 décembre 1963.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1963.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Otto Struve**, le 6 avril, à Berkeley, Californie.

Pour la Section de Physique. — M. **Gabriel Foëx**, le 20 janvier, à Strasbourg.

Pour la Section de Géologie. — M. **Bernhard Peyer**, le 23 février, à Zürich.

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1963.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Charles Fehrenbach**, le 18 février, à Marseille, en remplacement de M. **Jan Hendrik Oort**, élu Associé étranger.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. **Jean Lagrula**, le 29 avril, à Alger, en remplacement de M. **Henri Baulig**, décédé.

Pour la Section de Physique. — M. **Georges Déjardin**, le 8 juillet, à Lyon, en remplacement de M. **Gabriel Foëx**, décédé.

Pour la Section de Zoologie. — M. **Max Aron**, le 21 janvier, à Strasbourg, en remplacement de M. **Paul Ancel**, décédé.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Géométrie. — M. **Erhard Schmidt**, mort à Berlin-Steglitz, le 6 décembre 1959;

— M. **Waclaw Sierpinski**, élu associé étranger le 5 décembre 1960;

— M. **Salomon Lefschetz**, élu Associé étranger, le 20 mai 1963.

Pour la Section de Mécanique. — M. **Dimitri Riabouchinsky**, mort à Paris, le 22 août 1962.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Otto Struve**, mort à Berkeley, Californie, le 6 avril 1963;

— M. **Jean Dufay**, élu Membre non résidant, le 24 juin 1963.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. **Théodore Monod**, élu Académicien libre, le 25 novembre 1963.

Pour la Section de Chimie. — M. **Jean-Lucien Andrieux**, mort à Paris, le 1er avril 1962.

Pour la Section de Géologie. — M. **André Duparque**, mort à Lille, le 11 juin 1960;

— M. **Bernhard Peyer**, mort à Zürich, le 23 février 1963.

Pour la Section de Zoologie. — M. **Albert Policard**, élu Membre non résidant, le 24 juin 1963.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Erich Tschermak von Seysenegg**, mort à Vienne, Autriche, le 11 octobre 1962.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Israël Holmgren**, mort à Stockholm, le 20 septembre 1961.

Pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. — M. **Marcel Dehalu**, mort à Liège, Belgique, le 15 juin 1960.

M. **Roger Heim**, président sortant, s'exprime en ces termes :

Mes chers confrères,

Au moment de quitter cette place d'honneur pour regagner la mienne en ce lieu, j'éprouve le sentiment de m'être rapproché de vous depuis deux ans en ne m'en éloignant que dans l'apparence dimensionnelle. Présider des comités secrets ignorés du public et de la presse, qui y découvriraient parfois des raisons plus exactes d'appréciation de notre rôle et de nos activités, qui comprendraient mieux les soucis que nous apportons à retrouver toute notre place dans les conseils de la Nation, se préparer à choisir les meilleurs parmi ceux qui briguent nos suffrages en leur livrant non point seulement un titre recherché, comme on l'a dit, mais à la fois la consécration de leur œuvre et un moyen nouveau pour eux de servir les intérêts de la science qui est leur, voilà qui éclaire déjà la vie réelle de l'Académie; récompenser les travaux d'avant-garde en leur décernant à bon escient des prix aujourd'hui importants dont deux d'entre eux, le prix Cognacq-Jay de 15 millions de francs anciens, et celui, créé tout récemment grâce à la générosité du Crédit Lyonnais, à partir de 1964, du même montant de 150 000 F d'aujourd'hui, voilà qui place à ce propos notre Compagnie auprès de l'illustre Académie étrangère qui décerne chaque année, à des physiologistes ou à des chimistes, des récompenses comparables par les sommes qui y sont attachées. Enfin, préparer quelques réformes nécessaires, mais prudemment, avec toute l'attention que mérite une construction que le temps n'a fait que consacrer, aménagements que vous avez amorcés depuis dix-huit mois et qui se poursuivront cette année, c'est faire pénétrer les impulsions nationales du présent et d'un proche avenir dans un mécanisme séculaire sans en altérer le fonctionnement. Et ce sera à mon éminent ami, confrère et camarade M. Georges Poivilliers, désigné par votre vote, qu'il importera

d'en poursuivre la mise en œuvre. Son autorité, son jugement, son aménité, sa volonté aussi, font bien augurer du plein succès de sa présidence. En lui cédant ce fauteuil, je ne puis passer sous silence, une fois encore, les convergences du hasard et des honneurs qui nous ont été faits à l'un et à l'autre. Il en est résulté que pour la première fois la présidence de l'Académie échoit deux ans de suite à un Centralien, et que cette circonstance a peut-être plus de sens aujourd'hui, alors que les Grandes Écoles d'ingénieurs qui ont servi et qui servent les intérêts du pays, dans la paix et dans la guerre, entre nos frontières et au-delà, doivent défendre avec vigilance, dans le champ clos de l'enseignement et de la recherche, leur indépendance, leur esprit, et les méthodes qu'elles imposent à celui-ci. Et voici que dans quelques instants notre confrère M. Jacques Tréfouël, directeur d'une autre grande Maison, se préparera pour 1965 à présider notre Académie à son tour. Je ne puis, avant que M. Poivilliers lui souhaite la bienvenue, que rappeler la place qu'il occupe à la tête d'une institution née du génie et de l'œuvre d'un illustre savant dont le nom appartient à l'universel.

Il est ainsi symptomatique que les trois grandes pépinières de savants et d'ingénieurs dont les directeurs se succèdent durant ces deux années associent trois courants essentiels de l'activité intellectuelle et technique du pays. L'Académie en les réunissant à elle-même n'a fait que consacrer le rayonnement d'établissements dont la structure et l'originalité sont une inégalable richesse. Et si l'on remarque que MM. Louis de Broglie et Robert Courrier, gardiens des vocations et du prestige de notre Académie, tant soucieux de répondre à cette tâche d'exception, aidés par les Secrétariats administratif et rédactionnel au dévouement desquels une fois encore je rends hommage, couvrent par leur appartenance deux autres grands domaines de l'organisation scientifique française, on peut dire qu'en deux années le Bureau de l'Académie par ses représentants rassemblés autour de Messieurs les Secrétaires perpétuels aura réuni cinq des provinces les plus essentielles de la culture nationale : l'Université, refuge inébranlable et sauvegarde des libertés de l'esprit, les deux grands Établissements d'Enseignement supérieur nés au XVII[e] siècle de la conviction antidogmatique du pouvoir, les Grandes Écoles, bastions renommés et combien efficients des réalisations et du progrès industriel, et la Maison de Pasteur enfin d'où l'humanité a tiré tant de bienfaits. Cette simple réflexion nous invite, par l'association de ces exemples que nous livre la conjonction des temps, à traduire avec assurance notre optimiste conviction quant à la place cardinale, évidente, prise par l'Académie, non seulement au sommet, mais, individuellement par ses membres, au cœur de l'activité productrice de la science française, et à souhaiter, mes chers confrères, que 1964 apporte à nous tous, dans la glorieuse enceinte qui nous rapproche, et où durant un an votre bienveillance n'a pu que susciter la gratitude que je vous exprime en me retirant, de nouvelles raisons de croire au destin et au rôle de l'Institut de France.

En prenant la présidence, M. **Georges Poivilliers** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

En prenant la parole pour la première fois à cette place où l'ancienneté et vos suffrages m'ont appelé, je tiens tout d'abord à vous exprimer ma gratitude pour le grand honneur que vous m'avez fait.

Je suis certain d'être votre interprète à tous en remerciant, au moment où son mandat se termine, mon camarade et ami Roger Heim pour l'action qu'il a menée tout au long de sa présidence. Je tiens particulièrement à le féliciter pour le courage avec lequel il a exposé, dans son allocution faite à notre séance annuelle des prix, ses critiques sur l'évolution de l'enseignement dans nos Universités et dans nos Grandes Écoles. Il a montré que notre Académie n'entendait pas se désintéresser de ces questions, vitales pour la formation de l'élite des scientifiques et des ingénieurs de notre pays.

Je suis heureux d'accueillir à ma droite sur cette estrade notre nouveau vice-président, Jacques Tréfouël, directeur de l'un des plus prestigieux établissements scientifiques du monde, l'Institut Pasteur.

Votre élection, mon cher Confrère, remonte au 17 février 1947; vous êtes le premier candidat auquel j'ai accordé ma voix. Vous nous arriviez avec le prestige de la découverte des sulfamides et de l'action des sulfones, qui permettaient des guérisons spectaculaires : pneumonie, érésipèle, fièvre puerpérale, certaines formes de méningite, ainsi que le blanchiment des lépreux. Vous avez, et je cite une note vous concernant : sauvé des millions de malades et permis d'ouvrir à la vie des régions que les maladies rendaient jusqu'alors inhabitables.

Pendant mon année de vice-présidence j'ai appris à mieux connaître le fonctionnement de notre Académie. J'ai pu apprécier l'abnégation et la puissance de travail de nos deux Secrétaires perpétuels le Duc Louis de Broglie et le Professeur Robert Courrier. Tout en continuant les travaux scientifiques qui ont fait leur notoriété, ils remplissent une absorbante tâche administrative dont on ne peut se rendre compte qu'en la suivant de près.

J'ai été à même de constater l'activité inlassable de nos secrétaires archivistes honoraires M. et Mme Gauja et de leurs successeurs, M. Jean Baudot, chef du secrétariat et son adjoint, M. Yves Bartélemy; ainsi que celle des secrétaires de rédaction de nos *Comptes rendus*, MM. Gérard Petiau et Didier Bertrand, et je n'oublie pas non plus la Maison Gauthier-Villars.

Je remercie par avance tous ces dévoués collaborateurs pour l'aide précieuse qu'ils continueront à apporter, au cours de cette année 1964, à la vie de notre Académie. Leur tâche à tous devient de plus en plus

lourde avec l'augmentation croissante du nombre et du volume des Notes publiées dans les *Comptes rendus* hebdomadaires de nos séances.

Ces *Comptes rendus* fournissent, chaque semaine, un état détaillé de l'activité scientifique de notre pays. Si l'on se réfère au nombre de Notes présentées et au nombre de pages qui leur sont consacrées, on constate que cette activité est en pleine croissance. Il y a vingt-cinq à trente ans le nombre de pages des tomes semestriels des *Comptes rendus* était de l'ordre de 1500 à 2 000. Le tome 256 du premier semestre de l'année qui vient de s'écouler en compte 5 664. Dans la seule séance du 16 décembre dernier vous avez déposé, mes chers Confrères, sur le bureau de l'Académie, 170 Notes : nous arrivons à des numéros énormes de près de 400 pages.

La croissance accélérée, de nos connaissances scientifiques surcharge de travail nos Secrétaires perpétuels et tout le personnel du secrétariat de l'Académie, ainsi que la Maison Gauthier-Villars qui doit assurer la publication des Notes d'une séance dans la semaine. Elle grève considérablement notre budget, malgré l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique.

L'an dernier, à cette même place, le président sortant, notre Confrère Arnaud Denjoy signalait que la Maison Gauthier-Villars constatait une hésitation croissante des particuliers à souscrire des abonnements à notre publication devenue démesurément volumineuse.

Il ne faudrait pas que la multiplication des Notes s'accompagne d'une diminution de l'intérêt d'un certain nombre d'entre elles.

Mes chers Confrères il n'est que trop aisé et trop tentant pour certains de critiquer notre travail. Nous devons y prendre garde car il y va du prestige de notre Compagnie que nous n'avons pas le droit de laisser amoindrir.

Examinons le problème. L'essor scientifique que nous constatons dans notre pays provient à la fois de l'action, des grands instituts de recherche, de l'université, du Centre National de la Recherche Scientifique, C. N. R. S., et de l'action de l'industrie dont les recherches s'effectuent soit directement dans ses propres laboratoires, soit dans ceux des Écoles d'Ingénieurs grâce à la taxe d'apprentissage ou à des subventions accordées pour des travaux particuliers.

L'action du C. N. R. S. est considérable. Il assure la vie matérielle des chercheurs, il subventionne les laboratoires pour leur permettre de travailler et par son aide à notre Académie il contribue à faire connaître leurs travaux. Cependant il ne faut pas que la Recherche Scientifique soit une carrière hiérarchisée dont les échelons se gravissent avec, comme critère de base, le nombre de Notes publiées dans nos *Comptes rendus*. Il ne faut pas que des Notes se rapportent à des fragments d'études dont l'intérêt ne pourrait être décelé que s'ils étaient assemblés.

Nous devons éliminer avec sévérité des travaux fragmentaires de chercheurs qui ne sont que des opérateurs suivant les indications d'un chef de file et qui ont besoin de publier pour conserver leur rang ou accéder à un grade supérieur.

Notre devoir absolu est de refuser à un auteur la présentation d'une Note que nous jugeons insuffisante dans le fond ou même dans la forme et d'en avertir immédiatement nos secrétaires perpétuels afin que cette Note ne paraisse pas présentée par un autre.

Il serait injuste de juger les travaux de notre Académie par l'aspect de ses séances publiques, d'où toute discussion est bannie et dans lesquelles domine parfois en bruit de fond, les échanges de vues de nos conversations particulières, dont il faut d'ailleurs bien se garder de minimiser l'importance.

Les visites des candidats qui briguent une place parmi nous ou un poste pour lequel nous sommes tenus de donner notre avis, visites auxquelles vient s'ajouter la lecture des notices qu'ils nous remettent, constituent une partie parfois importante de nos occupations académiques, elle nous donne sur la vie scientifique contemporaine, une vue d'ensemble dont nous seuls avons le privilège. Au seuil de cette année nous avons cinq sièges de membres de nos sections à pourvoir, plus quatre d'associés étrangers et quatorze correspondants, abstraction faite des sièges supplémentaires dont nous avons demandé la création.

Nos véritables séances de travail sont les commissions et les comités secrets. Nous pouvons y exprimer et discuter librement nos points de vue dans une atmosphère toujours sereine et de haute tenue. C'est d'elles que sortent les décisions qui engagent l'Académie. Il convient donc de ne pas les négliger et d'éviter un absentéisme qui risque de fausser la valeur de ces décisions, en particulier lorsqu'il y a vote.

Nous avons eu la joie, dans ces derniers jours de l'année de nous voir offrir un très important prix, le prix du centenaire du Crédit Lyonnais, d'un montant de 150 000 F.

« Pour récompenser l'auteur d'une découverte dans le domaine des mathématiques, de la physique, de la chimie ou des sciences naturelles, offrant des perspectives d'applications industrielles. »

Nous sommes à une époque où les progrès vertigineux basés sur la liaison de la Science et de l'Industrie ont complètement modifié notre vie courante et cela en quelques années plus courtes que la durée moyenne d'une vie humaine. Ces progrès ont apporté jusqu'au fond de nos campagnes un bien-être que jamais nos pères n'auraient soupçonné. Nous pouvons entendre et voir, à l'instant même où ils se produisent les événements qui se passent dans les lieux les plus éloignés et atteindre ces lieux en quelques heures. Liaison de la Science et de l'Industrie ! Et ceci m'amène à regretter une fois de plus que la proposition de donner à notre section des applications de la Science à l'Industrie deux places supplémentaires n'ait pas été retenue.

Nous avons sollicité des Pouvoirs publics d'être appelés à donner notre avis sur les questions qui ont trait à la vie scientifique et technique de notre pays. Il semble que notre appel ait été entendu, mais il reste à mettre au point ses modalités d'application. Devrons-nous attendre d'être consultés ? Devrons-nous prendre les devants et faire des propositions, devrons-nous sur certains points solliciter des voix délibératrices ? Il est bon d'y réfléchir dès maintenant.

Je vous invite, mes chers Confrères, à adresser par écrit à votre bureau toutes suggestions qui vous sembleront dignes d'être étudiées tant sur ce sujet particulier que sur d'autres qui vous viendront à l'esprit, et c'est ainsi que nous pourrons travailler efficacement.

CORRESPONDANCE

L'Académie reçoit les lettres de candidatures

— de M. **Pierre Dangeard**, à la place vacante, parmi les Membres non résidants, par la mort de M. *Émile Guyénot*;

— de M. **Jacques Yvon**, à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Gustave Ribaud*;

— de M. **Szolem Mandelbrojt**, à la place vacante, dans la Section de Géométrie, par la mort de M. *Jacques Hadamard*.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 17 juillet 1963 et enregistré sous le n° 14609, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

A la demande de l'auteur, les plis cachetés acceptés en les séances des 13 novembre 1916, 25 juin 1917, 31 mars 1919, 26 décembre 1922, 24 mai 1961 et enregistrés sous les n°s 8327, 8410, 8638, 9084, 14212 sont ouverts par M. le Président. Les documents qui en sont retirés seront soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Paul Wintrebert** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage : *Le développement du vivant par lui-même*.

M. **Jean Roche** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie, à la demande de M. le Professeur Marcel Florkin, de l'Université de Liège, les neuf volumes parus d'un Ouvrage intitulé : *Comprehensive Biochemistry*, dont il assume la rédaction avec le Professeur Elmer H. Stotz, de l'Université de Rochester (U. S. A.). Cet Ouvrage, en cours de publication [1] est un traité de Biochimie dont

[1] Elsevier Publishing Company, Amsterdam-New-York.

chaque chapitre est rédigé par un spécialiste du problème traité, en sorte que son niveau présente une remarquable homogénéité, le choix des auteurs étant fait par un Comité d'Éditions international de 14 membres, parmi lesquels M. LEDERER et moi-même représentons la Biochimie française.

Cet Ouvrage, présenté en langue anglaise, est sans équivalent. Sa publication répondait à une nécessité, en raison du développement rapide de la Biochimie, et il paraît appelé à rendre de grands services, car il permettra à ses lecteurs de se mettre au courant de l'ensemble des problèmes biochimiques. Les seuls volumes parus portent sur les aspects physico-chimiques et organiques de la Biochimie (volumes 1 à 4), et (volumes 5, 7, 10 et 11) sur la Chimie des composés biologiques. La publication de trois sections consacrées respectivement au mécanisme des réactions chimiques, au métabolisme et à la Biologie chimique sont actuellement en préparation.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'Énergie atomique. Rapport n° 2257 : *Contribution à l'étude des alumines poreuses ou très finement divisées*, par FRANÇOIS JUILLET (Thèse, Lyon); Rapport n° 2305 : *Étude des mécanismes de déformation par cyclage thermique de bicristaux de zinc*, par JACQUES MONDON (Thèse, Paris).

2° *Recueil d'identités : Identités mathématiques recueillies et classées* par CHARLES-HENRI CHAMARD.

3° The Hunt Botanical Library. Carnegie Institute of Technologie Pittsburgh Pennsylvania. *Adanson. The Bicentennial of Michel Adanson's « Famille des plantes »*, Part One.

4° *La houille d'or ou l'énergie solaire*, par MARCEL PERROT.

5° Comité national français pour les recherches antarctiques (CNFRA), n° 1. *Études de géologie au détroit de McMurdo (Antarctique)*, par ANDRÉ CAILLEUX.

6° Institut des Parcs nationaux du Congo et du Rwanda. *Exploration du Parc National de la Garamba*. Mission Henri de Saeger et divers. Fascicules 37, 40, 41 et 42. *Exploration du Parc National de l'Upemba*. Mission G. F. De Witte et divers, fascicule 67. *Exploration du Parc National Albert*. Deuxième série, fascicule 17.

7° U. S. Atomic Energy Commission. *Progress in Medical Radioisotope scanning*. Proceedings of a Symposium at the Medical division of the Oak Ridge Institute of nuclear studies, October 22-26, 1962.

8° Universidade de São Paulo. *Simpósio sôbre o Cerrado*.

A 16 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 40 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Calculs des prédicats pour les systèmes formels inconsistants.* Note (*) de M. **Newton C. A. da Costa**, présentée par M. René Garnier.

Il s'agit de la construction de calculs des prédicats qui peuvent servir de base pour les systèmes formels inconsistants.

1. A partir des calculs propositionnels $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \ldots, \mathcal{C}_n, \ldots, \mathcal{C}_\omega$ (¹), nous décrirons des calculs des prédicats (du premier ordre) correspondants, $\mathcal{C}_1^*, \mathcal{C}_2^*, \ldots, \mathcal{C}_n^*, \ldots, \mathcal{C}_\omega^*$, qui peuvent servir de base pour les systèmes formels inconsistants. Le calcul classique des prédicats sera ici nommé $\mathcal{C}_0^*$.

2. Nous définirons, d'abord $\mathcal{C}_1^*$, caractérisé par les postulats de $\mathcal{C}_1$ et encore les suivants :

(I) $$\frac{C \supset A(x)}{C \supset \forall x\, A(x)},$$

(II) $$\forall x\, A(x) \supset A(t),$$

(III) $$A(t) \supset \exists x\, A(x),$$

(IV) $$\frac{A(x) \supset C}{\exists x\, A(x) \supset C},$$

(V) $$\forall x\, (A(x))^0 \supset (\forall x\, A(x))^0$$

(VI) $$\forall x\, (A(x))^0 \supset (\exists x\, A(x))^0.$$

(VII) Si A et B sont des formules congrues (²), alors la formule

$$A \sim B$$

est un axiome.

Dans les postulats (I)-(IV) les variables x et t et les formules $A(x)$ et C sont soumises aux restrictions usuelles.

On a donc

Théorème 1. — *Toutes les règles de déduction du théorème 2 du livre de Kleene, déjà mentionné, sont valables en $\mathcal{C}_1^*$, avec les restrictions convenables pour la règle de réduction à l'absurde. Les schémas valables de la logique positive sont aussi valables en $\mathcal{C}_1^*$ et en rajoutant à ce calcul le principe de contradiction on obtient le calcul classique des prédicats.*

Démonstration. — Conséquence du mode de construction de $\mathcal{C}_1^*$ et des propriétés de $\mathcal{C}_1$.

Il est convenable d'observer que le lemme 10 et les théorèmes 13 et 15 du livre de Kleene sont aussi vrais en $\mathcal{C}_1^*$.

THÉORÈME 2. — *Si* A, B, C_A *et* C_B *sont des formules comme dans le théorème* 14 *du livre de Kleene, on a :* 1° *si l'occurrence mentionnée de* A *en* C_A *n'est pas soumise à une occurrence de* $\neg$, *alors* $A \sim B \vdash^{x_1 \ldots x_n} C_A \sim C_B$; 2° *si les composantes premières (du point de vue quantificationnel) des formules* A, B *et* C *sont* $A_1, A_2, \ldots, A_n$, *on a :* $A_1^0, A_2^0, \ldots, A_n^0, A \sim B \vdash^{x_1 \ldots x_n} C_A \sim C_B$.

THÉORÈME 3. — *Si les composantes premières (du point de vue quantificationnel) des formules* Γ, A *sont* $A_1, A_2, \ldots, A_n$, *alors la condition nécessaire et suffisante pour que* $\Gamma \vdash A$ *en* $\mathcal{C}_0^*$ *est que* $A_1^0, A_2^0, \ldots, A_n^0, \Gamma \vdash A$ *en* $\mathcal{C}_1^*$.

THÉORÈME 4. — *Le calcul* $\mathcal{C}_1^*$ *est indécidable.*

Démonstration. — Conséquence directe du théorème précédent et du théorème de Church qui affirme que $\mathcal{C}_0^*$ est indécidable.

THÉORÈME 5. — *Si* $\Gamma \vdash A$ *en* $\mathcal{C}_1^*$, *alors les k-transformées* (3) *de* A *peuvent être déduites en* $\mathcal{C}_1$, *à partir des k-transformées des formules* Γ.

COROLLAIRE 1. — *Si* $\vdash A$ *en* $\mathcal{C}_1^*$, *les k-transformées de* A *seront démontrables en* $\mathcal{C}_1$.

COROLLAIRE 2. — *Si la formule* A *contient seulement des lettres prédicatives avec zéro variables (c'est-à-dire, seulement des lettres propositionnelles) et* $\vdash A$ *en* $\mathcal{C}_1^*$, *alors* $\vdash A$ *en* $\mathcal{C}_1$.

L'importance du corollaire 2 est due à la circonstance qu'il met en évidence le fait que les schémas propositionnels qui ne sont pas valables en $\mathcal{C}_1$ continuent à ne pas l'être en $\mathcal{C}_1^*$. Par exemple, ne sont pas valables en $\mathcal{C}_1^*$ les schémas $\neg(A \,\&\, \neg A)$, $\neg A \supset (A \supset B)$ et $(A \sim \neg A) \supset B$. Le corollaire 1 fait voir que si une formule du calcul $\mathcal{C}_1^*$ est obtenue par substitution à partir d'un schéma propositionnel qui n'est pas valable en $\mathcal{C}_1$, alors une telle formule n'est pas valable non plus en $\mathcal{C}_1^*$. Ainsi, le schéma $\neg(A(x) \,\&\, \neg A(x))$ n'est pas valable en $\mathcal{C}_1^*$.

THÉORÈME 6. — *Ne sont pas valables en* $\mathcal{C}_1^*$ *les schémas*

$$\neg \exists x \neg A(x) \sim \forall x A(x), \qquad \neg \forall x \neg A(x) \sim \exists x A(x),$$
$$\neg \exists x A(x) \sim \forall x \neg A(x), \qquad \exists x \neg A(x) \sim \neg \forall x A(x).$$

Démonstration. — Il suffit de considérer les 2-transformées des formules du type ci-dessus et d'appliquer le corollaire 1 du théorème 5.

3. En correspondance avec les calculs $\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_3, \ldots, \mathcal{C}_n, \ldots, \mathcal{C}_\omega$ nous décrirons maintenant les calculs quantificationnels $\mathcal{C}_2^*, \mathcal{C}_3^*, \ldots, \mathcal{C}_n^*, \ldots, \mathcal{C}_\omega^*$. Pour le calcul $\mathcal{C}_n^*$, $2 \leq n < \omega$, il suffit de rajouter aux postulats du calcul $\mathcal{C}_n$ correspondant les postulats (I)-(IV) et (VII) ci-dessus et encore les suivants :

(V_n) $$\forall x (A(x))^{(n)} \supset (\forall x A(x))^{(n)},$$

(VI_n) $$\forall x (A(x))^{(n)} \supset (\exists x A(x))^{(n)}.$$

Le calcul $\mathcal{C}_\omega^*$ est obtenu à partir de $\mathcal{C}_\omega$ en rajoutant les postulats (I)-(IV) et (VII).

THÉORÈME 7. — *Si les composantes premières (du point de vue quantificationnel) des formules* Γ, F *sont* $A_1, A_2, \ldots, A_m$, *alors si* $\Gamma \vdash$ F *en* $\mathcal{C}_0^*$, $A_1^{(n)}, A_2^{(n)}, \ldots, A_m^{(n)}$, $\Gamma \vdash A$ en $\mathcal{C}_n^*$, $1 \leq n < \omega$, *et réciproquement.*

THÉORÈME 8. — *Les calculs* $\mathcal{C}_n^*$, $0 \leq n < \omega$, *sont indécidables.*

THÉORÈME 9. — *Si* $\Gamma \vdash A$ *en* $\mathcal{C}_n^*$, $0 \leq n \leq \omega$, *alors les k-transformées des formules* A *peuvent être déduites, en* $\mathcal{C}_n$, *à partir des k-transformées des formules de* Γ.

THÉORÈME 10. — *Si la formule* A *appartient à* $\mathcal{C}_n$, $0 \leq n \leq \omega$, *et* $\vdash A$ *en* $\mathcal{C}_n^*$, *alors* $\vdash A$ *en* $\mathcal{C}_n$.

THÉORÈME 11. — *Chacun des calculs de la hiérarchie* $\mathcal{C}_0^*, \mathcal{C}_1^*, \ldots, \mathcal{C}_n^*, \ldots, \mathcal{C}_\omega^*$ *est strictement plus fort que ceux qui le suivent.*

THÉORÈME 12. — *Tous les calculs* $\mathcal{C}_n^*$, $0 \leq n < \omega$, *sont finiment trivialisables. Par contre,* $\mathcal{C}_\omega^*$ *et la logique quantificationnelle positive ne sont pas finiment trivialisables.*

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Cette Note est la suite d'une précédente, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3790. Les notations, conventions, etc., sont celles de la Note mentionnée et du livre de S. C. KLEENE. *Introduction to metamathematics*, 1952, avec adaptations évidentes.

(2) KLEENE, p. 153.

(3) KLEENE, p. 178.

(*Instituto de Matematica da Universidade do Parana, Curitiba, Brésil.*)

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur certains complétés des ensembles ordonnés munis d'opérations : rectifications à mes Notes précédentes.* Note (*) de M. **Lambros Dokas**, présentée par M. Paul Montel.

Dans mes Notes précédentes [(1), (2)], j'ai donné les définitions de certains complétés des ensembles partiellement ordonnés E (complétés de Dedekind, de Kurepa et de Krasner). M. G. Bruns (3) a indiqué que la construction de deux premiers complétés telle qu'elle a été donnée dans la Note (1), n'était pas correcte dans le cas général (4). Toutefois, par une modification peu importante, on peut rendre toutes ces constructions correctes, et ceci dans le cas le plus général. Voici cette modification.

1. *Complété de Dedekind.* — En conservant la même définition de coupure que dans la Note citée (1), soient C (E) l'ensemble des coupures $c = (X_1, X_2)$ de E, C_i (E) l'ensemble de leurs classes inférieures X_1, C_s (E) celui de leurs classes supérieures X_2, $E' = E \cup C_i(E) \cup C_s(E)$. Considérons la relation d'équivalence suivante $\sim$ dans E'.

a. Si $c = (X_1, X_2) \in C(E)$, on posera $X_1 \sim X_2$ si, et seulement si c n'est pas un saut, c'est-à-dire si ou bien X_1 n'a pas de plus grand élément, ou bien X_2 n'a pas de plus petit.

b. Si $e \in E$ et si $c = (X_1, X_2) \in C(E)$, on posera $e \sim X_1$, si, et seulement si e est le plus grand élément de X_1 et l'on posera $e \sim X_2$ si, et seulement si e est le plus petit élément de X_2.

c. $\sim$ est la relation d'équivalence la plus fine satisfaisant aux conditions *a* et *b*.

Une coupure $c = (X_1, X_2)$ est dite une *lacune* si X_1 n'a pas de plus grand élément et X_2 n'a pas de plus petit (5). En vertu de *a*, on a $X_1 \sim X_2$. Supposons qu'il existe un autre élément e' de E' tel que $X_1 \sim e'$ ou $X_2 \sim e'$. Alors il existe une suite $e'_1, e'_2, \ldots, e'_n = e'$ d'éléments de E' distincts de X_1 et de X_2 telle que pour $i = 1$ ou $i = 2$, on ait des équivalences $X_i \sim e'_1$, $e'_1 \sim e'_2$, $\ldots$, $e'_{n-1} \sim e'_n = e'$, chacune de ces équivalences étant la conséquence de *a* ou de *b*. Or, puisque X_i n'a pas d'élément limite (6), l'équivalence $X_i \sim e'_1$, ne peut pas provenir de *b* et la seule équivalence que donne *a* est $X_1 \sim X_2$ (ou $X_2 \sim X_1$); donc e' ne peut pas être distinct à la fois de X_1 et de X_2. Ainsi, si $c = (X_1, X_2)$ est une lacune, $\{X_1, X_2\}$ est une classe d'équivalence de $\sim$, qui sera identifiée avec c.

Si $c = (X_1, X_2) \in C(E)$ n'est pas une lacune, au moins une des classes X_i $(i = 1, 2)$ a un élément limite e_i et, en vertu de *b*, on a $X_i \sim e_i$. Si l'autre classe n'a pas d'élément limite (c'est-à-dire c n'est pas un saut), on a $X_1 \sim X_2$ en vertu de *a*, d'où $X_1 \sim X \sim e_i$. Si c est un saut, on a $X_1 \sim e_1$ et $X_2 \sim e_2$.

Ainsi, toute classe (mod $\sim$), qui n'est pas identifiée avec une lacune, contient au moins un $e \in E$. Supposons qu'il existe deux éléments e, e^* de E tels que $e \sim e^*$. Alors, il existe des éléments $e'_0 = e, e'_1, e'_2, \ldots, e'_q = e^*$

de E′ tels que, pour tout $i = 1, \ldots, q$, $e'_{i-1} \sim e'_i$ en vertu d'une des règles *a* ou *b*. On peut supposer, par ailleurs, que tous les e'_i sont distincts. Mais puisque $e'_0 = e \in E$, l'équivalence $\sim$ doit être conséquence de la règle *b* et e_1 doit être une classe X_i $(i = 1, 2)$ d'une coupure $c = (X_1, X_2)$ dont $e = e'_0$ est l'élément limite. Mais alors, si $e'_2 \neq e$, l'équivalence $X_i \sim e'_2$ ne peut pas résulter de *b* et doit résulter de *a*, ce qui entraîne que e'_2 est l'autre classe de la coupure *c*, laquelle ne doit pas être un saut. Donc e'_2 est une classe de coupure *c*, qui n'a pas d'élément limite et $e'_2 \sim e'_3$ doit être conséquence de *a*, ce qui entraîne, contre l'hypothèse, $e'_3 = X_i = e'_1$. Ainsi, chaque classe non identifiée avec une lacune possède un et un seul représentant $e \in E$ et sera identifiée avec lui. De cette manière, si L (E) est l'ensemble des lacunes de E, le complété $\tilde{E} = E/\sim$ de Dedekind de E s'identifie avec $E \cup L(E)$, où $E \cap L(E) = \emptyset$.

On ordonnera, comme suit, cet ensemble $\tilde{E} = E \cup L(E)$. On mettra sur E et sur L (E) leurs ordres naturels [7] et si $e \in E$ et $c = (X_1, X_2) \in L(E)$ on posera $e < c$ si $e \in X_1$ et $c < e$ si $e \in X_2$. Pour vérifier que c'est bien une relation d'ordre, il suffit de montrer que $e'_1 < e'_2$ et $e'_2 < e'_3$ entraînent $e'_1 < e'_3$ quand un et un seul de ces éléments appartient à E ou à L (E). Considérons toutes les combinaisons possibles :

α. e'_1, $e'_2 \in E$, $e'_3 \in L(E)$; l'hypothèse est $e'_1 < e'_2$ et, si $e'_3 = (X_1, X_2)$, $e'_2 \in X_1$; mais alors $e'_1 \in X_1$ et $e'_1 < e'_3$;

β. e'_1, $e'_3 \in E$, $e'_2 \in L(E)$; l'hypothèse est, si $e'_2 = (X_1, X_2)$, $e'_1 \in X_1$ et $e'_3 \in X_2$, d'où $e'_1 < e'_3$;

γ. $e'_1 \in L(E)$, e'_2, $e_3 \in E$; l'hypothèse est, si $e'_1 = (X_1, X_2)$, $e'_2 \in X_2$ et $e'_2 < e'_3$, d'où $e'_3 \in X_2$;

δ. $e'_1 \in E$, e'_2, $e'_3 \in L(E)$; l'hypothèse est, si $e'_2 = (X_1, X_2)$ et $e'_3 = (Y_1, Y_2)$, $e'_1 \in X_1$ et $X_1 \subset Y_1$ d'où $e'_1 \in Y_1$ et $e'_1 < e'_3$;

ε. $e'_2 \in E$, e'_1, $e'_3 \in L(E)$; l'hypothèse est, si $e'_1 = (X_1, X_2)$ et $e'_3 = (Y_1, Y_2)$, $e'_2 \in X_2$ et $e'_2 \in Y_1$. Donc $X_2 \cap Y_1 \notin \emptyset$, donc $X_1 \subset Y_1$ [8] et $e'_1 < e'_3$;

ζ. $e'_3 \in E$, e'_1, $e'_2 \in L(E)$; l'hypothèse, si $e'_1 = (X_1, X_2)$ et $e'_2 = (Y_1, Y_2)$, est que $X_2 \supset Y_2$ et $e'_2 \in Y_2$, d'où $e'_3 \in X_2$ et $e'_1 < e'_3$.

Avec cette définition, tout ce qui a été énoncé dans la Note au sujet de $\tilde{E} = E'/\sim$ est valable, sauf la définition de l'élément limite d'une classe d'une coupure [lignes 10-12 de la page 2505 de la Note [1]], qui est à remplacer par celle de la note [6] de la présente Note, et le contenu des lignes 14 (à partir de « On dit... »)-21 de la même page, qui est incorrect ou inutile.

2. *Complété de Kurepa.* — On part du même ensemble E′, mais on y considère la relation d'équivalence plus fine $\sim_{Ku}$ qui est l'équivalence la plus fine pour laquelle est satisfaite la condition *b* précédente. Si $e' \in C_i(E) \cup C_s(E)$, mais n'a pas d'élément limite il n'y a aucun $e'^* \neq e'$ qui soit $\sim_{Ku} e'$ et $\{e'\}$ constitue une classe mod $\sim_{Ku}$. Et si $e \in E$, la classe

de $e \pmod{\sim_{\mathrm{Ku}}}$ est constituée de e et de tous les $e' \in \mathrm{C}_i(\mathrm{E}) \cup \mathrm{C}_s(\mathrm{E})$ qui ont e comme leur élément limite.

On définira l'ordre de $\tilde{\mathrm{E}}_{\mathrm{Ku}} = \mathrm{E}'/\sim_{\mathrm{Ku}}$ en définissant, d'abord, celui de E' et en montrant qu'il est compatible avec $\sim_{\mathrm{Ku}}$. On mettra sur E, sur $\mathrm{C}_i(\mathrm{E})$ et sur $\mathrm{C}_s(\mathrm{E})$ leurs ordres naturels (resp. celui de E, l'inclusion $\mathrm{X} \subset \mathrm{Y}$ et l'anti-inclusion $\mathrm{X} \supset \mathrm{Y}$). Si $e \in \mathrm{E}$ et si $c = (\mathrm{X}_1, \mathrm{X}_2)$ est une coupure, on posera $e < \mathrm{X}_1 < \mathrm{X}_2$ si $e \in \mathrm{X}_1$, et l'on posera $\mathrm{X}_1 < \mathrm{X}_2 < e$ si $e \in \mathrm{X}_2$. Si $c = (\mathrm{X}_1, \mathrm{X}_2)$ et $c^* = (\mathrm{X}_1^*, \mathrm{X}_2^*)$ sont deux coupures, on pose $\mathrm{X}_2 < \mathrm{X}_1^*$ si $\mathrm{X}_2 \cap \mathrm{X}_1^* \neq \emptyset$ ([8]) et $\mathrm{X}_1^* < \mathrm{X}_2$ si $\mathrm{X}_1^* \subseteq \mathrm{X}_1$. On vérifie aisément que c'est une relation d'ordre et que $\sim_{\mathrm{Ku}}$ est compatible avec cet ordre [c'est-à-dire que les classes mod $\sim_{\mathrm{Ku}}$ sont des ensembles convexes par rapport à l'ordre ainsi défini ([9])]. Par suite, l'ordre précédent induit un ordre dans $\mathrm{E}'/\sim_{\mathrm{Ku}}$, et les applications canoniques de E, de $\mathrm{C}_i(\mathrm{E})$ et de $\mathrm{C}_s(\mathrm{E})$ dans $\mathrm{E}'/\sim_{\mathrm{Ku}}$, qui sont des injections (ces applications sont biunivoques), préservent l'ordre ainsi défini. $\mathrm{E}_{\mathrm{Ku}} = \mathrm{E}'/\sim_{\mathrm{Ku}}$, organisé par cet ordre, sera dit le *complété de Kurepa* de E. Si $c = (\mathrm{X}_1, \mathrm{X}_2)$ est une coupure, qui n'est pas un saut, et si X_1 (resp. X_2) est $\sim_{\mathrm{Ku}} e$, où $e \in \mathrm{E}$ (autrement dit, e est son élément limite), X_2 (resp. X_1) sera noté e^+ (resp. e^-). Les définitions qu'on vient de donner corrigent, en particulier, ce qu'il y a d'inexact dans les lignes 14-26 de la page 2506 de la Note ([1]). La fin de cette Note, à partir des mots « Enfin, si l est une lacune... », est exacte.

3. En ce qui concerne le *complété de Krasner*, sa définition donnée dans la Note citée ([2]) est correcte, mais la définition de sa valeur dedékindienne ou kurépienne doit être changée dans le cas des classes des suites, qui ont un dernier élément (qui est par définition le même pour toutes les suites de la classe considérée). On doit prendre comme la valeur en question l'élément du complété de Dedekind ou de Kurepa auquel appartient ce dernier élément et ne maintenir les définitions de la Note que pour les $\mathfrak{A} \in \tilde{\mathrm{E}}_{\mathrm{Ku}}$ qui sont des classes d'équivalence $\equiv$ des suites sans dernier élément. D'autre part, les épreuves de cette Note n'ayant pas été corrigées par l'auteur lui-même, la Note contient des erreurs d'impression à répétition multiple, qui rendent le texte incompréhensible. Les erreurs sont les suivantes : $\mathfrak{A}_a = (\mathrm{A}_a, <)$, $\mathfrak{B} = (\mathrm{B}, <)$, $\mathfrak{A} = (\mathrm{A}, <)$ doivent être remplacés respectivement par $\mathfrak{A}_a = (\mathrm{A}_a, \prec)$, $\mathfrak{B} = (\mathrm{B}, \prec)$ et $\mathfrak{A} = (\mathrm{A}, \prec)$ dans les lignes 6, 14, 15, 18, 28 de la page 3937 et dans les lignes 24, 31 de la page 3938, $\geq$ et $\leq$ doit être remplacé par $\succeq$ et $\preceq$ dans les lignes 9, 15, 16 et 20 de la page 3937. Dans la ligne 30 de la page 3937, « $> = >$ ou $> = <$ » doit être remplacé par « $\succ = >$ ou $\succ = <$ ». Dans les lignes 2, 4, 5 et 6 de la page 3938, $<_1$ et $<_2$ doivent être remplacés par $\prec_1$ et $\prec_2$ et, dans la ligne 24 de la même page, « au sens de $<$ » doit être remplacé par « au sens de $\prec$ ». Dans la ligne 7 de la page 3937 « tel » doit être remplacé par « tels » et, dans la ligne 9 de la même page, il faut ajouter « $\prec$ » entre « $\}$ » et « ou bien » et remplacer « introduit » par « induit ». Il faut supprimer,

dans la ligne 10 de la page 3937 le mot « de » devant « l'ordre opposé ». Il faut remplacer, dans la ligne 34 de la page 3938 « ont » par « soit » et mettre en italique les mots « voisinage » et « spécial » dans les lignes 29 et 32 de la même page.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2504.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3937.

(3) *Math. Rev.*, 26, 1963, p. 942.

(4) Elle est, toutefois, correcte telle quelle dans les ensembles partiellement ordonnés satisfaisant à la condition indiquée par M. Bruns : pour tout $e \in E$, x est inférieur à tout $y > e$ si, et seulement si $x \leqq e$, et la condition analogue qu'on obtient en renversant le sens des inégalités.

(5) La remarque de M. Bruns revient à dire, ce qui est exact, que les coupures définies dans (1) $\inf \{e\}$ et $\sup \{e\}$ peuvent, pour certains $e \in E$, être des lacunes.

(6) Si X est la classe inférieure (resp. supérieure) d'une coupure, $e \in X$ en est dit l'élément limite s'il en est le plus grand (resp. le plus petit) élément.

(7) L'ordre naturel de E est celui qui est donné. L'ordre naturel de L (E) est le suivant : on a $c = (X_1, X_2) < c^* = (X_1^*, X_2^*)$ $[c, c^* \in L(E)]$ si, et seulement si $X_2 \supset X_2^*$ (ou, ce qui est équivalent, $X_1 \subset X_1^*$).

(8) En effet, si $X_2 \cap Y_1 \neq 0$ et si $e' \in X_2 \cap Y_1$ on a, puisque tout élément de X_1 est inférieur à tout élément de X_2, que $x_1 \in X_1$ implique $x_1 < e_2$; et puisque $e_2 \in Y_1$, on a $x_1 \in Y_1$, d'où $X_1 \subset Y_1$ (car $e' \in Y_1$, mais $\notin X_1$).

(9) Autrement dit, si $a \sim b$ et $a < b$, tout c tel que $a \leqq c < b$ est $\sim a$.

(*Université de Clermont-Ferrand, Faculté des Sciences,*
34, *avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ALGÈBRE. — *Théorie générale de la disjonction.*
Note (*) de M. **Pierre Robert**, transmise par M. Louis Antoine.

On étudie une notion de disjonction entre plusieurs parties d'un ensemble, muni d'une certaine structure algébrique (φ-espace). Cela généralise la théorie classique de la disjonction linéaire ou algébrique entre deux parties. Les démonstrations détaillées paraîtront ultérieurement.

On appelle φ-espace [1] un ensemble muni de la structure définie par la donnée d'une application φ de $\mathfrak{P}$ (E) dans lui-même vérifiant : 1° $X \subset \varphi(X)$ pour tout $X \subset E$; 2° $\varphi(\varphi(X)) = \varphi(X)$ pour tout $X \subset E$; 3° pour tout $X \subset E$, $\varphi(X)$ est la réunion des $\varphi(Y)$, où Y parcourt l'ensemble des parties finies de X; 4° si $y \notin \varphi(X)$ et $y \in \varphi(X \cup \{x\})$, on a $x \in \varphi(X \cup \{y\})$.

E est dit φ-espace DISCRET si φ est l'application identique de $\mathfrak{P}$ (E) et φ-espace GROSSIER si $\varphi(X) = E$ pour tout $X \subset E$. φ est toujours croissante et ne l'est strictement que dans les φ-espaces discrets. Soit $A \subset E$:

$\varphi_A : X \subset E \to \varphi_A(X) = \varphi(X \cup A)$ fait de E un φ_A-espace, et :

${}_A\varphi : X \subset E \to {}_A\varphi(X) = \varphi(X) \cap A$ fait de A un ${}_A\varphi$-espace; A est alors dit φ-espace INDUIT et ${}_A\varphi$ est dite INDUITE PAR φ. Cependant on n'appelle SOUS-φ-ESPACE de E que les parties A de E fermées pour φ ($\varphi(A) = A$).

L'ensemble T des sous-φ-espaces de E est un TREILLIS GÉOMÉTRIQUE [2] pour les lois $A \cap B$ et $\varphi(A \cup B)$, la relation d'ordre associée étant l'inclusion. Inversement, soit T′ un treillis géométrique, l'ensemble E′ des points de T′ est un φ-espace, où $\varphi(X)$ est l'union (au sens du treillis) des points de X. Mais il existe une grande diversité de φ-espaces E dont le treillis des sous-φ-espaces est isomorphe à T′.

On dit que X est un *système de φ-générateurs* de A (ou φ-engendre A) si $A = \varphi(X)$; on dit que X est une *partie φ-libre* (ou est φ-libre) si X est un système de φ-générateurs *minimal* de $\varphi(X)$; une *φ-base* de A est une partie φ-libre de A qui engendre A. On démontre que : l'ensemble des parties φ-libres de E est de CARACTÈRE FINI [3]; puis que : si Y engendre A et si X est une partie φ-libre de Y, il existe une φ-base B de A telle que $X \subset B \subset Y$. D'où les théorèmes de la base incomplète et d'échange.

Soit A un sous-φ-espace de E et B une φ-base de A. *Toute* φ-base de A a MÊME CARDINAL que B. Card B est dit la φ-DIMENSION de A et on la note : $\dim_\varphi A$. De plus, si Y φ-engendre A, $\text{Card } Y \geq \dim_\varphi A$; et si Y est une partie φ-libre de A, $\text{Card } Y \leq \dim_\varphi A$. Inversement, si Y φ-engendre A ou est une partie φ-libre de A, et si $\text{Card } Y = \dim_\varphi A$ est FINI, Y est une φ-base de A (ce qui n'est pas vrai en général si $\dim_\varphi A$ est infinie).

E étant muni des structures de φ-espace et de ψ-espace, on dit que ψ est PLUS FINE que φ ($\psi \subset \varphi$) si pour tout $X \subset E$, $\psi(X) \subset \varphi(X)$. La structure la plus fine est celle de φ-espace discret et la moins fine celle de φ-espace grossier. Si $\psi \subset \varphi$, toute partie φ-libre est ψ-libre. Pour

tout $A \subset E$, φ est plus fine que φ_A et $\varphi_A = \varphi_{\varphi(A)}$; soit $A \subset E$ et $B \subset E$: $\varphi_A \subset \varphi_B$ (resp. $\varphi_A = \varphi_B$) si et seulement si $\varphi(A) \subset \varphi(B)$ [resp. $\varphi(A) = \varphi B)$].

$(X_i)_{\in I}$ et $(Y_i)_{\in I}$ étant des familles de parties de E, (Y_i) est dite INCLUSE dans (X_i) $[(Y_i) \subset (X_i)]$ si pour tout i, $Y_i \subset X_i$. Pour tout $J \subset I$, on note X_J la réunion des X_i où i décrit J.

DÉFINITION. — Une famille $(X_i)_{\in I}$ de parties d'un φ-espace E est dite *φ-disjointe* si toute famille (Y_i) incluse dans (X_i), où les Y_i sont *φ-libres* vérifie la condition : (D) Y_I est φ-libre et les Y_i sont disjoints deux à deux.

On démontre que : si $(X_i)_{\in I}$ est φ-disjointe, toute famille *incluse* dans (X_i) l'est aussi, et pour *tout* $J \subset I$ $(X_i)_{\in J}$ également. La φ-disjonction est une propriété de *caractère fini* : $(X_i)_{\in I}$ est φ-disjointe si et seulement si pour toute partie FINIE J de I $(X_i)_{\in J}$ l'est.

THÉORÈME 1. — $(Y_i)_{i\in I}$ *étant une famille de parties d'un φ-espace* E, *les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(D) Y_I *est φ-libre et les* Y_i *sont disjoints deux à deux;*

(D 1) *Pour tout* i, Y_i *est* $\varphi_{(Y'i)}$*-libre où* $Y'i = Y_{(iI)}$ *et* $iI = I - \{i\}$;

(D 2) *Il existe un bon ordre sur* I *tel que pour tout* i, Y_i *est* $\varphi_{(Y''i)}$*-libre où* $Y''i = Y_{(Ii)}$ *et* $Ii =]\leftarrow, i[$ *est le segment d'extrémité* i*;*

(D 3) *Pour tout bon ordre sur* I, *pour tout* i, Y_i *est* $\varphi_{(Y''i)}$*-libre.*

Y' et Y'' étant deux parties de E, on démontre l'équivalence des propriétés : (D) $Y' \cup Y''$ est φ-libre et $Y' \cap Y'' = \emptyset$; (D 3) Y' est $\varphi_{Y''}$-libre et Y'' est φ-libre. Puis (D) entraîne (D 1) : si (Y_i) vérifie (D), pour tout i, Y_i et $Y'i$ vérifient (D), donc (D 3) : Y_i est $\varphi_{(Y'i)}$-libre. (D 1) entraîne (D 3), car pour tout bon ordre sur I, pour tout i, $Ii \subset iI$, donc $Y''i \subset Y'i$, et Y_i étant $\varphi_{(Y'i)}$-libre est *a fortiori* $\varphi_{(Y''i)}$-libre. Enfin, on démontre que (D 2) entraîne (D) par récurrence sur Card I quand I est fini, et en utilisant le caractère fini de (D) quand I est infini.

Si $(X_i)_{\in I}$ est φ-disjointe, toute famille (X'_i) incluse dans (X_i) où les X'_i sont φ-libres vérifie (D), donc aussi (D 1), (D 2), (D 3); en particulier, si pour tout i, X'_i est une φ-base de $\varphi(X_i)$ incluse dans X_i. On a la réciproque :

THÉORÈME 2. — *Pour qu'une famille* $(X_i)_{\in I}$ *de parties d'un φ-espace* E *soit* φ-DISJOINTE, *il faut et il suffit que pour tout* i, *il existe* UNE φ-BASE Y_i *de* $\varphi(X_i)$ *telle que* $(Y_i)_{\in I}$ *vérifie l'une des conditions équivalentes* (D), (D 1), (D 2) *ou* (D 3). *Dans ce cas, toute famille* (X'_i) *incluse dans* (X_i) *où les* X'_i *sont φ-libres possède ces propriétés.*

Soit, en effet, (X'_i) incluse dans (X_i), les X'_i étant φ-libres. Pour tout i il existe une φ-base Z_i de $\varphi(X_i)$ contenant X'_i. On démontre que (Z_i) vérifie (D1) donc (D), d'où (X'_i) aussi.

En particulier, si pour tout i sauf peut-être un, $X_i \subset \varphi(\emptyset)$, (X_i) est φ-disjointe (φ-disjonction TRIVIALE). On dit que (X_i) est strictement φ-disjointe si en plus $X_i \not\subset \varphi(\emptyset)$ pour tout i.

COROLLAIRE 1. — *Pour qu'une famille* $(X_i)_{\in I}$ *soit φ-disjointe, il faut et il suffit que l'une des conditions* équivalentes *suivantes soit réalisée :*

(D′) $(\varphi(X_i))_{i\in I}$ *est* φ-*disjointe;*

(D′ 1) *Pour tout i, sauf peut-être* UN, *il existe une* φ-*base de* $\varphi(X_i)$ *qui est* $\varphi_{(X'i)}$-*libre;*

(D′ 2) *Il existe un bon ordre sur* I *tel que pour tout i, il existe une* φ-*base de* $\varphi(X_i)$ *qui est* $\varphi_{(X''i)}$-*libre.*

En outre, pour tout i, toute partie φ-*libre de* X_i *est* $\varphi_{(X'i)}$-*libre et* a fortiori (*pour un bon ordre quelconque sur* I) $\varphi_{(X''i)}$-*libre.*

On obtient toutes les familles φ-disjointes de la manière suivante : Y étant une partie φ-libre de E, toute PARTITION de Y : (Y_i) est strictement φ-disjointe, et toute famille incluse dans $(\varphi(Y_i))$ est φ-disjointe. En particulier, si $X_i = \{x_i\}$ pour tout i, (X_i) est φ-disjointe si et seulement si (x_i) est φ-libre. (D 1) donne alors une caractérisation (classique en théorie des corps) pour qu'une partie de E soit φ-libre [4].

COROLLAIRE 2 (ASSOCIATIVITÉ DE LA φ-DISJONCTION). — $(J_l)_{l\in L}$ *étant une* PARTITION *de* I, $(X_i)_{i\in I}$ *est* φ-*disjointe si et seulement si : pour tout l* $(X_i)_{i\in J_l}$ *est* φ-*disjointe et* $(X_{J_l})_{l\in L}$ *l'est aussi.*

COROLLAIRE 3. — *Soit* $(X_i)_{i\in I}$ *une famille de parties d'un* φ-*espace* E *et un bon ordre sur* I. *Si pour tout i,* Y_i *est une* $\varphi_{(X''i)}$-*base de* $\varphi_{(X''i)}(X_i)$, Y_I *est une* φ-*base de* $\varphi(X_I)$ *et les* Y_i *sont mutuellement disjoints. De plus on a*

$$\dim_\varphi \varphi(X_I) = \sum_{i\in I} \dim_{\varphi_{(X''i)}} (\varphi_{(X''i)}(X_i)).$$

On démontre également le :

THÉORÈME 3. — *Soit* $(X_i)_{i\in I}$ *une famille de parties d'un* φ-*espace* E, *on a l'inégalité*

$$\dim_\varphi \varphi(X_I) \leq \sum_{i\in I} \dim_\varphi \varphi(X_i) \quad [5]. \tag{I}$$

Si (X_i) *est* φ-*disjointe, on a l'égalité.* RÉCIPROQUEMENT, *si* $\dim_\varphi \varphi(X_i)$ *est* FINI *pour* TOUT *i et s'il existe un recouvrement* $(J_l)_{l\in L}$ *de* I *par des parties* FINIES J_l *tel que* TOUTE *partie finie de* I *soit incluse dans un* J_l *au moins et que pour tout l on ait*

$$\dim_\varphi \varphi(X_{J_l}) = \sum_{i\in J_l} \dim_\varphi \varphi(X_i),$$

alors (X_i) *est* φ-*disjointe. Si l'une des conditions de finitudes exigées n'est pas vérifiée,* (X_i) *n'est pas en général* φ-*disjointe.*

COROLLAIRE. — *Soit* $(X_i)_{i\in I}$ *une famille* FINIE *de parties d'un* φ-*espace* E *telle que pour tout i* $\dim_\varphi \varphi(X_i)$ *soit* FINIE, *il y a équivalence entre les propriétés : a.* (X_i) *est* φ-*disjointe; b.* $\dim_\varphi \varphi(X_I) = \sum_{i\in I} \dim_\varphi \varphi(X_i)$.

THÉORÈME 4. — *Soit* $(X_i)_{i\in I}$ *une famille de parties d'un* φ-*espace* E.

a. Pour tout i,

$$\dim_\varphi \varphi(X_i) \geq \dim_{\varphi_{(X'i)}} (\varphi_{(X'i)}(X_i)). \tag{II}$$

Si (X_i) *est* φ*-disjointe, on a l'égalité dans* (II) *pour tout* i. Réciproquement, *si pour tout* i, *sauf peut-être un* $\dim_{\varphi} \varphi(X_i)$ *est* finie *et l'égalité est vérifiée dans* (II), (X_i) *est* φ*-disjointe.*

b. Pour tout bon ordre sur I, *pour tout* i, *on a*

$$(\text{III}) \qquad \dim_{\varphi} \varphi(X_i) \geqq \dim_{\varphi_{X''i}} (\varphi_{X''i}(X_i)).$$

Si (X_i) *est* φ*-disjointe, on a l'égalité dans* (III) *pour tout* i. Réciproquement, *s'il existe* un *bon ordre sur* I *tel que :* 1° *pour tout* i, *sauf peut-être le plus petit* $\dim_{\varphi} \varphi(X_i)$ *est* finie; 2° *pour tout* i *on a l'égalité dans* (III), *alors* (X_i) *est* φ*-disjointe.*

Les réciproques sont fausses dès qu'on enlève (même partiellement) les conditions de finitude demandées.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) N. Bourbaki, *Algèbre*, chap. V, § 5, exerc. 14, p. 107 et 108; O. Zariski et P. Samuel, *Commutative Algebra*, chap. I, § 21, p. 49 à 54.

([2]) M.-L. Dubreil-Jacotin, L. Lesieur et R. Croizot, *Théorie des treillis, des structures algébriques ordonnées et des treillis géométriques*, Gauthier-Villars, Paris.

([3]) N. Bourbaki, *Théorie des ensembles*, chap. III, § 4, n° 5, p. 70.

([4]) N. Bourbaki, *Algèbre*, chap. V, § 5, n° 2, prop. 5, p. 97.

([5]) N. Bourbaki, *Théorie des ensembles*, chap. III, § 3, n° 3, p. 58.

(Faculté des Sciences de l'Université de Rennes.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur des équations différentielles du quatrième ordre dont l'intégrale générale est à points critiques fixes.* Note (*) de M. **Florent Bureau**, présentée par M. Paul Montel.

1. Le théorème général indiqué dans une Note précédente, permet la recherche des équations stables du quatrième ordre de la forme

$$(1)\qquad \begin{cases} y^{iv} = a y \dddot{y} + b \dot{y} \ddot{y} + c y^2 \ddot{y} + d y \dot{y}^2 + e y^3 \dot{y} + f y^5 + \mathrm{F}(x, y), \\ \mathrm{F}(x, y) = a_0 \dddot{y} + (c_1 y + c_0) \ddot{y} + d_0 \dot{y}^2 + (e_2 y^2 + e_1 y + e_0) \dot{y} \\ \qquad + f_4 y^4 + f_3 y^3 + f_2 y^2 + f_1 y + f_0, \end{cases}$$

où les a, b, c, d, e, f, avec ou sans indice, sont des fonctions analytiques de x dans un certain domaine.

Supposons qu'au voisinage d'un point $x = x_0$, on ait $y(x) = s(x)/(x - x_0)^r$, $r > 0$, $s(x_0) \neq 0$ et $s(x)$, fonction analytique de x au voisinage de $x = x_0$. On voit facilement que $r \leq 4$; $y(x)$ possède au plus quatre séries de pôles simples mobiles et s vérifie la condition

$$f s^4 - e s^3 + (2c + d) s^2 - 2(3a + b) s - 24 = 0.$$

Pour $a = b = c = d = e = f = 0$, on a $r = 2$ et s vérifie la condition

$$f_3 s^2 + 2(3c_1 + 2d_0) s - 120 = 0.$$

Considérons plus particulièrement les cas $r = 2$ et $r = 1$. Désignons par θ les racines de l'équation déterminante correspondante et représentons par K, avec ou sans indice, une constante arbitraire.

2. *Classe I* : $r = 2$; il y a une seule série de pôles doubles mobiles. Les équations stables de cette classe sont de la forme

$$y^{iv} = c(y\ddot{y} + \dot{y}^2) + \mathrm{F}(x, y),$$
$$\mathrm{F}(x, y) = a_0 \dddot{y} + c_0 \ddot{y} + e_0 \dot{y} + f_2 y^2 + f_1 y + f_0;$$

on a $cs = 12$, $\theta = 3, 4, 5$. Les équations stables de cette classe peuvent être ramenées à la forme canonique

$$(2)\qquad y^{iv} = 12(y\ddot{y} + \dot{y}^2) - 6(\mathrm{K}_1 x + \mathrm{K}_2)\dot{y} - 12\mathrm{K}_1 y - 6(\mathrm{K}_1 x + \mathrm{K}_2)^2.$$

Si $\mathrm{K}_1 = 0$, on peut intégrer (2) par rapport à x; on obtient une équation stable du troisième ordre.

Si $\mathrm{K}_1 \neq 0$, une transformation évidente ramène l'équation à la forme canonique

$$y^{iv} = 12(y\dot{y})^{\cdot} - 6x\dot{y} - 12y - 6x^2.$$

3. *Classe II* : $r = 1$; il y a une seule série de pôles simples mobiles. Les équations stables de cette classe sont de la forme

$$(3)\qquad y^{iv} = b\dot{y}\ddot{y} + \mathrm{F}(x, y),$$

où $F(x, y)$ est donnée par (1); on a $bs = 12$, $\theta = 0, 3, 5$. Des transformations simples permettent de ramener les équations stables (3) à la forme

$$y^{iv} + 12\,\dot{y}\ddot{y} = a(\ddot{y} + 6\dot{y}^2) - 6c(\ddot{y} + 2y\dot{y}) + e\dot{y} + f_2 y^2 + f_1 y + f_0, \tag{4}$$

où les coefficients a, c, e, f_0, f_1, f_2 sont déterminés par les relations

$$\left\{\begin{array}{ll} \ddot{c} = 6c^2, & \dot{a} + a^2 = 2c, \\ \ddot{e} - 6ce = 12a(ac)^{\cdot}, & f_2 = 6(\dot{c} - ac), \\ \gamma = e - f_2, & \ddot{\gamma} - c\gamma = 0, \\ f_1 = \dot{\gamma} - a\gamma, & \dot{f}_0 + af_0 = \frac{1}{6}\gamma^2. \end{array}\right. \tag{5}$$

Si l'on pose $a = \dot{v}/v$, on a $\ddot{v} - 2cv = 0$ et f_0, f_1, f_2 sont donnés par des quadratures.

Les équations stables de la classe II sont fort nombreuses. Certaines d'entre elles se ramènent à des équations stables du troisième ordre.

D'après (5), on a $\dot{c}^2 = 4c^3 + g_3$, où g_3 est une constante arbitraire.

Si $g_3 = 0$, on a $c = 0$ ou $c = x^{-2}$; v est alors déterminé facilement. Indiquons quelques-unes des équations stables correspondantes. Pour abréger l'écriture, nous poserons $z = \dddot{y} + 6\dot{y}^2$.

(i) $g_3 = 0$, $c = 0$, $a = 0$. On obtient les deux formes canoniques

$$\dot{z} = 6\dot{y} + 6x + K,$$
$$\dot{z} = 6(x\dot{y})^{\cdot} + 2x^3 + K;$$

ces équations se ramènent par une intégration, à des équations stables du troisième ordre.

(ii) $g_3 = 0$, $c = 0$, $a = x^{-1}$. On obtient

$$\dot{f}_0 + \frac{1}{x}f_0 = \frac{1}{6}(K_3 x + K_1)^2.$$

Si $K_3 = 0$, les équations stables se ramènent aux formes canoniques

$$x\dot{z} = z + 1,$$
$$x\dot{z} = z - 6x\dot{y} + 3x^2 + K;$$

la première est équivalente à l'équation du troisième ordre

$$\dddot{y} + 6\dot{y}^2 = Kx - 1.$$

Si $K_3 \neq 0$, on obtient les deux formes canoniques

$$\dot{z} = \frac{1}{x}z + (x\dot{y})^{\cdot} + \frac{x^3}{24} + \frac{K}{x},$$
$$\dot{z} = \frac{1}{x}z + (x + K)\dot{y} + y + \frac{x^3}{24} + \frac{Kx^2}{9} + \frac{K^2 x}{12} + \frac{K_1}{x}.$$

Si $g_3 \neq 0$, on a $c = \wp(x; 0, g_3)$, où $\wp$ est la fonction de Weierstrass. La fonction v est déterminée par les solutions d'une équation de Lamé. L'équation $\ddot{e} - 6\wp e = 0$ ayant pour solution $\wp(x)$, on obtient e par des

quadratures. La fonction γ est donnée par $\ddot{\gamma} - \wp\gamma = 0$; elle admet deux solutions régulières au sens de Fuchs. Les autres coefficients de l'équation (4) sont déterminés par des quadratures.

4. *Classe III* : $r = 1$; il y a une seule série de pôles simples mobiles. Les équations stables de cette classe sont de la forme

$$y^{iv} = a(y\dddot{y} + 3\dot{y}\ddot{y}) + F(x, y),$$

où $F(x, y)$ est donné par (1); on a $as = -2$, $\theta = 1, 2, 3$.

Les équations stables de la classe III se ramènent à

$$y^{iv} + 2y\dddot{y} + 6\dot{y}\ddot{y} = c(\ddot{y} + 2y\dot{y}) + e(\dot{y} + y^2) + f,$$

où c, e, f sont des fonctions analytiques arbitraires de x.

Intégration :

$$y = \frac{\dot{w}}{w}, \qquad \ddot{w} = zw, \qquad \dddot{z} = c\dot{z} + ez + f.$$

5. *Classe IV* : $r = 1$; il y a deux séries de pôles simples mobiles. Les équations stables de cette classe sont de la forme

$$y^{iv} = 3ay\dddot{y} + 9a\dot{y}\ddot{y} - 3a^2y^2\ddot{y} - 6a^2y\dot{y}^2 + F(x, y),$$

où $F(x, y)$ est donné par (1); les deux séries de pôles simples mobiles sont déterminées par

$$as_1 = -1, \qquad \theta = 0, \ 2, \ 3;$$
$$as_2 = -2, \qquad \theta = -3, \ 2, \ 3.$$

Certaines des équations stables de la classe IV se ramènent à

$$y^{iv} + 3y\dddot{y} + 9\dot{y}\ddot{y} + 6y\dot{y}^2 + 3y^2\ddot{y} = a(\dddot{y} + 3y\ddot{y} + 3\dot{y}^2 + 3y^2\dot{y}) + c(\ddot{y} + 3y\dot{y} + y^3) + f,$$

où a, c, f sont des fonctions analytiques arbitraires de x.

Intégration :

$$\dot{v} = vy, \qquad \dddot{w} = uv, \qquad \ddot{u} = a\dot{u} + cu + f.$$

(*) Séance du 23 décembre 1963.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Espaces intermédiaires, conditions d'existence d'espaces intermédiaires non triviaux.* Note (*) de Mme **Nimet Deutsch**, présentée par M. Jean Leray.

On obtient, à l'aide des constructions de deux Notes précédentes, *tous* les espaces intermédiaires entre deux espaces vectoriels topologiques localement convexes donnés. A l'aide des propriétés de dualité, on en déduit des conditions d'existence d'espaces intermédiaires non triviaux.

1. Supposons donné un couple d'interpolation (E_1, E_2) vérifiant l'hypothèse de densité (I) [1].

Un espace vectoriel topologique localement convexe sera dit espace intermédiaire pour le couple (E_1, E_2) si :

1° $E_1 \cap E_2 \subset E \subset E_1 + E_2$;

2° $\bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}(E_i, E_i) \subset \mathcal{L}(E, E)$.

Un tel espace intermédiaire sera dit un *γ-espace intermédiaire* si, de plus :

3° L'injection de $\bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}_\gamma(E_i, E_i)$ dans $\mathcal{L}_s(E, E)$ est continue.

Théorème 1. — *Si* E *est un espace vectoriel tel que :*

1° $E_1 \cap E_2 \subset E \subset E_1 + E_2$;

2° $\bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}(E_i, E_i) \subset \mathcal{L}(E, E)$,

alors

$$M_\gamma(E; E_1, E_2; E_1, E_2) = E,$$

et la topologie de $M_\gamma(E; E_1, E_2; E_1, E_2)$ *est la plus fine des topologies de* E *faisant de* E *un γ-espace intermédiaire pour le couple* (E_1, E_2).

En particulier, 1° Si E est un espace intermédiaire pour le couple (E_1, E_2) tel que la topologie de $\mathcal{L}_s(E, E)$ soit moins fine qu'une topologie d'espace $\mathcal{LF}$ [1] (par exemple si E est un espace de Banach), alors si $\mathcal{M}_b(E_1, E_2; E_1, E_2)$ est ultrabornologique [2] (par exemple si E_1 et E_2 sont des espaces de Banach), E est un b-espace intermédiaire pour le couple (E_1, E_2) et sa topologie est moins fine que celle de $M_b(E_1, E_2; E_1, E_2)$.

2° Si E est un espace intermédiaire pour le couple (E_1, E_2) et si l'une des deux hypothèses suivantes est réalisée :

a. $\mathcal{L}_\gamma(E, E)$ est complet et $\mathcal{L}_\gamma(E_1 + E_2, E_1 \cap E_2)$ est dense dans $\mathcal{M}_\gamma(E_1, E_2; E_1, E_2)$;

b. E est tonnelé et quasi-complet et $\mathcal{L}_\gamma(E_1 + E_2, E_1 \cap E_2)$ est strictement dense [2] dans $\mathcal{M}_\gamma(E_1, E_2; E_1, E_2)$, alors E est un γ-espace intermédiaire pour le couple (E_1, E_2) et la topologie de $M_\gamma(E; E_1, E_2; E_1, E_2)$ est plus fine que celle de E.

COROLLAIRE. — *Si* (X_1, X_2), (Z_1, Z_2) *sont deux couples d'interpolation d'espaces tonnelés vérifiant l'hypothèse* (I) [1] *et si les couples* $((X_1)'_c, (X_2)'_c)$ *et* $((Z_1)'_c, (Z_2)'_c)$ *vérifient l'hypothèse* (I), *alors :*

1° *Si* $a \in M_\varepsilon(b; Z_1, Z_2; (X_1)'_c, (X_2))'_c$, *pour tout couple d'interpolation* (E_1, E_2), $M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ *est contenu dans* $M_\varepsilon(b; Z_1, Z_2; E_1, E_2)$ *avec injection continue;*

2° *Si* $a \in M_\varepsilon(b; Z_1, Z_2; (X_1)'_c, (X_2)'_c)$ *et* $b \in M_\varepsilon(a; X_1, X_2; (Z_1)^c_{\prime}, (Z_2)'_c)$, *alors*

$$M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2) = M_\varepsilon(b; Z_1, Z_2; E_1, E_2),$$

les deux espaces étant isomorphes.

(On a un énoncé analogue pour les espaces M_γ.)

2. Supposons E_1 et E_2 séparés réflexifs, (E_1, E_2) formant un couple de $\mathcal{C}_0$ vérifiant l'hypothèse (I) [1] et l'hypothèse de b-équiapproximation [2].

Un espace intermédiaire E pour le couple (E_1, E_2) sera dit *topologiquement trivial* si : ou bien $E \neq E_1 \cap E_2$ et sa topologie est la topologie induite par celle de $E_1 + E_2$, ou bien $E = E_1 \cap E_2$.

Il sera dit *algébriquement trivial* si : ou bien $E = E_1 \cap E_2$, ou bien $E = E_1 + E_2$.

Le *couple* (E_1, E_2) sera dit *trivial* si tout espace intermédiaire pour (E_1, E_2) est algébriquement ou topologiquement trivial.

THÉORÈME 2. — *Si* $E_1 \subset E_2$, *alors :*

1° *S'il existe* $a \in E_1 + E_2$, $b \in E'_1 + E'_2$, $a \notin E_1 \cap E_2$, $b \in E'_1 \cap E'_2$, *tels que*

$$a \otimes b \in (\mathcal{L}_b(E_1, E_1))' + (\mathcal{L}_b(E_2, E^2))',$$

alors il existe un espace intermédiaire topologiquement non trivial pour le couple (E_1, E_2).

2° *Si* $a \otimes b \in (\mathcal{L}_b(E_1, E_1))' + (\mathcal{L}_b(E_2, E_2))'$, $a \in E_1 + E_2$, $b \in E'_1 + E'_2$, *si et seulement si* $a \in E_1 \cap E_2$ ou $b \in E'_1 \cap E'_2$, *alors :*

a. si pour tout $a \in E_1 + E_2$, z *converge vers zéro dans* $(E_2)'_s$ *lorsque* $a \otimes z$ *converge vers zéro dans* $\mathfrak{M}'_b(E_1, E_2; E_1, E_2)$, *alors il n'existe pas d'espace intermédiaire topologiquement non trivial pour le couple* (E_1, E_2);

b. si la condition a n'est pas réalisée, alors il existe un espace algébriquement non trivial pour le couple (E_1, E_2).

COROLLAIRE. — *Si* $E_1 \subset E_2$ *et si* $E_2 = (E_1)'$, *une condition nécessaire pour que le couple* (E_1, E_2) *soit trivial est que la condition* 2 *a du théorème* 2 *soit réalisée. Si elle est réalisée, tout espace intermédiaire pour* (E_1, E_2) *est muni de la topologie induite par* $(E_1)'$.

5. Nous appellerons (A) la propriété d'équiapproximation [2].

PROPOSITION 1. — *Soit* (E_1, E_2) *un couple d'interpolation plongé dans un couple* (F_1, F_2) *et tel que* $(E_1 \cap E_2)$ *soit dense dans* $(F_1 \cap F_2)$, *alors si* (F_1, F_2) *vérifie* (A), *le couple* (E_1, E_2) *vérifie* (A).

PROPOSITION 2. — *Soit* (E_1, E_2) *un couple d'interpolation formé d'espaces dont la topologie peut être définie par une famille de normes* $\{p_i^1\}$ *et* $\{p_i^2\}$ *respectivement: soit* $\mathfrak{U}^1$ *et* $\mathfrak{U}^2$ *respectivement les systèmes fondamentaux de vosinages de* $\{0\}$ *associés. Alors, si pour tout* $\mathfrak{V}^1 \in \mathfrak{U}^1$, *et tout* $\mathfrak{V}^2 \in \mathfrak{U}^2$, *les espaces* $(E_1)_{\mathfrak{V}^1}$ *et* $(E_2)_{\mathfrak{V}^2}$ (4), *vérifient* (A), *le couple* (E_1, E_2) *vérifie* (A).

PROPOSITION 3. — *Soit* X *un espace localement compact,* μ *une mesure positive sur* X, p_1 *et* p_2 *deux entiers* $1 \leq p_i < \infty$ $(i = 1, 2)$, L^{p_i} *l'espace des classes de fonctions de puissance* p_i^2-μ-*sommable sur* X, *le couple* (L^{p_1}, L^{p_2}) *vérifie* (A).

PROPOSITION 4. — *Si* E_1 *et* E_2 *sont deux espaces de distributions* (5), *vérifiant la propriété d'approximation par équitroncature et équirégularisation, alors le couple* (E_1, E_2) *vérifie* (A).

Équitroncature : Si $\alpha \in \mathcal{D}$,

$$\{T_i \to \alpha T_i\} \in \mathcal{L}(E_i, E_i) \qquad (i = 1, 2)$$

et si pour tout compact K_i de E_i et tout voisinage V_i de $\{0\}$ de E_i $(i = 1, 2)$, on peut trouver α dans $\mathcal{D}$ tel que $(\alpha T_i - T_i) \in V_i$ pour tout T_i dans K_i.

Équirégularisation : Si $\alpha \in \mathcal{D}$, $\rho \in \mathcal{D}$,

$$\{T_i \to \rho \star (\alpha T_i)\} \quad (6) \quad \in \mathcal{L}(E_i, \mathcal{D}) \qquad (i = 1, 2),$$

et si pour tout compact K_i de E_i et tout voisinage V_i de $\{0\}$ de E_i $(i = 1, 2)$, on peut trouver pour toute fonction donnée α dans $\mathcal{D}$, une fonction ρ de $\mathcal{D}$ telle que

$$(\rho \star (\alpha T_i) - \alpha T_i) \in V_i \quad \text{pour tout } T_i \text{ dans } K_i \qquad (i = 1, 2).$$

COROLLAIRE. — *Soit* E *un espace normal de distributions* (3) *du type Montel* (7) *et admettant un système fondamental de voisinages de* $\{0\}$ *stables pour l'opération* $T \to \check{T}$ (8), *alors si* E *vérifie la propriété d'approximation par troncature et régularisation, le couple* (E, E') *vérifie* (A).

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Cf.* N. DEUTSCH, *Comptes rendus*, 257, p. 3796.

(2) *Cf.* N. DEUTSCH, *Comptes rendus*, 257, p. 4114.

(3) Ultrabornologique : *cf.* L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, 7 et 8, p. 200. Strictement dense : *Ibid.*, p. 198.

(4) *Séminaire Schwartz*, 1953-1954; *Produits tensoriels topologiques*, exposé n° 7.

(5) *Cf.* L. SCHWARTZ, *voir* (3), p. 1-12.

(6) $\star$, produit de convolution. *Cf.* L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, 2.

(7) *Cf.* BOURBAKI, *E. V. T.*, chap. 1, § 2.

(8) *Voir* (6), p. 23.

(7, *rue Caron, Paris,* 4e).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Propriétés d'interpolation des espaces de Hilbert.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Girardeau**, présentée par M. Jean Leray.

Soient $(E_i, F_i)_{i=1,2}$ deux couples d'espaces vectoriels topologiques séparés, localement convexes, tels que : 1° E_i est quasi complet et $F_i \subset E_i$ continûment; 2° il existe un antinoyau positif L_i, relatif à E_i, tel que $L_i(E'_i) = F_i$ algébriquement. Soit H_i l'espace de Hilbert correspondant à L_i. Les espaces H_i ont la propriété d'interpolation par rapport à certaines applications linéaires dont on donnera une caractérisation. Si E_i et F_i sont des espaces de Banach, on retrouve en particulier un résultat de [1].

1. Soient $(E_i, F_i)_{i=1,2}$ deux couples d'E. L. C. séparés, $F_i \subset E_i$ continûment, E_i étant quasi complet. Soit E'_i le dual de E_i. Dans tout ce qui suit, on suppose qu'il existe un antinoyau positif relatif à E_i, L_i, tel que $F_i = L_i(E_i)$ algébriquement. Posons alors

$$(x \mid y)_i = \langle x, u \rangle \qquad \text{où} \qquad y = L_i(u).$$

$(x \mid y)_i$ est alors une forme hermitienne non dégénérée sur F_i, positive, et le complété de F_i pour cette forme hermitienne est un espace de Hilbert H_i tel que : $H_i \subset E_i$ continûment et F_i est dense dans H_i [2].

Soit $M(E_1, F_1; E_2, F_2)$ l'espace des applications linéaires continues de E_1 dans E_2 dont la restriction à F_1 est une application continue de F_1 dans F_2. On le notera M.

Lemme. — *Soit $f \in M$; ${}^t f$ définit alors une application linéaire, $f^\star$, de F_2 dans F_1 telle que $(fx \mid y)_2 = (x \mid f^\star y)_1$.*

Si L_i est un antihomomorphisme de E'_i fort (ou de E'_i muni de la topologie faible ou de la convergence compacte ou de la topologie de Mackey) sur F_i, $f^\star$ est continue.

Si tous les espaces sont normés et si L_i est un antihomomorphisme métrique, $\| f^\star \| \leq \| f \|$.

L'orthogonal N_i de F_i dans E'_i est le noyau de L_i.

Si ${}^t f$ est la transposée de f, ${}^t f(N_2) \subset N_1$, car si $u \in N_2$, $x \in F_1$, $\langle fx, u \rangle = 0$, soit $\langle x, {}^t fu \rangle = 0$. Donc ${}^t f$ définit une application linéaire continue de E'_2/N_2 dans E'_1/N_1, soit une application linéaire $f^\star$ de F_2 dans F_1, et $f^\star$ est continue si L_i est un antihomomorphisme pour une topologie qui rende ${}^t f$ continue.

De plus,

$$(fx \mid y)_2 = \langle x, {}^t fu \rangle = \overline{\langle L_1 {}^t fu, v \rangle} = \overline{\langle f^\star y, v \rangle} = (x \mid f^\star y)_1,$$

avec $L_1 v = x$ et $L_2 u = y$. La fin est évidente.

Théorème. — *Soit $f \in M$. Les deux propositions suivantes sont équivalentes :*

1. *La restriction de f à H_1 est dans $L(H_1, H_2)$.*

2. *Il existe* $\lambda > 0$ *tel que* $\forall x \in F_1$, *la série* $\sum_{n \in N} [(f^* f)^n (x)/\lambda^n]$ *converge faiblement dans* E_1.

De plus, $\| f \|^2_{L(H_1, H_2)}$ *est la borne inférieure de l'ensemble des* λ *tels que la série converge.*

D'après le lemme, f^* est la restriction à H_2 de l'adjoint de f, si 1 est vrai. Alors $f^* f = h$ est continue et si $\lambda > \| h \|_{L(H_1)}$ (I), la série converge dans H_1, donc dans E_1 faible.

Réciproquement, supposons que la série converge faiblement vers $g_\lambda (x)$ dans E_1 faible. Alors $\forall\, u \in E'_1 \sum \langle [h^n (x)/\lambda^n], u \rangle$ converge vers $\langle g_\lambda (x), u \rangle$. En particulier si $L_1 u = x$, tous les termes de la série sont positifs, donc $\langle g_\lambda (x), u \rangle \geq 0$. Mais $y - [h (y)/\lambda] \in F_1$, donc $(y \mid y - [h (y)/\lambda]$ est réel ≥ 0.

Donc (2) $(fy \mid fy) = (y \mid h (y)) \leq \lambda (y \mid y)$, et f est continue de F_1 dans F_2 munis des topologies induites par H_1 et H_2 ; f se prolonge alors en une application linéaire continue $\tilde{f} \in L (H_1, H_2)$, F_i étant dense dans H_i. La continuité de l'injection de H_i dans E_i montre que f et $\tilde{f}$ coïncident sur H_1.

La valeur de $\| f \|_{L(H_1, H_2)}$ résulte des inégalités (1) et (2).

Remarque. — La démonstration ne fait jamais intervenir la continuité de f de F_1 dans F_2. Il suffit donc de supposer $f (F_1) \subset F_2$.

2. Corollaire 1. — *Les espaces considérés sont maintenant des espaces de Banach. On munit* M *de la norme* $\| f \|_M = \text{Max} (\| f \|_{L(E_1, E_2)}, \| f \|_{L(F_1, F_2)})$, *qui fait de* M *un espace de Banach. Les espaces* H_i *ont alors la propriété d'interpolation pour les applications linéaires. L'application naturelle* (restriction de f à H_1) *de* M *dans* $L (H_1, H_2)$ *est continue.*

En particulier, si $E_1 = E_2$ *et* $F_1 = F_2$, *elle est de norme* ≤ 1.

Tout d'abord, L_i est un antihomomorphisme de E'_i fort sur F_i. (Ceci résulte de la continuité de L_i de E'_i fort dans E_i, de la continuité de l'injection de F_i dans E_i et du théorème de Banach). La forme hermitienne $(x \mid y)_i$ est continue sur F_i et $F_i \subset H_i \subset E_i$, les injections étant continues.

La série $\sum [h^n (x)/\lambda^n]$ converge alors dans F_1. (f^* est continue d'après le lemme.) De plus, si L_i est un antihomomorphisme métrique, $\| f^* \|_{L(F_1, F_2)} \leq \| f \|_{L(E_1, E_2)}$, d'où

$$\| h \|_{L(E_1)} \leq \| f \|_{L(E_1, E_2)} \| f \|_{L(F_1, F_2)} \leq \| f \|^2_M.$$

Donc $\| f \|_{L(H_1, H_2)} \leq \| f \|_M$.

Si l'on prend sur F_i une norme équivalente, on ne change pas la topologie de M, l'application est donc continue.

Enfin, dans la dernière partie de l'énoncé, M est une algèbre de Banach. Soit $\rho (f) = \lim_{n \to \infty} \| f^n \|_M^{1/n}$ qui est le rayon spectral de f dans M; $\rho (f)$ ne

dépend pas de la norme choisie sur F_i et si $\lambda > \rho(f)$, la série $\sum [h^n(x)/\lambda^n]$ converge.

Donc $\| f \|_{L(H)} \leq \| f \|_M$.

Corollaire 2. — *Soit* $\overline{E}'_i$ *l'antidual de* E_i.

S'il existe un espace de Hilbert H_i *tel que* $E_i \subset H_i \subset \overline{E}'_i$, *les injections étant continues, et si* $x \in E_i$ *et* $y \in H_i$, $\langle x, y \rangle_{E_i \overline{E}'_i} = (x \mid y)_{H_i}$, H_i *a la propriété d'interpolation pour les applications linéaires.*

Soit L_i l'antinoyau relatif à $\overline{E}'_i$ correspondant à H_i. Si k_i est l'application de E_i dans $(\overline{E}'_i)'$ définie par $\langle z, k_i(x) \rangle = \overline{\langle x, z \rangle}$, quel que soit $z \in \overline{E}'_i$, $L_i k_i(x) = x$ si $x \in E_i$. En effet :

$$(L_i k_i(x) \mid L_i(y)) = \langle L_i k_i(x), y \rangle = \overline{\langle L_i(y), k_i(x) \rangle} = \langle x, L_i(y) \rangle = (x \mid L_i(y))$$

pour tout y dans $(\overline{E}'_i)'$.

Or f se prolonge par continuité faible en $\tilde{f}$ application linéaire continue de $(\overline{E}'_1)'$ dans $(\overline{E}'_2)'$, et comme L_i et f sont faiblement continues [pour les topologies $\sigma(\overline{E}'_i, (\overline{E}'_i)')$] $L_2 \tilde{f}(x) = f L_1(x)$ sur $(\overline{E}'_1)'$, et l'on est ramené au corollaire 1.

On retrouve ainsi un résultat de (1).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) J.-L. Lions et J. Peetre, *Sur une classe d'espaces d'interpolation*, Publications de l'I. H. E. S., 1963.

(2) L. Schwartz, *Sous-espaces hilbertiens et antinoyaux associés*, Séminaire Bourbaki, mai 1962.

(9, *rue Boussingault, Paris* 13e).

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Q-solutions faibles des équations différentielles opérationnelles linéaires.* Note (*) de M. **Vo-Khac Khoan**, présentée par M. Jean Leray.

1. Données du problème. — *a. Le triplet* $\{V, H, a(u, v)\}$. — Soient V et H deux espaces de Hilbert séparables, V dense dans H, $V \subset H$ algébriquement et topologiquement.

$\langle g \mid h \rangle$ désigne le produit scalaire dans H, et $|h|^2 = \langle h \mid h \rangle$.

$\langle\langle u \mid v \rangle\rangle$ désigne le produit scalaire dans V, et $\|v\|^2 = \langle\langle v \mid v \rangle\rangle$.

Soit $u, v \to a(u, v)$ une forme sesquilinéaire : *continue* sur $V \times V$, et *coercive* [ou, plus précisément, $\text{Ré}\, a(v, v) \geq \alpha \|v\|^2$ où $\alpha > 0$].

b. La Q-fonction $f(t)$ ([3]). — Les espaces de Besicovitch $\mathcal{B}^2(0, \infty; H)$ et $\mathcal{B}^2(0, \infty; V)$, les espaces de Bass $\mathfrak{T}(0, \infty; H)$ et $\mathfrak{T}(0, \infty; V)$, et les ensembles $Q(0, \infty; H)$ et $Q(0, \infty; V)$ sont définis dans ([3]).

On donne $f(t) \in Q(0, \infty; H)$, avec $f'(t) \in \mathcal{B}^2(0, \infty; H)$.

On considère l'espace $\tau^2(f; \mathfrak{T}, V)$ défini dans ([3]), structuré en un espace hilbertien, avec le produit scalaire

$$\langle u \mid v \rangle_{\tau^2(f;\mathfrak{T},V)} = \mathfrak{M} \langle\langle u(t) \mid v(t) \rangle\rangle,$$

où $\mathfrak{M}$ désigne l'opérateur de moyenne temporelle :

$$\mathfrak{M}\, \varphi(t) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \varphi(t)\, dt.$$

2. Position du problème. Interprétation. — *a. Position du problème. — On cherche une fonction* $u \in \tau^2(f; \mathfrak{T}, V)$ *avec* $u'(t) \in \tau^2(f; \mathfrak{T}, V)$, *telle que*

$$(1) \qquad \begin{cases} \mathfrak{M}\{\langle u'(t) \mid \Phi(t) \rangle + a(u(t), \Phi(t))\} = \mathfrak{M} \langle f(t) \mid \Phi(t) \rangle, \\ u(0) = u_0 \in H \end{cases}$$

pour toute fonction $\Phi(t)$ *appartenant à* $Q(0, \infty; V)$ *et comparable* ([3]) *à tous les éléments de l'espace* $\tau^2(f; \mathfrak{T}, V)$.

Le fait que $u \in \tau^2(f; \mathfrak{T}, V)$ montre que [*cf.* ([3])] :

si $f(t)$ est une Q-fonction presque périodique, $u(t)$ l'est aussi;

si $f(t)$ est une Q-fonction pseudo-aléatoire, $u(t)$ l'est aussi.

b. Le problème a un sens. — Il suffit de montrer que $\mathfrak{M}\{a(u(t), \Phi(t))\}$ a un sens. Comme $a(u, v)$ est continue sur $V \times V$, il existe un opérateur *borné* $\mathcal{A}$ tel que $a(u, v) = \langle\langle \mathcal{A} u \mid v \rangle\rangle$. Comme $\mathcal{A} u \in \tau^2(f; \mathfrak{T}, V)$, la proposition est démontrée.

c. Réduction du problème. — Soit $\Phi(t)$ une Q-fonction comparable à toutes les fonctions de $\tau^2(f; \mathfrak{T}, V)$. Soit E le sous-espace vectoriel de $\mathfrak{T}(0, \infty; V)$ engendré par τ^2 et Φ; le complété $\mathcal{E}$ de E est encore un sous-espace vectoriel

de $\mathcal{T}$ (o, ∞; V). Structurons $\mathcal{E}$ en un espace de Hilbert, en posant

$$\langle \Phi_1 \mid \Phi_2 \rangle_{\mathcal{E}} = \mathfrak{M} \langle\langle \Phi_1(t) \mid \Phi_2(t) \rangle\rangle.$$

Toute fonction de $\mathcal{E}$, et en particulier, la fonction $\Phi(t)$ peut se décomposer, en somme d'une fonction appartenant à $\tau^{\#}(f; \mathcal{T}, \mathrm{V})$ et d'une fonction orthogonale à $\tau^{\#}(f; \mathcal{T}, \mathrm{V})$. Par suite, le problème posé est réduit au problème suivant :

On cherche une fonction $u(t) \in \tau^{\#}(f; \mathcal{T}, \mathrm{V})$ *avec* $u'(t) \in \tau^{\#}(f; \mathcal{T}, \mathrm{V})$ *telle que* (1) *est vérifiée pour toute fonction* $\Phi(t) \in \tau^{\#}(f; \mathcal{T}, \mathrm{V})$.

On notera qu'il n'existe pas un espace vectoriel contenant toutes les Q-fonctions $\Psi(t)$ comparables à l'espace $\tau^{\#}(f; \mathcal{T}, \mathrm{V})$.

d. Interprétation du problème. — Le triplet $\{\mathrm{V}, \mathrm{H}, a(u, v)\}$ définit un opérateur A *non borné* de H dans H; le domaine D (A) est déterminé comme dans ([1]); on a

$$a(u, v) = \langle \mathrm{A}u \mid v \rangle, \qquad \mathrm{A}u \in \mathrm{H}.$$

Le problème posé est *un* problème faible associé au problème suivant :

On cherche $u(t) \in \tau^{\#}(f; \mathcal{T}, \mathrm{V})$ *admettant la dérivée* (au sens de la $\mathcal{B}^2$-dérivée) $u'(t) \in \tau^{\#}(f; \mathcal{T}, \mathrm{V})$ *et vérifiant* faiblement *l'équation différentielle opérationnelle suivante :*

$$(1\ bis) \qquad \begin{cases} \dfrac{du(t)}{dt} + \mathrm{A}u(t) = f(t), \\ u(0) \quad = u_0 \in \mathrm{H}. \end{cases}$$

Le mot « *faiblement* » doit être interprété dans le sens de la topologie de l'espace $\tau^{\#}(f; \mathcal{T}, \mathrm{V})$. La relation (1 *bis*) n'est pas nécessairement vérifiée presque partout. Mais on a

$$\left\| \frac{du}{dt} + \mathrm{A}u - f \right\|_{\tau^{\#}(f; \mathcal{T}, \mathrm{V})} = 0.$$

Autrement dit, on a

$$\frac{du(t)}{dt} + \mathrm{A}u(t) - f(t) = \Theta(t),$$

où $\Theta(t)$ est une fonction équivalente à o de l'espace $\mathcal{B}^2$ (o, ∞; V).

e. Remarque. — Comme $u(t)$ et $u'(t)$ sont des Q-fonctions comparables,

$$\lim_{\mathrm{T}\to\infty} \frac{\| u(\mathrm{T}) \|^2}{\mathrm{T}} = \mathfrak{M} \left\{ \left\langle \frac{du(t)}{dt} \middle| u(t) \right\rangle + \left\langle u(t) \middle| \frac{du(t)}{dt} \right\rangle \right\} \quad \text{existe.}$$

Cette limite est nulle [sinon $u(t)$ ne serait pas un élément de $\mathcal{B}^2$ (o, ∞; V)].

3. Théorème d'unicité. — *Dans cette classe de solutions faibles, la solution du problème posé, si elle existe, est unique.*

Démonstration. — On pose $w(t) = u_1(t) - u_2(t)$. La fonction $w(t)$ vérifie encore la relation (1), avec $f(t) = 0$ et $w(0) = 0$. Prenons $\Phi(t) = w(t)$. La coercivité de $a(u, v)$ permet de démontrer l'inégalité suivante :

$$\lim_{\mathrm{T}\to\infty} \frac{|w(\mathrm{T})|^2}{2\mathrm{T}} + \alpha\, \mathfrak{M} \| w(t) \|^2 \leq 0.$$

Comme α est *un nombre strictement positif*, cette inégalité montre que $w(t)$ est une fonction nulle de l'espace $\mathcal{B}^2(0, \infty; V)$.

4. Théorème d'existence. — *a. Solutions approchées.* — Utilisons la méthode de Galerkine :

Soit $\{\Psi_j\}$ une « base » de V, orthonormée de H. On définit la solution approchée par $u_m(t) = \sum_{i=1}^{m} g_i(t)\,\Psi_i$, où les fonctions numériques $g_i(t)$, *dépendant en fait de m*, sont données par le système différentiel ordinaire suivant :

$$(2)\qquad \begin{cases} \langle u'_m(t) \mid \Psi_j \rangle + a(u_m(t), \Psi_j) = \langle f(t) \mid \Psi_j \rangle, \\ \quad \text{avec } g_j(0) = \langle u_0 \mid \Psi_j \rangle. \end{cases}$$

b. Nature de la solution du système (2). — En posant

$$f_j(t) = \langle f(t) \mid \Psi_j \rangle; \qquad \alpha_j = \langle u_0 \mid \Psi_j \rangle; \qquad a_{ij} = a(\Psi_i, \Psi_j),$$

le système (2) s'écrit

$$g'_j(t) + \sum_{i=1}^{m} a_{ij} g_i(t) = f_j(t),$$
$$g_j(0) = \alpha_j.$$

Comme la forme $a(u, v)$ est coercive, toutes les valeurs propres de la matrice $[a_{ij}]$ ont leurs parties réelles strictement positives. Utilisant la représentation spectrale [3] :

$$g_k(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{j=1}^{m} C_{jk}(w)\, Y_j(t, d\omega),$$

où $Y_j(t, d\omega)$ est la fonction spectrale élémentaire de $f_j(t)$, on démontre alors que

$$u_m(t) \in \tau^2(f; \mathcal{T}, V) \qquad \text{et} \qquad u'_m(t) \in \tau^2(f; \mathcal{T}, V).$$

c. Majorations a priori. — Utilisant l'égalité de l'énergie et la coercité de la forme $a(u, v)$, on peut majorer $u_m(t)$ et $u'_m(t)$ uniformément par raport à m. Plus précisément, en désignant par γ la constante de l'immersion de V dans H, on a

$$\| u_m(t) \|_{\mathcal{T}(0, \infty; V)} \leq \frac{\gamma}{\alpha} \| f(t) \|_{\mathcal{T}(0, \infty; H)}$$

et

$$\| u'_m(t) \|_{\mathcal{T}(0, \infty; V)} \leq \frac{\gamma}{\alpha} \| f'(t) \|_{\mathcal{B}^2(0, \infty; H)}.$$

d. Utilisant la *faible compacité séquentielle* de la boule unité de tout espace de Banach réflexif, on extrait une sous-suite $u_p(t)$ telle que

$$u_p(t) \to u(t) \qquad \text{dans } \tau^2(f; \mathcal{T}, V) \text{ faible},$$
$$u'_p(t) \to u'(t) \qquad \text{dans } \tau^2(f; \mathcal{T}, V) \text{ faible}.$$

On vérifie ensuite que $u(t)$ est solution du problème posé.

5. ÉCOULEMENT LENT DES FLUIDES VISQUEUX INCOMPRESSIBLES. — On démontre facilement [*cf.*, par exemple (²)] que le problème mixte relatif *aux équations de Navier-Stokes linéarisées :*

$$\frac{du}{dt}(t, x) - \nu \Delta u + \operatorname{grad} p = f(t, x),$$
$$\operatorname{div} u = 0.$$

rentre dans le cadre de notre problème.

Dans le cas où la condition aux limites n'est pas homogène, on se ramène à un problème de traces :

Conditions que doit remplir la fonction $\alpha(t, x)$ *pour qu'il existe une fonction* $v(t, x) \in Q(0, \infty; L^2(\Omega))$ *et vérifiant*

$$\operatorname{div} v = 0 \quad \text{dans } \Omega, \qquad v = \alpha(t, x) \quad \text{sur } \partial\Omega.$$

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(¹) J.-L. LIONS, *Équations différentielles opérationnelles*, Springer-Verlag, 1961.

(²) G. PRODI, *Rend. Sem. Math. Univ. Padova*, 32, 1962, p. 374-397.

(³) VO-KHAC-KHOAN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3800.

(45, *rue Ducouëdic, Paris* 14ᵉ.)

ÉQUATIONS FONCTIONNELLES. — *Les équations fonctionnelles et les fonctions presque périodiques.* Note (*) de M. **Pavel Drăgilă**, présentée par M. Henri Villat.

On étudie quelques classes d'équations fonctionnelles linéaires, dont les solutions sont des fonctions presque périodiques.

1. C'est C. Popovici qui, pour la première fois, a souligné le parallélisme remarquable, existant entre les propriétés fondamentales des équations fonctionnelles linéaires et des équations différentielles linéaires. Plus tard, M. Ghermănesco a remarqué que ce parallélisme se maintient aussi dans le cas des équations fonctionnelles linéaires à plusieurs variables.

2. Récemment, on a étudié certaines classes d'équations différentielles linéaires et d'équations aux dérivées partielles linéaires qui admettent comme solutions des fonctions presque périodiques (p. p.).

Nous nous sommes proposé de montrer, dans ce qui suit, qu'on peut associer à ces classes d'équations aux dérivées partielles, certaines classes d'équations fonctionnelles linéaires, dont les solutions sont aussi des fonctions p. p.

Pour les fonctions p. p. nous adoptons les définitions données par H. Bohr.

Une fonction d'une variable réelle $f(x)$, définie pour $-\infty < x < +\infty$, est dite p. p. si

$$|f(x+t) - f(x)| < \varepsilon$$

pour

$$\varepsilon > 0, \qquad 0 < t < l \qquad (l = \mathrm{Cte}).$$

Une fonction de deux variables réelles $f(x, y)$, définie pour

$$-\infty < x < +\infty, \qquad a < y < b$$

est p. p. par rapport à x si elle satisfait la condition

$$|f(x+t, y) - f(x, y)| < \varepsilon$$

pour

$$\varepsilon > 0, \qquad 0 < t < l \qquad (l = \mathrm{Cte}).$$

Il est bien connu qu'une fonction p. p. quelconque $f(x)$ peut être uniformément approximée par des polynomes trigonométriques

$$\mathrm{T}(x) = \sum a_j e^{i\lambda_j x},$$

dans lesquels a_j sont des constantes complexes et λ_j des constantes réelles.

De même, une fonction p. p. quelconque de deux variables $f(x, y)$ peut être uniformément approximée par des polynomes

$$S(x, y) = \sum a_j e^{i\mu_j x},$$

où a_j est fonction de y et μ_j des constantes réelles.

3. Étant donnée l'équation différentielle linéaire à coefficients constants

$$(1) \qquad y^{(n)} + a_1 y^{(n-1)} + \ldots + a_n y = 0,$$

on peut lui associer l'équation aux différences finies

$$(2) \qquad f(x+nh) + a_1 f(x + \overline{n-1}\, h) + \ldots + a_n f(x) = 0,$$

ces deux équations ayant la même équation caractéristique

$$(3) \qquad r^n + a_1 r^{n-1} + \ldots + a_n = 0.$$

Relativement à ces équations nous pouvons faire les remarques suivantes :

1° Si l'équation (3) admet une racine imaginaire $r_1 = i\alpha$, les équations (1) et (2) admettent une solutions p. p.

2° Si l'équation (3) a deux racines imaginaires,

$$r_1 = i\alpha, \qquad r_2 = i\beta,$$

dont le quotient soit incommensurable, les équations (1) et (2) admettent une solution p. p.

3° Si toutes les racines de l'équation (3) sont imaginaires, toutes les solutions des équations (1) et (2) sont p. p.

A l'équation différentielle linéaire non homogène, à coefficients constants

$$(4) \qquad y^{(n)} + a_1 y^{(n-1)} + \ldots + a_n y = \sum a_j e^{i\lambda_j x}$$

on peut associer l'équation aux différences finies

$$(5) \qquad f(x+nh) + a_1 f(x + \overline{n-1}\, h) + \ldots + a_n f(x) = \sum a_j e^{i\lambda_j x}.$$

On sait que la solution de l'équation (4) est p. p. De même, il est facile de vérifier que la solution de l'équation (5) est aussi un polynome trigonométrique

$$f(x) = \sum b_j e^{i\lambda_j x}.$$

A l'équation de Laplace

$$(6) \qquad \omega_{xx} + \omega_{yy} = 0$$

on peut attacher l'équation aux différence finies

$$(7) \qquad \omega(x+2h, y) - 2\omega(x+h, y) + \omega(x, y+2k) - 2\omega(x, y+k) + 2\omega(x, y) = 0.$$

Les solutions élémentaires des équations (6) et (7) peuvent être déterminées par la méthode de séparation des variables

$$\omega_n(x, y) = u_n(x) v_n(y).$$

Faisant les substitutions dans (7), nous obtenons les deux relations

$$u(x+2h) - 2u(x+h) + u(x) = m\,u(x),$$

$$v(y+2k) - 2v(y+k) + v(y) = \frac{1}{m} v(y),$$

où m une constante complexe. On peut choisir la valeur de cette constante de telle façon que l'équation caractéristique

$$r^2 + 2r + 1 - m = 0$$

ait ses deux racines imaginaires, et alors la solution de l'équation (7) sera

$$\omega(x, y) = \sum \varphi_j(y) e^{i\lambda_j x}.$$

La même conclusion reste valable pour l'équation

$$\omega(x+2h, y) - 2\omega(x+h, y) + \omega(x, y+2k) - 2\omega(x, y+k) - \lambda\omega(x, y) = 0$$

qui est liée à l'équation

$$\omega_{xx} + \omega_{yy} - \lambda^* \omega = 0.$$

L'équation aux différences finies

$$\omega(x-2h-y) - 2\omega(x+h, y) + \omega(x, y+2k)$$

$$2\omega(x, y+k) - \lambda\omega(x, y) = \sum \psi_j(y) e^{i\lambda_j x}$$

qui est liée à l'équation

$$\omega_{xx} + \omega_{yy} - \lambda\omega = \sum \psi_j(y) e^{i\lambda_j x},$$

admet des solutions de la forme

$$\omega_n(x, y) = u_n(x) v_n(y),$$

les fonctions $v_n(y)$ étant définies par l'équation

$$(e^{i2\lambda_j h} - 2e^{i\lambda_j h}) v(y) + v(y+2k) - 2v(y+k) - \lambda v(y) = \psi_j(y).$$

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) C. Popovici, *Les équations fonctionnelles et leur parallélisme avec les équations différentielles* (*Bull. Sc. Math.*, 1929).

(2) M. Ghermănescu, *Ecuaţii funcţionale liniare* (*Bul. Acad. R. P. R.*, 1951).

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les transformations conformes de variétés à bord.* Note (*) de M. **Boubakar Ba**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Cette Note donne certaines propriétés de la cohomologie d'une variété à bord sur laquelle il existe des transformations conformes non isométriques.

Soit V une variété de Riemann orientable, de dimension m. On note v l'élément de volume, $\langle , \rangle$ le produit scalaire induit par la métrique sur les espaces de p-formes et de p-vecteurs, $\star$ l'isomorphisme défini par

$$\langle \star\varphi, \psi \rangle = \langle v, \varphi \wedge \psi \rangle$$

pour toute p-forme φ et toute $(m-p)$-forme ψ.

Enfin $\mathcal{L}(X)$ désigne la dérivation de Lie relativement au champ de vecteur X, $\overline{\mathcal{L}(X)}$ l'opérateur défini par

$$\overline{\mathcal{L}(X)}\varphi = \delta(\xi \wedge \varphi) + \xi \wedge \delta\varphi$$

pour toute p-forme φ, où

$$\delta\varphi = (-1)^{mp+m+1} \star d \star \varphi \qquad \text{et} \qquad \xi(Y) = g(X, Y), \quad \forall Y.$$

On sait qu'un champ de vecteur X définit une transformation infinitésimale conforme si l'on a

$$\mathcal{L}(X) g = \lambda g.$$

On en déduit que si φ et ψ désignent deux p-formes quelconques

$$(1) \qquad \mathcal{L}(X)\langle \varphi, \psi \rangle = \langle \mathcal{L}(X)\varphi, \psi \rangle + \langle \varphi, \mathcal{L}(X)\psi \rangle + \frac{2p}{m}\delta\xi\langle \varphi, \psi \rangle.$$

Soit U une sous-variété ouverte de V relativement compacte dont le bord ∂U est une sous-variété différentiable compacte de dimension $(m-1)$ de V.

On a alors

$$(2) \qquad \int_U \langle \mathcal{L}(X)\varphi, \psi \rangle v - \int_U \langle \varphi, \overline{\mathcal{L}(X)}\psi \rangle v = \int_{\partial U} i(X)\alpha \wedge \star\beta + \alpha \wedge \star(\xi \wedge \beta).$$

Posons

$$\int_U \langle \alpha, \beta \rangle v = (\alpha, \beta)_U, \quad \forall \alpha \text{ et } \beta.$$

On peut alors écrire, compte tenu de (1),

$$\int_{\partial U} i(X)[\langle \varphi, \psi \rangle v] = (\mathcal{L}(X)\varphi, \psi)_U + (\varphi, \mathcal{L}(X)\psi)_U + \left(\frac{2p}{m} - 1\right)(\delta\xi . \varphi, \psi)_U$$

et, compte tenu de (2),

$$\left(\varphi, (\mathcal{L}(X) + \overline{\mathcal{L}(X)})\psi + \left(\frac{2p}{m} - 1\right)\delta\xi.\psi\right)_U = 0$$

pour toute forme φ sur U.

Ainsi, pour toute forme différentielle ψ sur V, on a

$$(3)\qquad (\mathcal{L}(X) + \overline{\mathcal{L}(X)})\psi = \left(1 - \frac{2p}{m}\right)\delta\xi.\psi,$$

formule déjà utilisée par Goldberg [1] dans le cas où V est compacte.

Soit M une sous-variété ouverte de V, relativement compacte, dont le bord ∂M et une sous-variété différentiable compacte de dimension $(m-1)$. Il s'agit d'étudier les transformations infinitésimales conformes de M en liaison avec la cohomologie $H^*(M, \partial M)$ relative de M.

Si φ (resp. X) est une p-forme (resp. un champ de vecteur) on sait qu'en tout point de ∂M on a

$$\varphi = t\varphi + n\varphi \quad (\text{resp. } X = tX + nX),$$

où $t\varphi$ et $n\varphi$ (resp. tX et nX) désignent les composantes tangentielles et normales de φ (resp. X). Si $t\varphi = 0$ (resp. $n\varphi = 0$), on dit que φ est normale (resp. tangentielle). Définitions analogues pour X.

Proposition 1. — *Si sur M il existe une transformation infinitésimale conforme tangentielle non isométrique, toute forme harmonique tangentielle ou normale de longueur constante est nulle.*

Preuve. — Si φ est une forme harmonique de longueur constante ($\langle\varphi, \varphi\rangle = \text{Cte}$), on a, compte tenu de la formule de Stokes,

$$(\mathcal{L}(X)\varphi, \overline{\mathcal{L}(X)\varphi})_M = (d\,i(X)\varphi, \delta(\xi \wedge \varphi))_M$$
$$= \int_{\partial M} i(X)\varphi \wedge \star\delta(\xi \wedge \varphi) = -\int_{\partial M} d\,i(X)\varphi \wedge \star(\xi \wedge \varphi).$$

D'où

$$(\mathcal{L}(X)\varphi + \overline{\mathcal{L}(X)}\varphi, \mathcal{L}(X)\varphi)_M = (\mathcal{L}(X)\varphi, \mathcal{L}(X)\varphi)_M + \int_{\partial M} i(X)\varphi \wedge \star\delta(\xi \wedge \varphi).$$

Soit, compte tenu de (1) et de (3),

$$(\mathcal{L}(X)\varphi, \mathcal{L}(X)\varphi)_M = -\left(1 - \frac{2p}{m}\right)\frac{p}{m}\int_M (\delta\xi)^2 \langle\varphi, \varphi\rangle v - \int_{\partial M} i(X)\varphi \wedge \star\delta(\xi \wedge \varphi).$$

Ainsi, si φ est normale, X étant tangentielle $i(X)\varphi = 0$, d'où pour $1 < 2p \leq m$,

$$(\mathcal{L}(X)\varphi, \mathcal{L}(X)\varphi)_M = 0, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad \mathcal{L}(X)\varphi = 0.$$

De même, si φ est tangentielle, on a

$$\int_{\partial M} i(X)\varphi \wedge \star\delta(\xi \wedge \varphi) = -\int_{\partial M} d\,i(X)\varphi \wedge \star(\xi \wedge \varphi) = 0,$$

car $\xi \wedge \varphi$ est tangentielle et, par suite, $\star(\xi \wedge \varphi)$ est normale et

$$\mathcal{L}(X)\varphi = 0 \quad \text{pour} \quad 1 < 2p \leq m.$$

Dans les deux cas,

$$\mathcal{L}(X)\varphi = 0 \quad \text{pour} \quad 1 < 2p \leq m \quad \text{si } \delta\xi \neq 0.$$

Soit, en tenant compte de (1), $\langle \varphi, \varphi \rangle = 0$. Si l'on remarque que φ harmonique tangentielle (resp. normale) et $1 < 2 \deg \varphi \leq m$ entraîne $\star\varphi$ harmonique normale (resp. tangentielle) et $2 \deg (\star \varphi) \geq m$, on en déduit la proposition énoncée.

Proposition 2. — *Les formes harmoniques tangentielles ou normales sont invariantes par les isométries infinitésimales tangentielles.*

Preuve. — Si X est une isométrie infinitésimale, on déduit de (3) que

$$\mathcal{L}(X)\varphi + \overline{\mathcal{L}(X)}\varphi = 0,$$

d'où, par intégration, en supposant φ harmonique,

$$(\mathcal{L}(X)\varphi, \mathcal{L}(X)\varphi)_M + (\overline{\mathcal{L}(X)}\varphi, \overline{\mathcal{L}(X)}\varphi)_M = -2\int_{\partial M} i(X)\varphi \wedge \star\delta(\xi \wedge \varphi),$$

d'où la proposition.

Remarquons que les transformations infinitésimales tangentielles sont précisément celles qui engendrent un groupe global à un paramètre de transformations différentiables de $M \cup \partial M$, ce sont donc les automorphismes infinitésimaux de la structure de variété à bord de M.

Théorème. — *Soit* M *une variété de Riemann compacte, orientable, dont le bord* ∂M *est une variété compacte de codimension* 1, *homogène pour sa structure de variété de Riemann à bord* (*autrement dit, l'algèbre de Lie des isométries infinitésimales tangentielles est transitive sur* M). *Alors : 1° ou bien* $H^p(M, \partial M) = 0$ *pour* $0 < p < m$; *2° ou bien l'algèbre de Lie des transformations infinitésimales conformes tangentielles coïncide avec celle des isométries.*

Preuve. — Supposons que sur M il existe une transformation infinitésimale conforme non isométrique. Alors, en vertu de la proposition 1, il n'existe pas de formes harmoniques tangentielles ou normales de longueur constante. Or, en vertu de la proposition 2 et des hypothèses du théorème, toute forme harmonique tangentielle ou normale est de longueur constante. Enfin, il résulte d'un théorème de Duff-Spencer(2) que $H^p(M, \partial M)$ est isomorphe à l'espace des p-formes harmoniques admettant une composante tangentielle donnée sur ∂M. Il est isomorphe, en particulier, à l'espace des p-formes harmoniques normales (composante tangentielle donnée égale à zéro). D'où le théorème.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) Goldberg et Kobayashi, *Amer. J. Math.*, 84, 1962, p. 170-174.

(2) Duff et Spencer, *Annals of Math.*, 56, 1952, p. 128-156.

THÉORIE DES PROBABILITÉS. — *Marches aléatoires récurrentes. Théorèmes limites.* Note (*) de MM. **Jean Bretagnolle** et **Didier Dacunha-Castelle**, transmise par M. Maurice Fréchet.

On étudie des théorèmes limites pour des marches aléatoires S_n récurrentes. On démontre d'abord un théorème limite pour $P(S_n \in I) P(\tau_1(I) > n)$, où τ_1 est l'instant de premier passage de S_n dans l'intervalle I. On en déduit un théorème limite pour $\tau_n(I)$, instant de $n^{\text{ième}}$ passage, et une généralisation des hypothèses d'un théorème de Kallianpur-Robbins (1) sur le nombre des visites de S_n dans I et sur des problèmes d'équidistribution touchant la suite S_{τ_i}.

Notations. — On désignera par Y_k des variables aléatoires indépendantes équidistribuées; $EY_k = 0$; $S_n = \sum_1^n Y_k$; $\tau_n(I)$ [resp. $\tau_n(l)$] l'instant de $n^{\text{ième}}$ passage dans I (resp. en l); $N_n(I)$ [resp. $N_n(l)$] le nombre de passages de S_i dans I (resp. en l) pour $1 \leqq i \leqq n$, I étant un intervalle fini, l un entier arbitraire.

On désignera par (H) et (H′) la réalisation simultanée des hypothèses (1) et (2) ou (1) et (2′) suivantes :

(1) Y_k appartient au domaine d'attraction d'une loi stable, symétrique, d'exposant α, $1 < \alpha \leqq 2$ (dans le cas $\alpha = 2$, $EY^2 = \sigma^2$).

(2) La loi de Y_k a une composante absolument continue non nulle.

(2′) Y_k est à valeurs entières (qu'on peut prendre de P. G. C. D. = 1).

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

Théorème 1. — *Sous l'hypothèse* (H′), *si le support de* Y_k *n'est pas du type* $a + kd$, $d > 1$, $k = (\ldots, 0, 1, \ldots)$, *on a*

$$\lim_{n \to \infty} n\pi \sin \pi\alpha \, P(S_n = 0) \, P(\tau_1(0) > n) = 1.$$

(*Si le support est du type* $a + kd$, *on a un résultat similaire en se restreignant à* $n = kd$.)

Théorème 2. — *Sous l'hypothèse* (H) [*resp.* (H′)], *on a*

$$\tau_n(I) \, n^{-\frac{1}{\beta}} \xrightarrow{\mathcal{L}} Z_\beta \quad [\textit{resp.}\ \tau_n(l)], \qquad \text{avec} \quad \beta = 1 - \frac{1}{\alpha},$$

Z_β *ayant pour loi la loi stable d'exposant* β, *de fonction caractéristique*

$$\varphi_\beta(t) = \exp\left\{ -c\,|t|^\beta \left[1 - i \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2}\beta \frac{|t|}{t} \right) \right] \right\},$$

$$c = \alpha \sin\frac{\pi}{\alpha} \sin\frac{\pi}{2\alpha}.$$

Théorème 3. — *Sous l'hypothèse* (H) [*resp.* (H′)],

$$N_n(I) \, n^{-\beta} \alpha \sin\frac{\pi}{\alpha} \xrightarrow{\mathcal{L}} Z_\beta^{-\beta} \quad [\textit{resp.}\ N_n(l)].$$

Kallianpur et Robbins [1] ont montré, sous l'hypothèse

$$P(S_n \in I) = cn^{-\frac{1}{\alpha}} + o\left(n^{-\frac{1}{\alpha}}\right),$$

que $N_n(I)n^{-\beta}$ avait une loi limite qu'ils ont caractérisée par la donnée de ses moments. En rapprochant ces résultats du théorème 3, on trouve que la loi de Z_β,

$$\varphi_{Z_\beta}(t) = \exp\left(-|t|^\beta \cos\frac{\pi\beta}{2} - \frac{it}{|t|}\sin\frac{\pi\beta}{2}\right)$$

a une densité qui peut s'écrire sous la forme

$$g_\beta(y) = \frac{1}{\pi}\sum_{1}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!}\sin\pi k\beta\,\Gamma(1+k\beta)\,y^{-k\beta-1},$$

avec

$$0 < \beta \leq \frac{1}{2}.$$

Remarque 1. — D'après l'hypothèse (1), on a

$$E(e^{itY_k}) = e^{-A(t)|tM|^\alpha}, \quad \text{avec} \quad \lim A(t) = 1 \quad (t \to 0).$$

Dans l'énoncé des théorèmes nous avons pris $M = 1$.

Remarque 2. — L'utilisation de (H) et (H') est basée sur des résultats indiqués dans [2].

Sous l'hypothèse (H) :

$$(1) \qquad P(S_n \in I) = |I|\,\Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right)(\pi\alpha)^{-1}n^{-\frac{1}{\alpha}} + o\left(n^{-\frac{1}{\alpha}}\right),$$

où $|I|$ désigne la longueur de l'intervalle I.

Sous l'hypothèse (H'), si les valeurs prises par Y_k sont du type $a + kd$,

$$(1') \qquad \begin{cases} P(S_n = 0) = d\Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right)(\pi\alpha)^{-1}n^{-\frac{1}{\alpha}} + o\left(n^{-\frac{1}{\alpha}}\right) & \text{si} \quad n \equiv 0 \pmod{d}, \\ P(S_n = 0) = 0 \quad \text{sinon.} & \end{cases}$$

De plus, ces approximations sont uniformes si $S_0 = u_0$, $u_0 \in K$ compact.

Indiquons le principe de la démonstration du théorème 1 (sous l'hypothèse $d = 1$).

Soit

$$W(s) = \sum_{1}^{\infty} s^n P(S_n = 0); \qquad V(s) = \sum_{1}^{\infty} s^n P(\tau_1(0) > n).$$

On a

$$W(s)\,V(s)\,(1-s) = 1.$$

De (1') on montre par un théorème abélien que

$$W(s)\,(1-s)^{\frac{1}{\alpha}} \to \text{Cte}, \qquad \text{soit} \quad V(s)\,(1-s)^{1-\frac{1}{\alpha}} \to \text{Cte}.$$

En utilisant le théorème taubérien de Karamata ([3]), on montre que

$$\left(\sum_1^n \mathrm{P}(\tau_1 > k)\right)\left(\sum_1^n \rho_k\right)^{-1} \to \mathrm{Cte} \qquad (n \to \infty),$$

avec

$$\sum_1^\infty \rho_k s^k = (1-s)^{1-\frac{1}{\alpha}}.$$

De la monotonie des suites $\mathrm{P}(\tau_1 > k)$ et ρ_k on déduit le théorème 1.

On déduit de (1) que τ_1 (o) est dans le domaine d'attraction de la loi stable d'exposant $\beta = 1 - 1/\alpha$. Il en est de même des variables indépendantes équidistribuées τ_1, $\tau_2 - \tau_1$, ..., $\tau_n - \tau_{n-1}$. On en déduit que

$$\tau_n n^{-\frac{1}{\beta}} \xrightarrow{\mathcal{L}} \gamma + \lambda Z_\beta,$$

γ et λ étant à déterminer.

On a $X_{\tau_n} = n$. Cette relation permet de démontrer le théorème 3

$$\{\mathrm{P}(X_n < k) = \mathrm{P}(\tau_k > n)\}.$$

On en déduit $\gamma = 0$ et λ.

Étudions maintenant l'hypothèse (H). (H) et la nature récurrente de S_n montrent que le processus de Markov S_{τ_i} satisfait à la condition de Doeblin ([4]). Il existe pour ce processus une probabilité stationnaire unique Q. Soit

$$S^*_{\tau_i} = \int_{\mathrm{I}} S_{\tau_i\, 1-u}\, d\mathrm{Q}(u)$$

et les temps d'arrêt τ^*_i associés. La suite de variables $U^*_i = \tau^*_{i+1} - \tau^*_i$ équidistribuées, indépendantes, peut être étudiée par la méthode utilisée pour démontrer (1). On a

$$\lim_n n\,\mathrm{P}(S_n \in \mathrm{I})\,\mathrm{P}(U^*_i > n) = \mathrm{Cte}.$$

De plus, la condition de Doeblin assure d'une convergence en loi de $\tau_{i+1} - \tau_i$ vers U^*_i de type exponentiel. D'où

$$n^{-\frac{1}{\beta}} \sum_1^n (\tau_{i+1} - \tau_i) \xrightarrow{\mathcal{L}} Z_\beta.$$

Remarque 3. — Sous des hypothèses assez larges, on peut montrer que Q est la mesure de Lebesgue portée par I. Le théorème de H. Weyl montre que S_{τ_i} est équidistribuée p. s., f étant intégrable Lebesgue on peut étudier par ces méthodes des résultats ergodiques pour $f(S_i)$. [*Voir* ([1]) à ce sujet.]

Remarque 4. — On peut obtenir des résultats presque sûrs, qui dans le cas $\alpha = 2$, sont les suivants :

Soit M_n une suite croissante avec $\lim_n M_n = +\infty$:

A. $\sum_1^\infty M_n^{-1/2} < \infty \Rightarrow \tau_n M_n^{-1} \to 0$ p. s.;

B. $\sum_1^\infty M_n^{-1/2} = \infty \Rightarrow \overline{\lim_n} \, \tau_n M_n^{-1} = \infty$ p. s.

Si, de plus, $M_n = o(n^{2-\varepsilon})$, $\varepsilon > 0$, $\lim_n \tau_n M_n^{-1} = \infty$ p. s.

Si, par contre, $n^2 = o(M_n)$,

$$\underline{\lim} \, \tau_n M_n^{-1} = 0 \quad \text{p. s.} \qquad \text{et} \qquad \tau_n M_n^{-1} \xrightarrow{\text{Pr}} 0.$$

Remarque 5. — La plupart des résultats sont généralisables au cas $\alpha = 1$.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Kallianpur et Robbins, *Duke Math. J.*, 21, 1954, p. 285.

(2) Bretagnolle et Dacunha-Castelle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4584.

(3) D. Widder, *The Laplace Transforms*, 1946.

(4) J. Doob, *Stochastic processes*, 1953.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Le problème de la séparation des variables pour les systèmes dynamiques scléronômes de fonction hamiltonienne quadratique mais non homogène en les momentoïdes.* Note (*) de M. **Georges Mayne**, transmise par M. Frans van den Dungen.

Pour un système à n coordonnées orthogonales, il existe n cas de séparabilité distincts au sens de Levi-Civita (1).

Théorème. — *On peut associer à la fonction hamiltonienne*

$$(1)\qquad \mathrm{H} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} g^{ii} p_i^2 - \sum_{i=1}^{n} \mathrm{A}^i p_i + \mathrm{V}(x^1, \ldots, x^n)$$

n types distincts de systèmes dynamiques intégrables par séparation des variables.

L'introduction de (1) dans les conditions de séparabilité de Levi-Civita donne lieu au système différentiel (I)

$$(\mathrm{I})\quad \left\{ \begin{array}{ll}
(2) & g^{ii} g^{jj} g^{kk}_{ij} - g^{ii} g^{jj}_i g^{kk}_j - g^{jj} g^{kk}_i g^{ii}_j = 0, \\
(3) & g^{ii} g^{jj} g^{ii}_{ij} - g^{ii} g^{jj}_i g^{ii}_j - g^{jj} g^{ii}_i\, g^{ii}_j = 0, \\
(4) & g^{ii} \mathrm{A}^j g^{ii}_{ij} - g^{ii} \mathrm{A}^j_i g^{ii}_j - \mathrm{A}^j g^{ii}_j g^{ii}_i = 0, \\
(5) & \frac{1}{2}\mathrm{A}^i g^{jj} g^{ii}_{ij} + g^{ii} g^{jj} \mathrm{A}^i_{ij} - g^{ii} g^{jj}_i \mathrm{A}^i_j - \frac{1}{2}\mathrm{A}^i g^{jj}_i g^{ii}_j - g^{jj} \mathrm{A}^i_i g^{ii}_j - \frac{1}{2} g^{jj} \mathrm{A}^i_j g^{ii}_i = 0, \\
(6) & \mathrm{A}^j g^{ii} g^{kk}_{ij} - g^{ii} \mathrm{A}^j_i g^{kk}_j - \mathrm{A}^j g^{ii}_j g^{kk}_i = 0, \\
(7) & g^{ii} g^{jj} \mathrm{A}^k_{ij} - g^{ii} g^{jj}_i \mathrm{A}^k - g^{jj} \mathrm{A}^k_i g^{ii}_j = 0, \\
(8) & \frac{1}{2}\mathrm{A}^i \mathrm{A}^j g^{ii}_{ij} + g^{ii} \mathrm{A}^j \mathrm{A}^i_{ij} - \frac{1}{2}\mathrm{A}^i_j \mathrm{A}^j g^{ii}_j - g^{ii} \mathrm{A}^j_i \mathrm{A}^i_j - \frac{1}{2}\mathrm{A}^i_j \mathrm{A}^j g^{ii}_i - g^{ii}_j \mathrm{A}^j \mathrm{A}^i_i = 0, \\
(9) & \mathrm{A}^i \mathrm{A}^j g^{kk}_{ij} - \mathrm{A}^i \mathrm{A}^j_i g^{kk}_j - \mathrm{A}^i_j \mathrm{A}^j g^{kk}_i = 0 \qquad (i \neq j \neq k), \\
(10) & g^{ii} g^{jj} \mathrm{V}_{,ij} + g^{ii} \mathrm{A}^j \mathrm{A}^j_{ij} + \mathrm{A}^j g^{jj} \mathrm{A}^i_{ij} - g^{ii} g^{jj}_i \mathrm{V}_{,j} - g^{ii} \mathrm{A}^j_i \mathrm{A}^j_j - \mathrm{A}^i g^{jj}_i \mathrm{A}^i_j \\
 & \qquad - g^{ii}_j g^{jj} \mathrm{V}_{,i} - g^{ii}_j \mathrm{A}^j \mathrm{A}^j_i - g^{jj} \mathrm{A}^i_j \mathrm{A}^i_i = 0 \\
 & \qquad\qquad (i, j, k = 1, \ldots, n). \\
(11) & g^{ii} \mathrm{A}^j \mathrm{A}^k_{ij} - g^{ii} \mathrm{A}^j_i \mathrm{A}^k_j - g^{ii}_j \mathrm{A}^j \mathrm{A}^k_i = 0, \\
(12) & g^{ii} \mathrm{A}^j \mathrm{V}_{,ij} + \mathrm{A}^i \mathrm{A}^j \mathrm{A}^i_{ij} - g^{ii} \mathrm{A}^j_i \mathrm{V}_{,j} - \mathrm{A}^i \mathrm{A}^j_i \mathrm{A}^i_j - g^{ii}_j \mathrm{A}^j \mathrm{V}_{,i} - \mathrm{A}^i_i \mathrm{A}^j \mathrm{A}^i_i = 0, \\
(13) & \mathrm{A}^i \mathrm{A}^j \mathrm{A}^k_{ij} - \mathrm{A}^i \mathrm{A}^j_i \mathrm{A}^k_j - \mathrm{A}^i_j \mathrm{A}^j \mathrm{A}^k_i = 0, \\
(14) & \mathrm{A}^i \mathrm{A}^j \mathrm{V}_{,ij} - \mathrm{A}^i \mathrm{A}^j_i \mathrm{V}_{,j} - \mathrm{A}^i_j \mathrm{A}^j \mathrm{V}_{,i} = 0.
\end{array} \right.$$

Ce système (I) est complété par les conditions

$$\left. \begin{array}{lr}
(15) & \theta^j_i g^{kk}_j = 0 \\
(16) & \theta^j_i \mathrm{A}^k_j = 0 \\
(17) & \theta^j_i \dfrac{\partial}{\partial x^j}\left(\mathrm{V} - \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{A}^{j2}}{g^{jj}}\right) = 0
\end{array} \right\} \quad (i \neq j,\ k \neq j),$$

dans lesquelles on a posé

$$\theta^j_i = \frac{g^{jj}_i}{g^{jj}} - \frac{\mathrm{A}^j_i}{\mathrm{A}^j}.$$

Les possibilités de définir des systèmes séparables reposent donc sur les différentes hypothèses qu'on peut formuler à propos des expressions θ_i^j rassemblées dans un tableau carré

$$\begin{matrix} \bullet & \theta_1^2 & \theta_1^3 & \dots & \dots & \theta_1^n \\ \theta_1^2 & \bullet & \theta_2^3 & \dots & \dots & \theta_2^n \\ \theta_3^1 & \theta_3^2 & \bullet & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \theta_n^1 & \theta_n^2 & \dots & \dots & \theta_n^{n-1} & \bullet \end{matrix}$$

1. Supposons que tous les éléments de la 1re colonne soient différents de zéro. On ne diminue en rien la généralité du raisonnement en choisissant la 1re colonne puisqu'on peut toujours s'y ramener par permutations opérées sur les variables de Lagrange $x^1, \dots, x^n$.

$$\theta_k^1 \neq 0 \quad (k = 2, \dots, n) \quad \rightarrow \quad g_1^{hh} = A_1^h = 0 \quad (h = 2, \dots, n)$$

en vertu de (15) et (16). De plus, pour que g_k^{11} et A_k^1 diffèrent de zéro, il faut encore que

$$\theta_t^l = 0 \qquad (l \neq t,\ l,\ t = 2, \dots, n).$$

Tous les éléments du tableau sont nuls, sauf ceux de la 1re colonne; ce cas de séparabilité est caractérisé par les relations

$$A^l = K_l(x^l)\, g^{ll} \qquad (l = 2, \dots, n).$$

2. Si un des éléments de cette première colonne est nul, par exemple θ_2^1, les éléments de la 2e colonne ne sont plus nécessairement nuls, d'où l'alternative :

a. $$\theta_k^2 = 0 \qquad (k = 3, \dots, n),$$

cas particulier de 1. avec $A^1 = f(x^1 x^3 \dots x^n)\, g^{11}$;

b. $\theta_k^2 \neq 0 \quad (k = 3, \dots, n) \quad \rightarrow \quad g_q^{tt} = A_q^t = 0 \quad (t \neq q;\ t = 1, 2, \dots, n;\ q = 1, 2)$.

Les autres éléments du tableau étant nuls, on définit un nouveau cas de séparabilité pour lequel

$$A^l = K_l(x^l)\, g^{ll} \qquad (l = 3, 4, \dots, n).$$

3. $\theta_r^1 = 0\ (r = 2{,}3)$: les éléments des 2e et 3e colonnes ne sont plus nécessairement nuls d'où quatre possibilités

a. $$\theta_k^2 = 0 \quad (k \neq 2), \qquad \theta_k^3 = 0 \quad (k \neq 3),$$

cas particulier de 1.;

b. $$\theta_k^2 \neq 0 \quad (k = 3, 4, \dots, n), \qquad \theta_k^3 = 0 \quad (k \neq 3),$$

cas particulier de 2.*b*.

c. $$\theta_k^3 \neq 0 \quad (k = 2, 4, \dots, n), \qquad \theta_k^2 = 0 \quad (k \neq 2),$$

c'est 3*b* quand on permute x^2 et x^3,

d. $$\theta_k^2 \neq 0, \qquad \theta_k^3 \neq 0 \quad (k > 3).$$

Il en résulte

$$g_q^{tt} = A_q^t = 0 \qquad (t \neq q;\ t = 1, 2, \ldots, n;\ q = 1, 2, 3).$$

Ce nouveau cas de séparabilité se caractérise donc par

$$A^l = K_l(x^l)\, g^{ll} \qquad (l > 3).$$

4. $\theta_r^1 = 0$ ($r = 2, \ldots, s$). Comme précédemment, pour définir des systèmes séparables distincts de ceux déjà obtenus, il faut que

$$\theta_v^u \neq 0 \quad (u = 2, 3, \ldots, s;\ v > s) \;\rightarrow\; g_q^{tt} = A_q^t = 0 \quad (t \neq q;\ t = 1, 2, \ldots, n;\ q = 1, 2, \ldots, s)$$
$$\rightarrow\; A^l = K_l(x^l)\, g^{ll} \quad (l > s).$$

Si $s = n - 1$:

$$\begin{array}{l} A^m = A^m(x^m, x^n) \\ g^{mm} = g^{mm}(x^m, x^n) \end{array} \qquad (m = 1, \ldots, n-1),$$
$$A^n = A^n(x^n);\qquad g^{nn} = g^{nn}(x^n) \rightarrow A^n = K_n g^{nn}.$$

5. $\theta_r^1 = 0$ ($r = 2, \ldots, n$). Si certains éléments extérieurs à la 1re colonne diffèrent de zéro, on se ramène par permutations sur les variables $x^1, \ldots, x^n$ à des cas déjà envisagés. Il faut donc que

$$\theta_i^j = 0 \quad (i \neq j;\ i, j = 1, \ldots, n) \;\rightarrow\; A^k = K_k(x^k)\, g^{kk} \quad (k = 1, \ldots, n).$$

Le système (I) est compatible et les fonctions g^{kk} et V sont du type de Stäckel.

Chaque cas de séparabilité est caractérisé par le fait que s colonnes du tableau comportent des éléments différents de zéro; comme $0 \leq s \leq n-1$, il y aura donc n types distincts de systèmes séparables ($s = n$ ne peut être envisagé puisque $g_q^{tt} = A_q^t = 0$ ($t, q = 1, \ldots, n,\ t \neq q \rightarrow s = 0$).
Pour $n = 3$:

a. $\theta_k^1 \neq 0 \quad (k = 2, 3) \;\rightarrow\; g_1^{33} = g_1^{22} = A_1^3 = A_1^2 = 0, \qquad \theta_3^2 = \theta_2^3 = 0;$

b. $\left\{\begin{array}{l} \theta_2^1 = 0 \quad \text{avec} \quad \theta_3^2 \neq 0 \rightarrow A_2^1 = g_2^{11} = A_2^3 = g_2^{33} = 0 \\ \text{et} \quad g_1^{33} = g_1^{22} = A_1^3 = A_1^2 = 0 \quad \text{car} \quad \theta_3^1 \neq 0; \end{array}\right.$

c. $\theta_i^j = 0 \qquad (i \neq j;\ i, j = 1, 2, 3),$

C'est la classification à laquelle nous avait conduit la détermination des cas de séparabilité pour les systèmes tridimensionnels [2].

(*) Séance du 16 décembre 1963.
(1) T. Levi-Civita, *Math. Ann.*, 59, 1904, p. 381.
(2) G. Mayne, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4129.

(*Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles,
50, avenue Franklin-Roosevelt, Bruxelles 5, Belgique.*)

ÉLASTICITÉ. — *Une solution approchée du problème du poinçon rigide à base plane bornée convexe non elliptique.* Note (*) de M. **Liviu Solomon**, présentée par M. Jean Leray.

On propose une méthode de solution approchée du problème du poinçon rigide à base plane non elliptique. A ce but, on utilise la fonction de torsion de Prandtl — aisément déterminable exactement ou par voie expérimentale. Les exemples des poinçons à base plane triangulaire ou carrée donnent la possibilité de juger sur la précision de la méthode.

1. Désignons par $f(x, y)$ la fonction de Prandtl pour une barre cylindrique de section simplement connexe $\mathcal{D}$

$$\Delta f = -2, \qquad f|_{\mathrm{fr}\,\mathcal{D}} = 0 \tag{1}$$

et par $p(x, y)$ la pression sous un poinçon à base plane identique à $\mathcal{D}$, solution du système

$$\frac{2\pi\mu}{1-\nu}\,\delta = \iint_{\mathcal{D}} \frac{p(\xi, \eta)}{\sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2}}\, d\xi\, d\eta \quad \text{en } \mathcal{D}, \tag{2}$$

$$\mathrm{P} = \iint_{\mathcal{D}} p(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta, \tag{3}$$

où μ est la constante de Coulomb, ν le coefficient de Poisson, δ la pénétration (constante) du poinçon, et P la charge totale.

La seule solution exacte connue pour $\mathcal{D}$ borné est celle pour un domaine de contact elliptique (¹). Dans ce cas, on a la relation

$$p(x, y) = \frac{\mathrm{P}}{2\pi\sqrt{a^2 + b^2}} \frac{1}{\sqrt{f(x, y)}} \tag{4}$$

(où a, b sont les demi-axes de l'ellipse $\mathcal{D}$).

La méthode approchée de M. I. Gorbounov-Possadov (²) — qui cherche la solution de (2) sous une forme polynomiale, donc bornée en $\overline{\mathcal{D}}$ — contredit le fait (évident du point de vue physique) que $p(x, y) \to \infty$ pour $(x, y) \to \mathrm{fr}\,\mathcal{D}$. La démonstration de ce fait a été récemment donnée par I. Zamphiresco (³) (pour un domaine convexe borné).

L'analogie entre la configuration des lignes de niveau pour la fonction de Prandtl et celle des lignes d'égale pression pour le même $\mathcal{D}$, ainsi que la relation exacte (4), suggèrent de chercher une solution approchée de (2), (3) sous la forme

$$p(x, y) = \frac{c(x, y)}{\sqrt{f(x, y)}}, \tag{5}$$

où $c(x, y)$ est une fonction de correction.

Pour qu'une telle solution convienne, il faut évidemment que le potentiel de simple couche de (2) garde dans $\mathcal{D}$ une valeur constante. Cette condition doit permettre de déterminer $c(x, y)$.

A titre d'exemple nous avons choisi le cas t du triangle équilatéral, et le cas c du carré. Les calculs nécessaires ont été effectués par I. Zamphiresco à l'aide de la calculatrice électronique C. I. F. A. 101 (60 opérations élémentaires par seconde).

En prenant $c(x, y) = \text{Cte}$, on constate que le potentiel de densité (5) tend vers l'infini aux sommets du polygone. En désignant par d_i la distance de (x, y) au sommet (i), on a choisi la fonction de correction sous la forme d'un produit $\prod d_i^m$, où $m = \text{Cte}$.

2. Les expressions des fonctions de Prandtl $f_t(x, y)$ et $f_c(x, y)$ sont connues ([4]). Rappelons que la première a une forme polynomiale.

Pour le triangle équilatéral de hauteur 3, nous obtenons de (3) et (5),

$$(6)\qquad p_t(x, y) = \frac{P}{j_t}\frac{(d_1 d_2 d_3)^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{f_t(x, y)}}, \qquad j_t = \iint_{\mathcal{D}_t} \frac{(d_1 d_2 d_3)^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{f_t(x, y)}}\, dx\, dy = 23{,}71$$

tandis que (2) devient

$$(7)\qquad \delta = \frac{1-\nu}{2\pi\mu}\frac{P}{j_t} v_t(x, y),$$

où l'intégrale

$$(8)\qquad v_t(x, y) = \iint_{\mathcal{D}_t} \frac{(d_1 d_2 d_3)^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{f_t(\xi, \eta)}\sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2}}\, d\xi\, d\eta$$

peut être calculée dans $\mathcal{D}_t$.

De la même manière, pour le carré du côté 2 on déduit

$$(9)\qquad p_c(x, y) = \frac{P}{j_c}\frac{(d_1 d_2 d_3 d_4)^{\frac{1}{5}}}{\sqrt{f_c(x, y)}}, \qquad j_c = \iint_{\mathcal{D}_c} \frac{(d_1 d_2 d_3 d_4)^{\frac{1}{5}}}{\sqrt{f_c(x, y)}}\, dx\, dy = 14{,}13,$$

La formule (7) reste valable pour l'indice c, où les valeurs

$$(10)\qquad v_c(x, y) = \iint_{\mathcal{D}} \frac{(d_1 d_2 d_3 d_4)^{\frac{1}{5}}}{\sqrt{f_c(\xi, \eta)}\sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2}}\, d\xi\, d\eta$$

peuvent être calculées en $\mathcal{D}_c$.

Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU I.

x.	y.	$v_t(x, y)$.
0	0,95	27,19
0	0,50	27,11
0	0,00	27,05
0	−1,00	27,19
0	−1,90	27,03
1,3	0,85	27,27

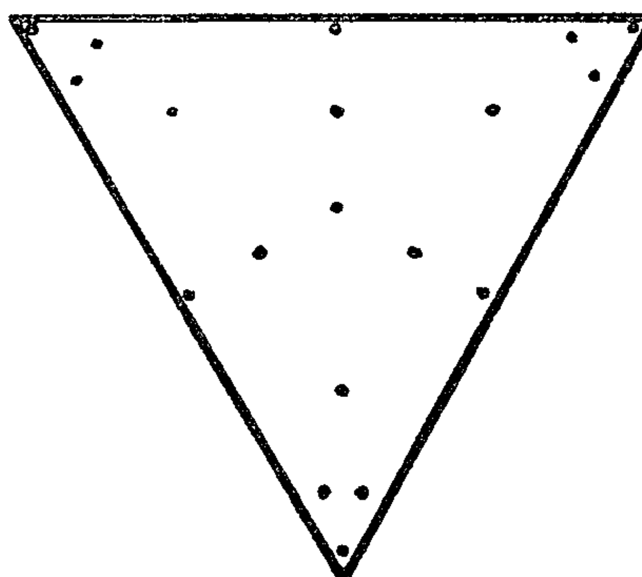
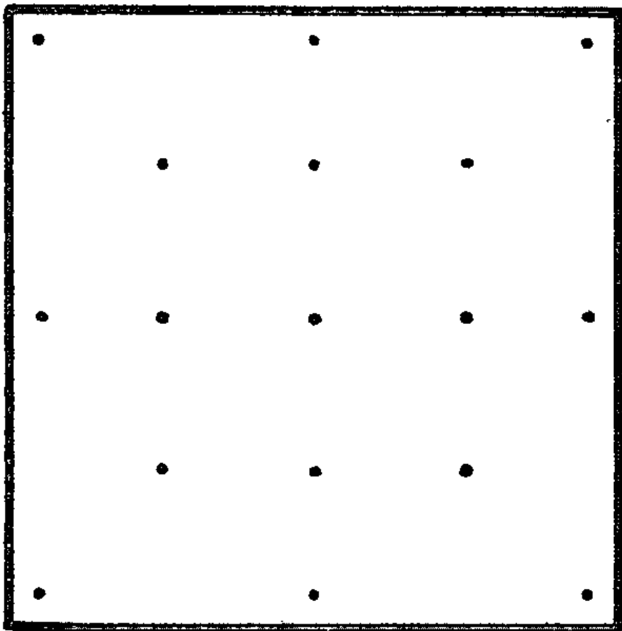


TABLEAU II.

x.	y.	$v_c(x, y)$.
0	0,0	19,12
0	0,5	18,69
0	0,9	19,30
0,5	0,5	18,69
0,9	0,9	19,87



Dans le cas t, cela donne une oscillation moindre que 1 % pour des valeurs prises dans 19 points que couvrent d'une manière convenable $\mathcal{D}_t$. Dans le cas c, les points sont en nombre de 17, et l'oscillation est de 6 %, ce qui cst dû à la petite vitesse de travail de la calculatrice, qui a obligé à retenir dans $f_c(x, y)$ seulement les premiers 5 termes de la série : pour $1 \sqrt{f_c(x, y)}$, les modifications près de la frontière sont appréciables.

Pour la pression minimale on obtient

$$(11) \qquad p_t(0, 0) = 0,45\,p_m, \qquad p_c(0,0) = 0,48\,p_m,$$

où p_m est la pression moyenne. Rappelons que pour le cercle le coefficient de p_m est de 0,50.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) I. I. STAERMANN, *Kontaktnaja zadatschea théorii ouprougosti*, Moscou, 1949.

(2) M. I. GORBOUNOV-POSSADOV, *Balki i plitij na ouprougom osnovanii*, Moscou, 1949.

(3) L. SOLOMON et I. ZAMPHIRESCO, *Some approximative formulae and solutions in the contact problem for punches with a plane bounded non-elliptical basis* (*Symposium I. U. T. A. M.*, 1963, sous presse).

(4) S. P. TIMOSHENKO et J. N. GOODIER, *Theory of Elasticity*, New-York, 1951.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la forme des courbes de traction et leur évolution dans le cas d'alliages aptes au durcissement structural.* Note (*) de M. **Pierre Langue**, présentée par M. André Lallemand.

Certains auteurs se sont préoccupés de donner une forme analytique à la fonction de plasticité $\sigma = f(x)$ prise dans la phase initiale des déformations (σ représentant les efforts et x les déformations). Celle généralement admise en première approximation est de la forme

$$\sigma = kx^n = \sigma_n \left(\frac{x}{n}\right)^n,$$

dans laquelle k et n sont deux constantes dépendant du matériau déformé et σ_n la valeur prise par σ au point $x = n$. On admet aussi que la fonction de plasticité $\sigma = f(x)$ devient linéaire au-delà du point $(2n, \sigma_{2n})$.

Cette représentation de la fonction de plasticité peut être considérée comme suffisante pour être appliquée dans des problèmes d'équilibre de corps élastoplastiques déformés. Il n'en est plus ainsi par exemple si l'on désire connaître avec plus de précision le couple de rappel d'oscillateurs élastiques et pouvoir ainsi déterminer leur défaut d'isochronisme.

Si l'on considère un barreau dans un certain état M d'efforts déformations (σ, x), si on le déforme légèrement plus pour l'amener à un état M′ voisin de M, en lui fournissant un travail $\Delta\mathcal{T}$, une partie ΔW_x de celui-ci servira à accroître l'énergie potentielle élastique. On peut montrer que *la proportion d'énergie supplémentaire fournie et transformée en énergie potentielle élastique est égale à*

$$(1) \qquad p(x) = \frac{\Delta W_x}{\Delta\mathcal{T}} = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}\alpha_0} = \frac{E_x}{E_0},$$

α étant l'inclinaison de la tangente à la courbe de traction en M et α_0 celle de la tangente initiale.

tg α_0 est proportionnelle au module initial E_0 et tg α au module E_x en M pour une déformation x du barreau.

On peut assimiler $p(x)$ à une probabilité et dire qu'étant donné un état de déformation d'un barreau, c'est celle qui existe pour qu'un travail élémentaire des forces extérieures soit transformé en énergie potentielle élastique.

$p(x)$ varie d'une manière continue au cours d'un essai de traction depuis l'unité jusqu'à zéro au moment de la rupture, $p(x)$ peut être considéré comme une fonction de l'allongement relatif x du barreau.

On a

$$(2) \qquad \sigma(x) = E_0 \int_0^x p(x)\, dx.$$

Une courbe de traction est donc entièrement caractérisée par la connaissance du module initial E_0 et de la fonction $p(x)$.

L'expérience nous a montré que la fonction $p(x)$ pouvait être représentée avec une bonne approximation par une somme de termes

$$p(x) = p_0 + p_1 + p_2 + \ldots, \tag{3}$$

dont chacun d'eux est représenté par une courbe de Laplace-Gauss :

$$p_i = A_i e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_i}{q_i}\right)^2}, \tag{4}$$

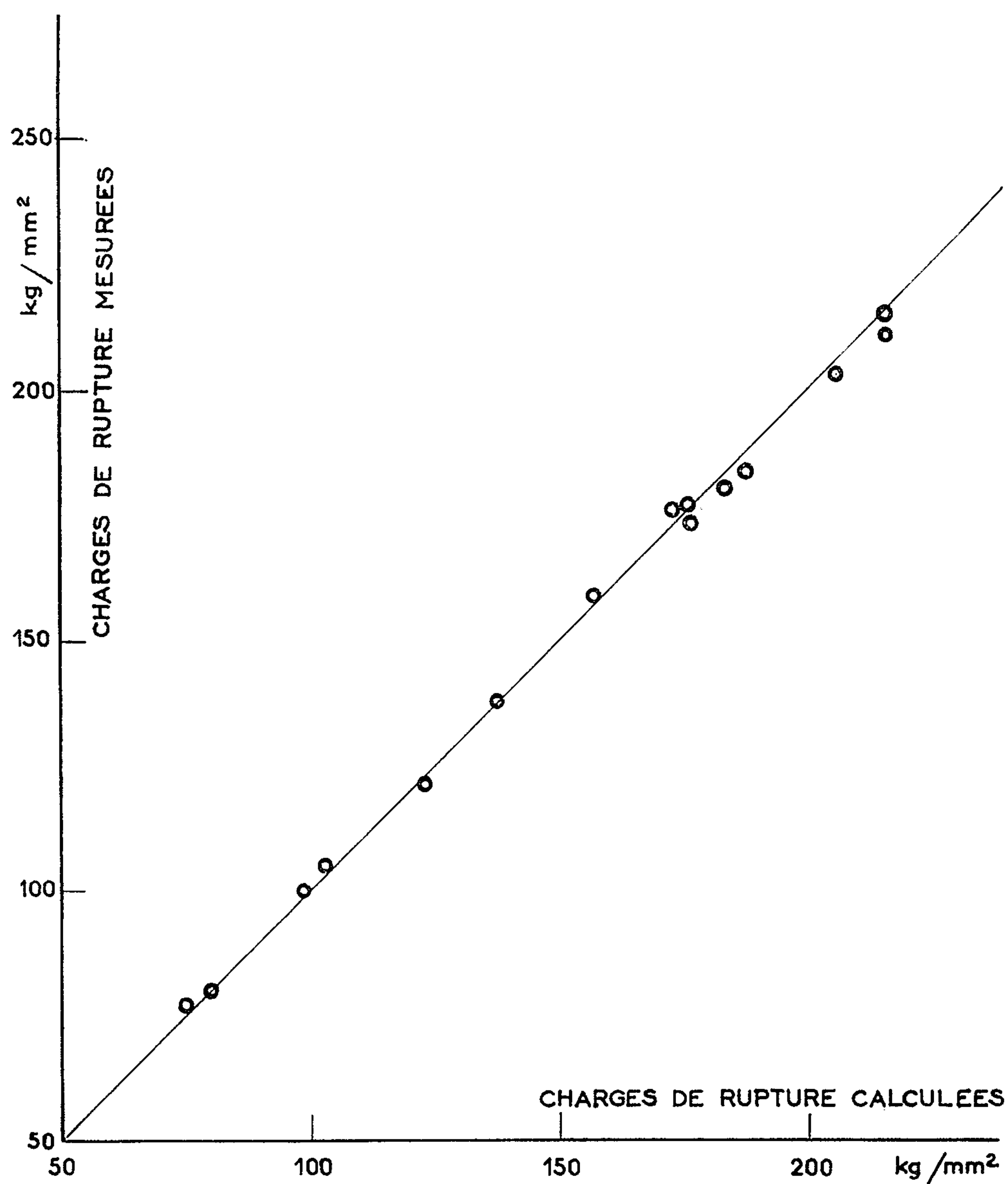


Fig. 1. — Charges de rupture calculées et mesurées.

fonction de la déformation et dans laquelle :

A_i est son amplitude;

q_i son écart type;

x_i la déformation pour laquelle la courbe p_i atteint son maximum A_i.

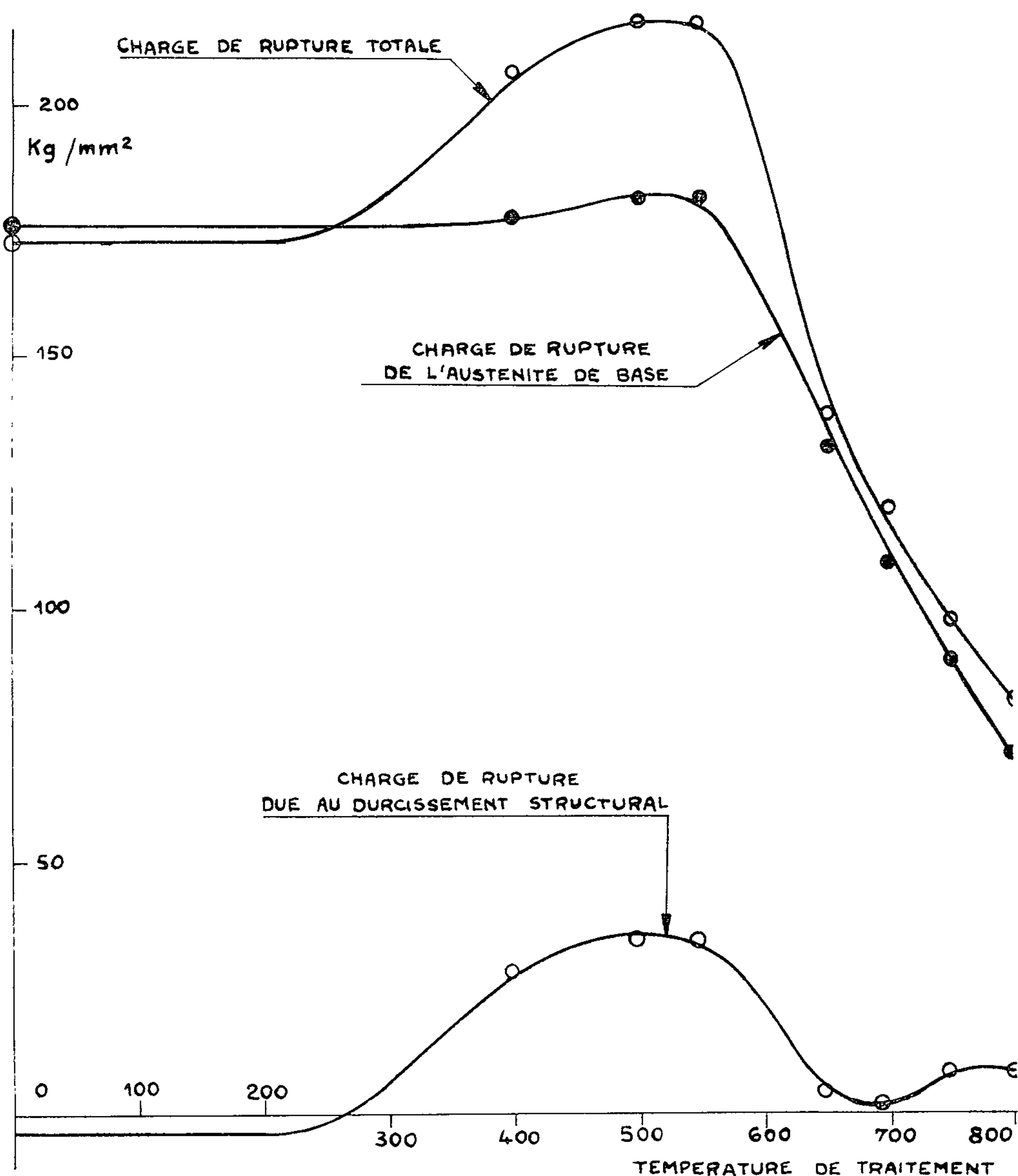


Fig. 2. — Durcissement structural des Élinvars.

On voit, d'après ce qui précède, que $p(x)$ représentant la variation du module en fonction de la déformation, peut se décomposer suivant un spectre de distribution gaussienne, fonction de la déformation. On peut considérer $p(x)$ comme la somme de probabilités élémentaires p_0, p_1, p_2,....

Nous supposerons, d'une part que chacune des probabilités p_i dépend d'une manière univoque d'une cause particulière C_i et, d'autre part, qu'on

puisse faire varier C_i en faisant varier un certain paramètre t_i. Nous pourrons considérer p_i et C_i comme deux fonctions paramétriques de t_i qui pourra être par exemple la température d'un traitement thermique subi par le barreau.

L'expérience montre que si la série (3) est ordonnée suivant les abscisses x_i croissantes, elle l'est aussi suivant l'importance décroissante de ses termes, pratiquement deux ou trois termes suffisent pour représenter $p(x)$ avec une précision suffisante, p_0 est la partie *principale de p*, les termes suivants composent le *résidu.*

En appliquant la formule (2) à chacun des termes, on peut déterminer pour chacune des causes C_i les efforts qu'elle fait naître à l'intérieur du barreau déformé. En explicitant, nous aurons respectivement pour la partie principale et pour chacune des parties du résidu :

$$(5)\quad \begin{cases} \sigma_0(x) = E_0 \int_0^x e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{q_0}\right)^2} dx, & \\ \sigma_1(x) = E_1 \int_0^x e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_1}{q_1}\right)^2} dx, & \text{avec } E_1 = E_0 A_1, \\ \sigma_2(x) = E_2 \int_0^x e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_2}{q_2}\right)^2} dx, & \text{avec } E_2 = E_0 A_2. \end{cases}$$

En particulier, les charges de rupture que peuvent supporter la partie principale et chaque partie du résidu sont données par

$$(6)\quad R_0 = \sqrt{2\pi}\,\frac{E_0 q_0}{2}, \qquad R_1 = \sqrt{2\pi}\,E_1 q_1, \qquad R_2 = \sqrt{2\pi}\,E_2 q_2,$$

la charge de rupture totale R étant évidemment $R = R_0 + R_1 + R_2, \ldots$.

Nous avons appliqué ces considérations à l'étude sur des rubans de Métélinvar du durcissement structural provoqué par la précipitation des carbures lors du dernier traitement thermique subi par ces rubans.

La figure 1 montre la concordance très satisfaisante entre les charges de rupture mesurées directement sur la machine de traction et celles déterminées par la formule (6).

La figure 2 représente en fonction de la température du traitement thermique subi par ces rubans, la partie principale R_0 de la charge de rupture qu'on peut attribuer à l'austénite de base, et la partie due au résidu et qu'on peut attribuer à l'effet du durcissement structural.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(Centre Technique de l'Industrie Horlogère,
39, avenue de l'Observatoire, Besançon.)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *La théorie des deux lignes. Essais des lubrifiants.* Note (*) de M. **Maurice Godet**, transmise par M. René Thiry.

On peut expliquer certaines contradictions obtenues à la suite d'essais de lubrifiants en tenant compte du changement de configuration des éprouvettes apporté par l'usure.

Si, depuis 40 ans, plusieurs machines d'essai capables de mesurer l'usure ou la charge de grippage correspondant à un lubrifiant donné ont été mises au point, il n'existe pas encore aujourd'hui de méthodes qui permettent à l'ingénieur ou au chimiste de parvenir à une évaluation rapide et sûre d'une huile ou d'un additif. De plus, on constate que sur la même machine, les résultats sont difficiles à reproduire, que la charge finale permise dépend des écarts de charge qui l'ont précédée et que, d'une machine à l'autre, le classement en valeur de plusieurs huiles s'effectue souvent dans un ordre différent. Aussi pour simplifier l'interprétation de ces résultats, on a fait appel aux méthodes statistiques et à l'expérience qui permet d'établir des corrélations entre les résultats obtenus sur une machine donnée et le comportement observé dans une application pratique. Enfin les conditions de l'essai sont strictement contrôlées. Mais indépendamment des mesures prises jusqu'ici pour tirer parti des données, même contradictoires, obtenues sur bancs d'essai, un grand nombre de causes de ces contradictions apparentes sont encore inconnues. Pour nous, elles s'expliquent si l'on considère le changement apporté par l'usure à la configuration des surfaces frottantes et par là même à l'apport hydrodynamique au point de contact des éprouvettes des machines.

Parmi les nombreuses machines de laboratoire, nous pouvons en isoler trois (machines Timken, I.f.E, et quatre billes) qui présentent des configurations d'éprouvettes typiques : galet contre plan, galet contre galet, sphère contre sphère. Considérons (*fig.* 1) la forme des surfaces de contact de ces machines au début et en cours d'essai. Bornons-nous au cas de la machine Timken dont nous avons dessiné (*fig.* 1 *a* et 1 *b*) deux configurations extrêmes A et B. Pour la première, à cause des déformations élastiques, la surface portante S_A est fonction de la charge Q ($S_A = k\,Q^{1/2}$, $k =$ Cte); pour la seconde, la surface portante S_B, ne pouvant s'étendre comme S_A, est pratiquement indépendante de la charge ($S_B =$ Cte). Donc pour A, on utilise les lois de l'élastohydrodynamique ($Q_A = a\,U^n$; $a =$ Cte; $n > 1$; Q_A, charge en A; U, vitesse) et en B, les lois de l'hydrodynamique classique ($Q_B = b\,U$; $b =$ Cte; Q_B, charge en B) pour la même épaisseur de film minimale $h_A = h_B$. Utilisant la représentation de la théorie des deux lignes [1], on porte (*fig.* 2) la ligne thermique T à gauche et les lignes hydrodynamiques H_A et H_B à droite [2]. Rappelons que sur le plan Q, U, et pour une configuration C donnée, nous nous trouvons dans une région de contact

métallique (ou d'usure) à gauche de la ligne H_C (ligne H de C) et dans une région hydrodynamique (sans usure) à sa droite.

Les courbes R_A et R_B sont les résultantes correspondant aux droites H_A et H_B. Evidemment pendant l'essai, l'usure fait que la configuration des pièces s'éloigne de A et se rapproche de B.

Commençons l'expérience au point M (Q_A, U_A) (*fig.* 3), situé à gauche de H_A, condition nécessaire pour qu'il y ait usure. Si l'expérience se prolonge indéfiniment, l'éprouvette inférieure se creusera jusqu'à ce que la

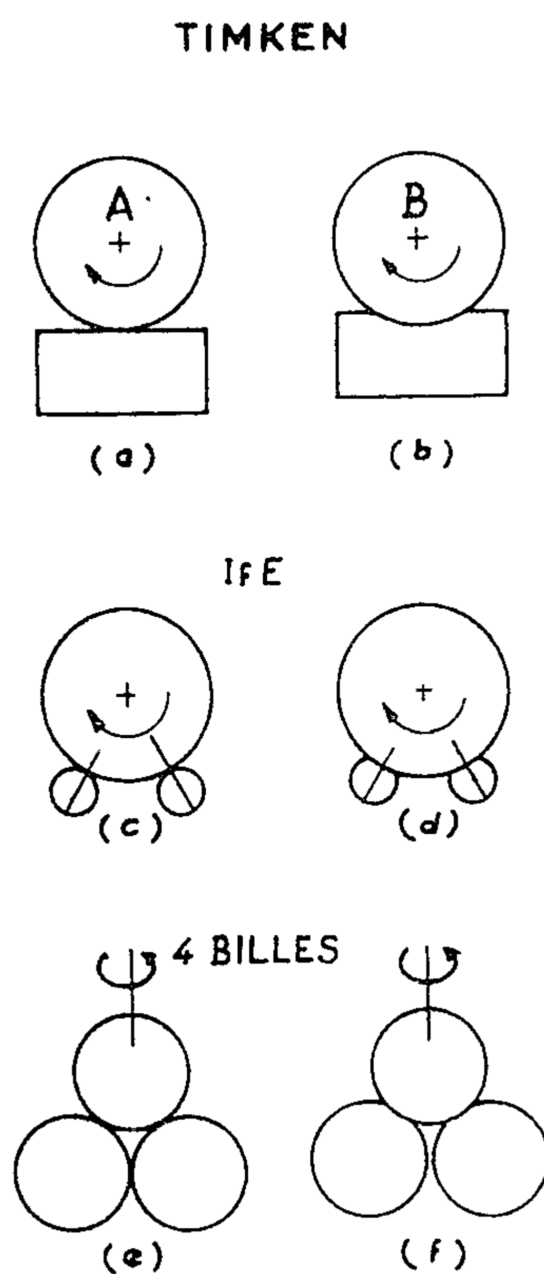


Figure 1

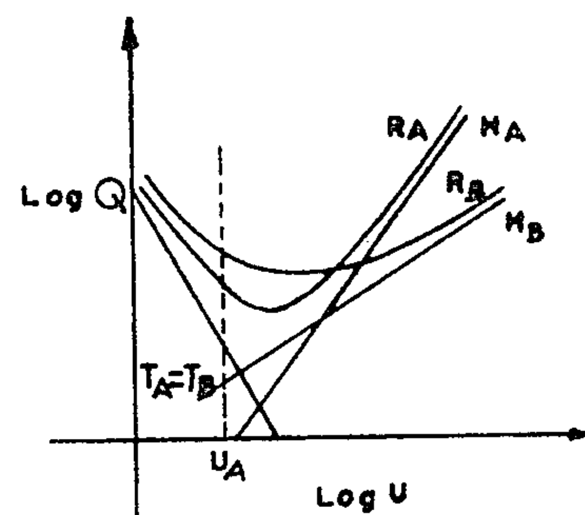


Figure 2

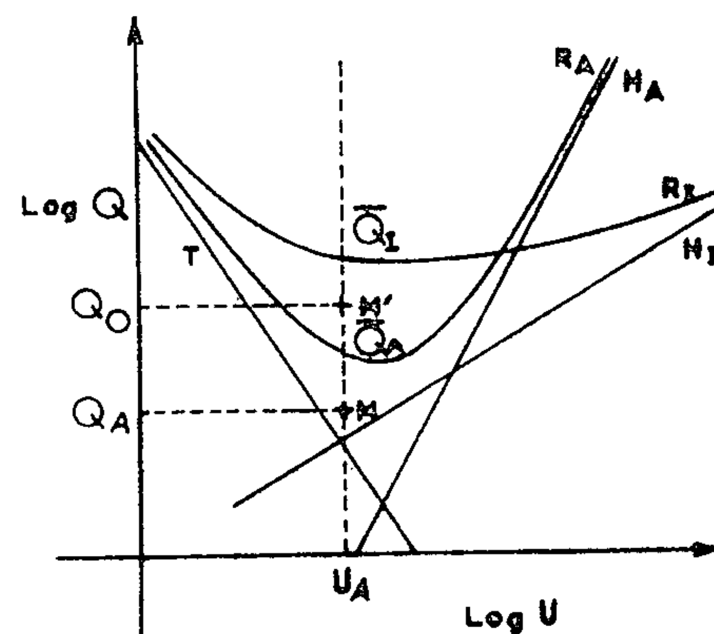


Figure 3

formation d'un film d'huile entre les surfaces frottantes empêche l'usure de se poursuivre. Ce stade sera atteint quand le point M aura passé de la région de contact à la région hydrodynamique ou plus précisément quand la configuration d'équilibre E étant atteinte la ligne H_E qui lui correspond passera par M. Mais arrêtons l'expérience en I, position intermédiaire entre A et E à laquelle correspondent les lignes H_I et R_I. A la vitesse U_A du point M, $\overline{Q}_I$ et $\overline{Q}_A$ sont respectivement les charges maximales (ou charges de grippage) correspondant à I et à A. Nous avons $\overline{Q}_I > \overline{Q}_A$. Continuons l'expérience, mais augmentons la charge, nous nous trouvons en M' (Q_0, U_A), $Q_0 > Q_A$. Si $Q_0 > \overline{Q}_I$, il y aura grippage. Si $\overline{Q}_A < Q_0 < \overline{Q}_I$, la configu-

ration instantanée I pourra supporter la charge Q_0 alors que dans la configuration originale A, il y aurait eu grippage. I est donc lubrifiable grâce à un apport hydrodynamique dont A ne bénéficiait pas.

Ce schéma nous montre comment l'écart de charge $\Delta Q = Q_0 - Q_A$ peut modifier la charge de grippage. Bien entendu, si ΔQ est grand, nous nous trouverons plus facilement dans la situation $Q_0 > \overline{Q}_I$ que dans la situation $\overline{Q}_A < Q_0 < \overline{Q}_I$ ou même $Q_0 < \overline{Q}_A$. Donc, plus l'écart de charge est grand, plus la charge de grippage sera petite. Cela correspond à la réalité.

Considérons maintenant le mouvement des lignes H. Il est bien évident qu'au cours de deux expériences répétées, on n'obtiendra la même charge de grippage que si au moment de l'application de cette charge les lignes H sont identiques; il faut donc que la durée de chaque essai soit précisément minutée, car le temps est le seul paramètre dont dépend l'inclinaison des lignes H, sur lequel l'expérimentateur peut exercer son contrôle.

Considérons enfin deux huiles K et L qui ont des propriétés antigrippantes égales (lignes thermiques T_K et T_L confondues) mais des propriétés anti-usure différentes. K provoque une plus grande usure que L. Dans des conditions identiques de charge et de vitesse la ligne H de K (H_K) s'inclinera plus rapidement que H_L et la résultante R_K sera inscrite au dessus de R_L. L'expérience faite avec K, bénéficiant d'un apport hydrodynamique plus important supportera des charges plus importantes que L. Donc, dans certaines machines d'essais K paraîtra supérieure à L bien qu'en fait, à certains égards, l'huile K soit inférieure à L. Toutefois dans une machine mesurant l'usure, l'ordre du classement sera inversé. Donc, selon d'une part les propriétés antiusure et antigrippantes du lubrifiant et d'autre part la rapidité avec laquelle une configuration particulière d'éprouvettes de machines peut évoluer, on peut d'une machine à l'autre (et indépendamment des propriétés qu'on mesure) obtenir des classements d'huiles très différents.

En résumé nous avons vu que des considérations liées au changement de configuration du point de contact peuvent expliquer : 1° l'inconstance des résultats des machines; 2° l'influence des écarts de charge sur la charge de grippage; 3° les différences de classement des mêmes huiles selon la machine. A ces considérations doivent s'ajouter les explications plus classiques mais toujours valables : états de surface, dureté, contrôle de charge, de vitesse, etc. Il est bien évident que les démonstrations nécessairement schématiques construites autour de la machine Timken peuvent être extrapolées à d'autres machines et particulièrement aux machines à quatre billes et I.f.E. pour lesquelles le changement de configuration est encore plus prononcé (*fig.* 1).

Il existe donc pour chaque étape située entre les deux séries de configurations (*a*, *c*, et *e* d'une part et *b*, *d* et *f* de l'autre) de la figure 1, une figure 2 correspondante. Or les deux lignes T et H ainsi que leur résultante R forment

en quelque sorte le cadre de l'expérience. D'après ce qui précède il est évident que plus le cadre se modifie, plus l'interprétation des résultats devient difficile. Ceci nous amène à considérer et à définir la machine à cadre fixe, c'est-à-dire une machine pour laquelle l'usure des éprouvettes n'entraîne pas un changement sensible de leur configuration. La machine à disques en est un exemple .Le « cadre » de l'engrenage varie du pied à la tête de la dent, mais il est constant pour chaque point correspondant à chaque dent. La simplification apportée à l'interprétation des résultats par les machines à cadre fixe est énorme, elle ne doit pas toutefois cacher l'immensité du nombre des conditions fixes dont l'ingénieur et le chimiste doivent tenir compte pour arriver à une évaluation complète d'un lubrifiant.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) M. Godet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 48.

(2) Pour simplifier cette discussion, nous postulerons que les lignes T_A et T_B sont identiques bien qu'il soit vraisemblable que T_B s'inscrive au-dessus de T_A. Cette modification tendrait à accentuer les différences entre les conditions A et B que nous voulons signaler ici.

(*Institut National des Sciences appliquées, Lyon-Villeurbanne, Rhône.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Calcul approché des solutions de problèmes avec singularité de Prandtl.* Note (*) de M. **Robert Sibille**, présentée par M. Albert Caquot.

Pour illustrer l'efficacité pratique de la méthode, proposée en ([1]) (dont nous reprenons les notations), de calcul des solutions approchées de problèmes de Mécanique des sols dans lesquels interviennent des singularités de Prandtl, nous présentons ici son application au problème classique plan du mur de soutènement.

Rappelons que le massif, limité par deux plans, de traces OA et OB sur le plan vertical (*fig.* 1), est en équilibre limite. Le matériau, cohérent et pesant, obéit à la loi de Coulomb. Sur OA, la répartition des charges est donnée par une fonction analytique et régulière.

La solution est connue dans la zone régulière OAC, limitée par la frontière OA et la bicaractéristique OC (de la 1[re] ou de la 2[e] famille selon le type d'équilibre choisi le long de OA). En nous plaçant dans le plan r, θ [*cf.* ([1])], OC devient O_1C_1 et le segment O_1O_2 est une bicaractéristique (de la 2[e] ou de la 1[re] famille). Nous connaissons en O_1 (zone I) toutes les dérivées de ξ et η en x et y ou en r et θ. Nous pouvons calculer en O_1 (zone II) [*cf.* ([2]) et *fig.* 2] :

$$\left(\frac{\partial\xi}{\partial r}\right)_{O_1}^{II},\quad \left(\frac{\partial^2\xi}{\partial r^2}\right)_{O_1}^{II},\quad \left(\frac{\partial\eta}{\partial r}\right)_{O_1}^{II},\quad \left(\frac{\partial^2\eta}{\partial r^2}\right)_{O_1}^{II}.$$

Dans la zone II, nous recherchons la solution sous la forme [*cf.* ([1])]

$$\xi = \bar{\xi}_0(\theta) + r\bar{\xi}_1(\theta) + r^2\bar{\xi}_2(\theta) + \ldots + r^n\xi_n(r, \theta),$$
$$\eta = \bar{\eta}_0(\theta) + r\bar{\eta}_1(\theta) + r^2\bar{\eta}_2(\theta) + \ldots + r^n\eta_n(r, \theta).$$

On en déduit pour $r = 0$:

$$\frac{\partial\xi}{\partial r} = \bar{\xi}_1,\qquad \frac{\partial^2\xi}{\partial r^2} = 2\bar{\xi}_2,\qquad \frac{\partial^p\xi}{\partial r^p} = p\,!\,\bar{\xi}_p \qquad (p \leq n),$$
$$\frac{\partial\xi}{\partial\theta} = \frac{\partial\bar{\xi}_0}{\partial\theta},\qquad \frac{\partial^2\xi}{\partial\theta^2} = \frac{\partial^3\xi}{\partial\theta^3} = \ldots = 0;$$
$$\frac{\partial^2\xi}{\partial r\,\partial\theta} = \frac{d\bar{\xi}_1}{d\theta},\qquad \frac{\partial^3\xi}{\partial r^2\,\partial\theta} = 2\frac{d\bar{\xi}_2}{d\theta},\qquad \frac{\partial^3\xi}{\partial r\,\partial\theta^2} = \frac{d^2\bar{\xi}_1}{d\theta^2};$$
$$\frac{\partial^{p+q}\xi}{\partial r^p\,\partial\theta^q} = p\,!\,\frac{d^q\bar{\xi}_p}{d\theta^q}$$

et des relations analogues pour η.

Si O_1O_2 est une bicaractéristique de la 2[e] famille, les $\bar{\xi}_i$ et $\bar{\eta}_i$ sont données en ([1]) pour $\bar{\xi}_1$ et $\bar{\eta}_1$ et par les relations générales suivantes :

pour $i \geq 2$:

$$\bar{\eta}_i = C_i\,e^{i\,\mathrm{tg}\,\rho\theta} \qquad (C_i \text{ est une constante})$$

$$\bar{\xi}_i = \frac{\bar{\eta}_i}{i+1} - \frac{1}{2(i+1)}\left[(\bar{\xi}_1 - \bar{\eta}_1)\frac{d\bar{\xi}_{i-1}}{d\theta} + (\bar{\xi}_2 - \bar{\eta}_2)\frac{d\bar{\xi}_{i-2}}{d\theta} + \ldots + (\bar{\xi}_{i-1} - \bar{\eta}_{i-1})\frac{d\bar{\xi}_1}{d\theta}\right].$$

[Nous avons explicité en ([1]) les valeurs ci-dessus pour $i = 2$.]

Si O_1O_2 est une bicaractéristique de la 1re famille les expressions deviennent

$$\bar{\xi}_1 = \frac{e^{2\operatorname{tg}\rho\theta}(\cos\theta - 3\operatorname{tg}\rho\sin\theta)}{2\sigma_0\sin\rho\cos\rho(9\operatorname{tg}^2\rho + 1)} + C'_1 e^{-\operatorname{tg}\rho\theta},$$

$$\bar{\eta}_1 = \frac{\bar{\xi}_1}{2} + \frac{\sin(\theta + 2\mu)e^{2\operatorname{tg}\rho\theta}}{4\sigma_0\sin\rho};$$

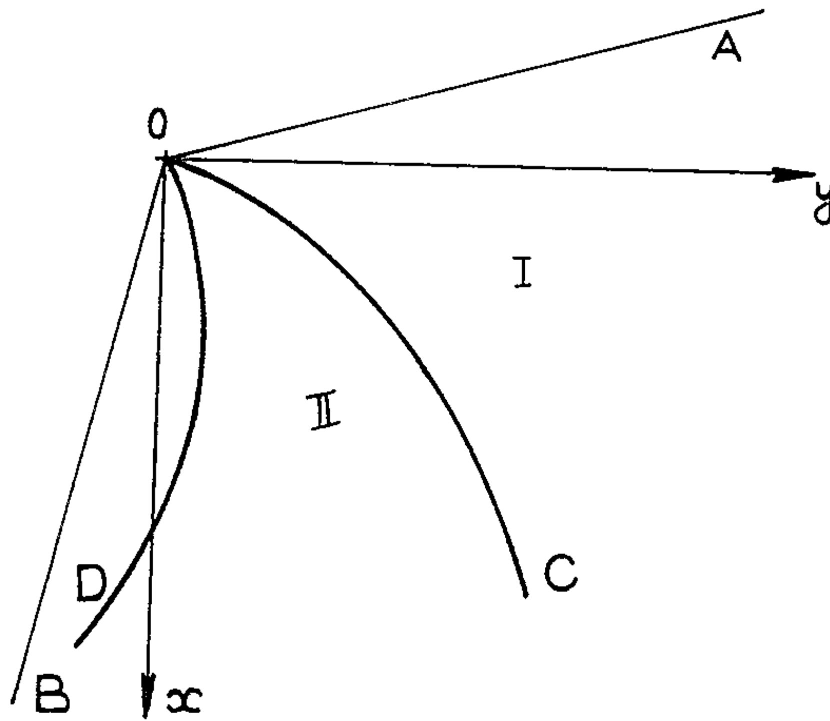


Fig. 1.

pour $i \geqq 2$:

$$\bar{\xi}_i = C'_i e^{-i\operatorname{tg}\rho\theta},$$

$$\bar{\eta}_i = \frac{\bar{\xi}_i}{i+1} + \frac{1}{2(i+1)}\left[(\bar{\eta}_1 - \bar{\xi}_1)\frac{d\eta_{i-1}}{d\theta} + \ldots + (\eta_{i-1} - \xi_{i-1})\frac{d\bar{\eta}_1}{d\theta}\right].$$

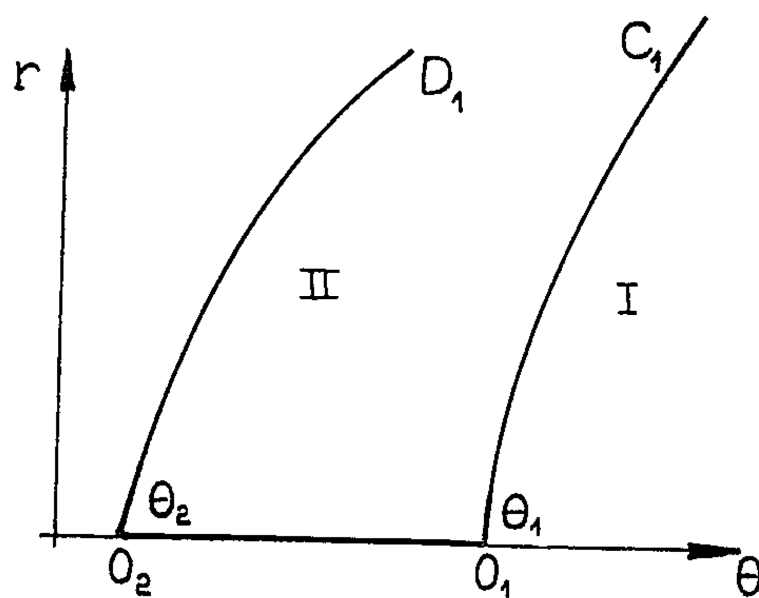


Fig. 2.

Nous calculons les constantes C_1, C_2 (ou C'_1, C'_2) en écrivant au point O_1 (zone II) :

$$\bar{\xi}_1(\theta_1) = \left(\frac{\partial\xi}{\partial r}\right)_{O_1}^{II} \text{connu}, \qquad \bar{\xi}_2(\theta_1) = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\xi}{dr^2}\right)_{O_1}^{II} \text{connu}$$

$$\left[\text{ou} \quad \eta_1(\theta_1) = \left(\frac{\partial\eta}{\partial r}\right)_{O_1}^{II}\right].$$

Il est alors facile d'obtenir en un point quelconque de O_1O_2 et en particulier en O_2 (pour $\theta = \theta_2$) les valeurs des $\bar{\xi}_i, \bar{\eta}_i$. En nous limitant à $i = 2$ nous aurons les dérivées du premier et du deuxième ordre en r et θ de ξ et η d'où l'équation approchée de la caractéristique OD et les valeurs de ξ et η le long de cette caractéristique par les développements

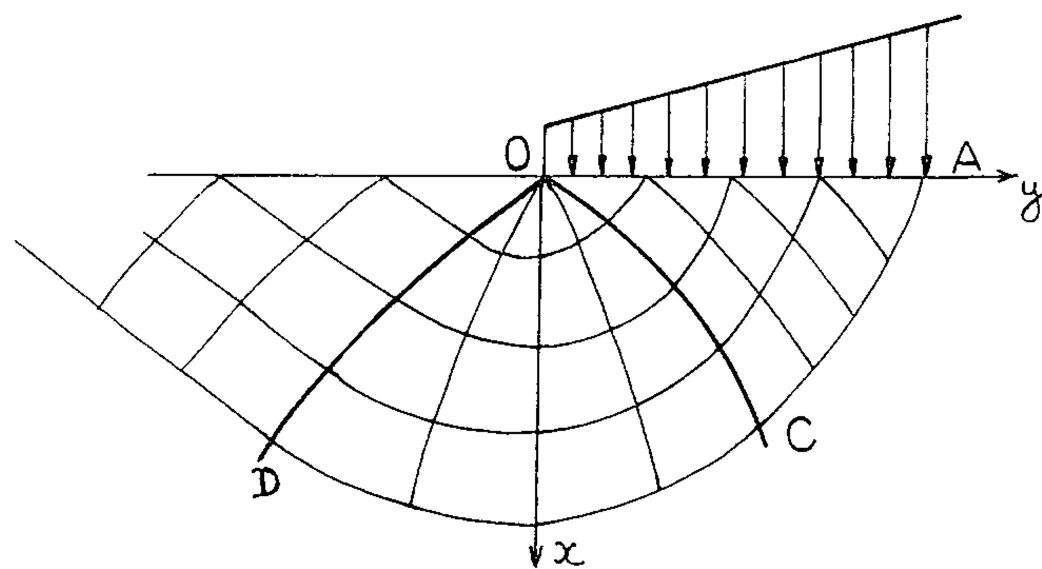


Fig. 3.

limités utilisés en (2). Nous donnons ci-dessous les résultats numériques obtenus dans deux problèmes dont les solutions approchées sont connues; on a ainsi un test utile de la précision obtenue par notre méthode.

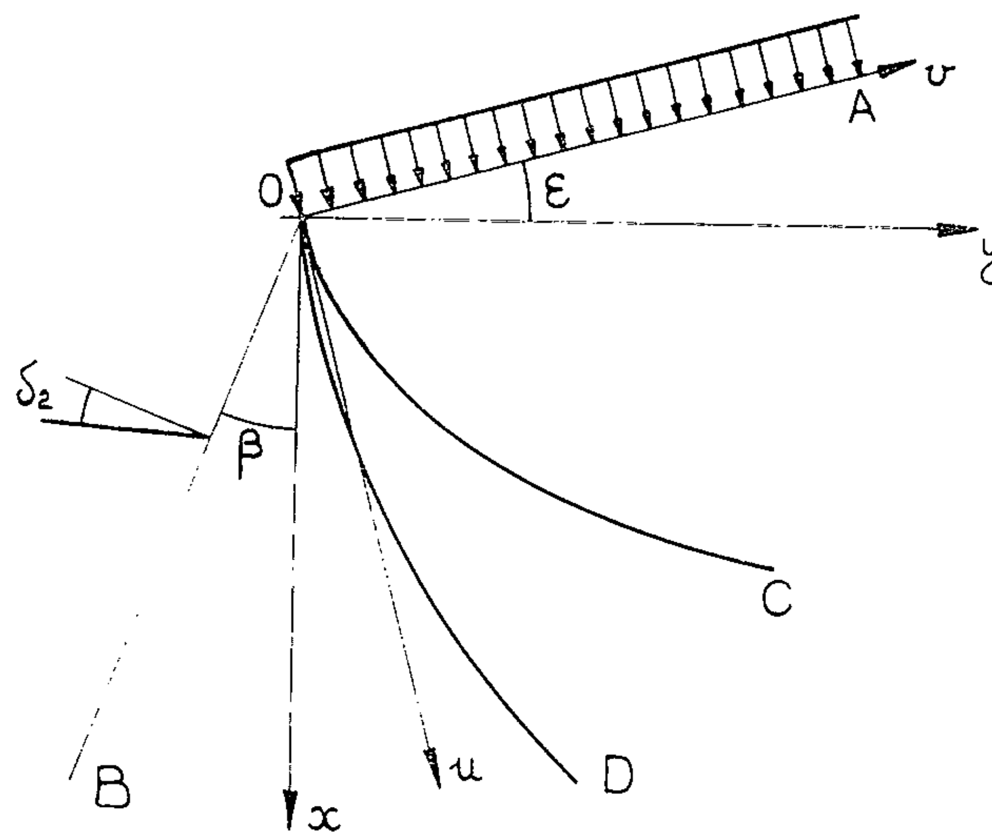


Fig. 4.

A. *Problème du mur de soutènement avec surface horizontale* [*cf.* (2) et (3)]. — Rappelons que le long de la frontière OA les charges sont normales et varient linéairement (*fig.* 3). L'équilibre le long de OA est un équilibre de butée, OC est alors une bicaractéristique de la 2e famille.

Données numériques :

$\rho = 30^\circ$. $\sigma_y = 40 + 4y$, $\varphi(0, y) = 0$ pour $y > 0$, $\varphi(0, y) = -\frac{\pi}{2}$ pour $y < 0$.

ZONE II : *Détermination de* OD *et de* ξ *et* η *le long de* OD :

	Méthode présente.			Méthode approchée ([2]).			Méthode approchée ([3]).		
x.	y.	ξ.	η.	y.	ξ.	η.	y.	ξ.	η.
0,18......	−0,254	1,658	4,773	−0,253	1,664	4,776	−0,25	1,65	4,77
0,86......	−1,174	1,783	4,840	−1,16	1,826	4,880	−1,18	1,78	4,85
1,66......	−2,189	1,924	4,916	−2,18	2,006	5,046	−2,20	1,92	4,94

B. *Problème du mur de soutènement avec surface libre inclinée* (cf. ([4]) et ([5])]. Sur OA le massif supporte une charge uniforme et le long de OB la contrainte est inclinée d'un angle constant δ_2 (*fig.* 4). L'équilibre le long de OA est un équilibre de poussée; O_1O_2 est alors une bicaractéristique de la 1re famille. Les données numériques sont :

$$\rho = 20^\circ,\qquad \beta = -40^\circ,\qquad \varepsilon = \frac{\rho}{3} = 6^\circ 40' \qquad \delta_2 = 10^\circ.$$

ZONE II : *Détermination de* OD *et* ξ *et* η. — Nous obtenons dans les axes Ouv l'équation approchée de la caractéristique OD sous forme d'une cubique

$$v = -0{,}211\,u + 0{,}3973\,u^2 - 0{,}2311\,u^3,$$

alors que ([4]) donne

$$v = -0{,}211\,u + 0{,}3618\,u^2 - 0{,}1732\,u^3.$$

Pour ξ et η nous écrivons

$$\xi = 2{,}2619 + 1{,}8606\,r - 0{,}6374\,r(\theta + 0{,}2079) - 0{,}6207\,r^2,$$
$$\eta = 1{,}2237 + 1{,}116\,r - 2(\theta + 0{,}2079) - 0{,}0958\,r(\theta + 0{,}2079) - 0{,}1951\,r^2,$$

alors que ([4]) donne

$$\xi = 2{,}2619 + 1{,}7881\,r - 0{,}3899\,r(\theta + 0{,}2079) - 0{,}7132\,r^2,$$
$$\eta = 1{,}2237 + 1{,}1103\,r - 2(\theta + 0{,}2079) + 0{,}4877\,r(\theta + 0{,}2079) - \ldots - 0{,}5699\,r^2.$$

Les développements que nous donnons en r et θ sont rigoureusement exacts jusqu'aux termes d'ordre r^3 exclusivement. La comparaison des formules permet d'apprécier les progrès accomplis par rapport à ([4]).

	Méthode présente.			Calculs par ([4]).			Calculs par ([5]).		
u.	v.	ξ.	η.	v.	ξ.	η.	v.	ξ.	η.
0,1577...	−0,0243	2,5374	1,2862	−0,0250	2,5265	1,2889	−0,0250	2,5193	1,2811
0,3819...	−0,0355	2,909	1,3911	−0,0374	2,826	1,3658	−0,0380	2,8002	1,3552

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) J. KRAVTCHENKO et R. SIBILLE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3297.

([2]) R. SIBILLE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 365.

([3]) V. V. SOKOLOVSKI, *Statics of Soils Media*, Butterworths Scientific Publication, London, 1960, p. 52-55.

([4]) E. DEMBICKI et R. SIBILLE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 593.

([5]) M. HAJAL, *Thèse* 3e *cycle*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1961.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Mouvement des satellites artificiels de la Terre à partir des solutions du problème des deux centres fixes.* Note (*) de M. CHRISTIAN MARCHAL, présentée par M. Maurice Roy.

1. Le problème du mouvement d'un point soumis à l'attraction newtonienne de deux masses ponctuelles fixes est résolu depuis longtemps. L'avantage de ce schéma pour représenter, en première approximation, le mouvement des satellites artificiels de la Terre repose sur les considérations qui suivent.

Les dissymétries du potentiel terrestre constituent de loin la cause la plus importante des perturbations pour un satellite proche. Or, ce potentiel est assimilable à celui de deux centres fixes (en positions imaginaires, car la Terre est aplatie, et non allongée) avec une erreur 1000 fois plus petite que son assimilation à celui d'un seul centre. En appliquant, par exemple, la théorie des perturbations aux solutions du problème des deux centres pour obtenir l'effet des termes dépendant de la longitude dans le développement du potentiel terrestre réel, on obtient tout de suite un résultat très précis, car les « perturbations » — différences entre les forces réelles et les forces dues aux deux centres fictifs — sont alors très petites : en négligeant le second ordre, l'erreur sur la position n'est que de 30 m.

2. La partie de révolution autour de l'axe des pôles du potentiel terrestre s'écrit habituellement :

$$U = -\frac{\mu}{r}\left[1 - \sum_{n=2}^{\infty} J_n \frac{R^n}{r^n} P_n(\sin\varphi)\right],$$

μ, masse de la Terre × constante de la gravitation;
r, distance au centre de la Terre;
φ, déclinaison (+ vers le Nord);
R, rayon équatorial terrestre;
$P_n(\sin\varphi)$, polynome de Legendre d'ordre n;
J_n, constantes du potentiel terrestre.

Le potentiel de deux masses fixes sur l'axe des pôles donnant les mêmes termes jusqu'à J_3 est

$$U_0 = -\frac{\mu}{r}\left[1 - \sum_{n=2}^{\infty} I_n \frac{R^n}{r^n} P_n(\sin\varphi)\right];$$

$I_2 = J_2 = 1082,48.10^{-6}$

$I_3 = J_3 = -2,56.10^{-6}$

$I_4 = \frac{J_3^2}{J_2} - J_2^2 = -1,18.10^{-6}$ au lieu de $J_4 = -1.84.10^{-6}$

$I_5 = \frac{J_3^3}{J_2^2} - 2J_2J_3 = +0,005.10^{-6}$ » » $J_5 = -0,064.10^{-6}$

$I_6 \sim J_2^3 \sim 0$ » » $J_6 = 0,39.10^{-6}$

(Évaluation de 1961 (Kosaï);)

. . . .

L'approximation obtenue est de 10^{-6} (il en est aussi de même pour les termes du potentiel réel dépendant de la longitude), donc 1000 fois meilleure que l'approximation par le terme newtonien simple.

Nous poserons

$$U - U_0 = U_Q = \frac{\mu}{r} \sum_{n=4}^{\infty} Q_n \frac{R^n}{r^n} P_n(\sin\varphi),$$

$$Q_n = J_n - I_n.$$

3. Le mouvement autour de deux centres fixes se développe de manière simple à partir de six paramètres très proches des éléments osculateurs sans avoir leurs variations à courte période. On peut les appeler :

a, demi-grand axe;
e, excentricité;
i, inclinaison sur l'équateur;
Ω, ascension droite du nœud équatorial ascendant;
θ, argument du périgée;
t_0, instant de passage au périgée.

Pour une orbite « 2 centres » donnée a, e, i, t_0 sont fixes, Ω, θ varient proportionnellement à v anomalie vraie « 2 centres », très proche de l'anomalie vraie osculatrice et qui sert de paramètre de description.

Ainsi, par exemple, la distance au centre r est donnée par

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + e\cos v}{p} - \frac{J_2 R^2}{2p^3} e^2 \cos 2i \cos 2v + \frac{J_2 R^2 e^3}{16 p^3} \sin^2 i \cos 3v$$
$$- \frac{J_2 R^2}{2p^3}[(1 + e\cos v)^3 - \sin^2 i \sin^2(v + \theta)]$$
$$- \frac{J_3 R}{2 J_2 p^2}(1 + e\cos v)^2 \sin i \sin(v + \theta),$$
$$\text{avec} \quad p = a(1 - e^2).$$

4. L'application de la théorie des perturbations au mouvement précédent revient à chercher les variations de a, e, i, Ω, θ, t_0. Ceci s'effectue, au second ordre près, comme la détermination des variations des éléments osculateurs. On obtient ainsi de manière simple les inégalités calculées par Brouwer loin des inclinaisons critiques ou bien l'influence des termes dépendant de la longitude, ou l'effet de toute autre perturbation.

5. L'application la plus intéressante concerne l'étude des perturbations au voisinage de l'inclinaison critique sous l'influence de U_Q.

Soit U_{Q_1} la moyenne de U_Q sur un tour d'orbite (à a, e, i, t_0, Ω, θ constants). U_{Q_1} partie à longue période de U_Q a seul une influence non négligeable.

U_{Q_1} est une fonction de (a, e, i, θ) :

$$U_{Q_1} = \frac{3 Q_4 R^4 \mu}{8 a^5 (1 - e^2)^{\frac{7}{2}}} \left\{ 1 + \frac{3e^2}{2} - 5\sin^2 i\left[1 + 3e^2\left(\frac{1}{4} + \frac{\sin^2\theta}{2}\right)\right] + 35 \sin^4 i\left[\frac{1}{8} + e^2\left(\frac{1}{16} + \frac{\sin^2\theta}{4}\right)\right]\right\} + Q_6[\ldots] + \ldots.$$

La somme S :

$$S = U_{Q_1} + \frac{\mu J_2 R^2}{4 a^3 (1-e^2)^{\frac{3}{2}}} (3 \sin^2 i - 2) + \frac{3 \mu J_2^2 R^4 (1+e^2)}{20 a^5 (1-e^2)^{\frac{7}{2}}}$$

ne varie que de quantités du troisième ordre et peut jouer le rôle d'une intégrale première qui, associée aux deux autres : l'énergie (d'où $a = \text{Cte}$) et le moment cinétique (d'où $\cos i \sqrt{1-e^2} = \text{Cte}$), permet de résoudre le problème. On obtient ainsi, en posant $e_0 = e$ moyen, $p_0 = a(1-e_0^2)$:

$$F(\theta) = C_1 - (3 J_2 R^2 + \varepsilon)(i - i_c)^2,$$

C_1 est une constante d'intégration;
ε est une constante de l'ordre de $R^2 . 10^{-6}$;
i_c est une constante voisine de l'inclinaison critique (écart maximal $4'$).

$$\begin{aligned} F(\theta) = {} & e_0 \sqrt{5} \sin\theta \left[Q_5 \frac{R^5}{p_0^3} (0,18 + e_0^2 \times 0,03) + Q_7 \frac{R^7}{p_0^5} (0,231 + e^2 + \ldots) + \ldots \right] \\ & - e_0^2 \cos 2\theta \left[Q_4 \frac{R^4}{p_0^2} \left(\frac{3}{40}\right) + Q_6 \frac{R^6}{p_0^4} \left(\frac{21}{40} + e^2 \frac{21}{800}\right) + Q_8 \frac{R^8}{p_0^6} \left[\frac{1323}{2000} + \ldots\right] + \ldots \right] \\ & + e_0^3 \sqrt{5} \sin^3\theta \left[Q_5 \frac{R^5}{p_0^3} (0,14) + Q_7 + \ldots \right] \\ & + e_0^4 \left(\frac{\cos 4\theta}{5} - \cos 2\theta \right) \left[Q_6 \frac{R^6}{p_0^4} (0,945) + \ldots \right]. \end{aligned}$$

Les quantités entre crochets sont des constantes, et

$$\left(\frac{3 J_2 R^2 + \varepsilon}{2 a^3 p_0^4} \mu \right) F(\theta) = C_1 \frac{3 J_2 R^2 + \varepsilon}{2 a^3 p_0^4} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2,$$

θ varie donc vis-à-vis du temps comme soumis au potentiel

$$\left(\frac{3 J_2 R^2 + \varepsilon}{2 a^3 p_0^4} \mu \right) F(\theta),$$

donc proportionnel à $F(\theta)$.

Pour la Terre :

$Q_4 = -0,66 . 10^{-6}$,	$Q_7 = -0,47 . 10^{-6}$,
$Q_5 = -0,07$ »	$Q_8 = 0,02$ »
$Q_6 = 0,39$ »	$Q_9 = 0,12$ »

$F(\theta)$ présente un minimum pour $\theta = 90°$ et, en général, un maximum pour $\theta = 270°$.

L'apex Nord constitue donc un point d'équilibre stable pour le périgée, d'où la possibilité de mouvements de libration du périgée autour de ce point (à longue période : au moins 57 ans), et l'apex Sud est un point d'équilibre, en général instable. Les termes les plus influents sont Q_5 et, surtout, Q_7.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude de la distribution des masses des poussières interplanétaires et de celles des étoiles.* Note (*) de M. **Maurice Surdin**, présentée par M. Francis Perrin.

A partir de deux hypothèses plausibles, on obtient une loi de distribution des poussières interplanétaires en fonction de leurs masses. Cette loi rend bien compte des résultats expérimentaux. Dans la deuxième partie de cette Note, on considère l'état d'équilibre d'un ensemble de corps en interaction avec échange de masse. Une loi de distribution correspondant à celle des étoiles est obtenue.

1. L'étude des poussières interplanétaires présente de multiples aspects. La collection au sol des sphérules supposées être d'origine cosmique et l'étude de leur distribution en fonction de leur masse permet, entre autres, d'estimer le taux d'accroissement de la masse terrestre [(1), (2), (3)]. L'étude des poussières interplanétaires à l'aide de satellites a permis d'estimer le danger que présentent ces poussières pour les véhicules spatiaux et de formuler certaines hypothèses sur la nature du sol lunaire [(4) à (8)]. Certaines études sur la nature de la lumière zodiacale sont basées sur la diffusion de la lumière solaire par ces poussières [(9), (10)].

Les lois de distribution des météorites, météores et astéroïdes en fonction de leurs masses sont étudiées dans le but d'accroître notre connaissance du système solaire [(11) à (14)].

Il est intéressant de noter que les lois de distribution trouvées empiriquement, pour les différents types de poussières (15) cités plus haut sont toutes de même forme (8), à savoir

$$df = \frac{C}{m^a} dm, \qquad (1)$$

où df est le nombre relatif de poussières de masse m à dm près, C une constante et a un nombre voisin de 2.

Puisque $a > 1$ la quantité de matière, mdf par intervalle de masse dm, croît quand la masse des poussières décroît.

Si l'on admet que les petites poussières sont obtenues à partir des grandes par ablation, il y aurait accumulation de matière dans le domaine des faibles masses et appauvrissement dans le domaine des fortes masses. L'effet Poynting-Robertson, c'est-à-dire l'évacuation des poussières de faibles dimensions, du fait de la pression de radiation, vers les confins du système solaire, interdit l'accumulation de la matière dans le domaine des masses faibles. Si l'on considère que l'état actuel est stationnaire il faut admettre l'existence de poussières de très grosse masse; ce rôle pourrait être attribué, par exemple, aux débris de la planète manquante.

Dans ce qui suit on admet qu'une poussière est obtenue par ablation ou fragmentation d'une poussière plus massive. A chaque événement

ablatif une poussière de masse m, perd en moyenne une masse δm, que nous supposons proportionnelle à m, soit

(2) $$\delta m = -\mu m,$$

μ est un nombre très petit, indépendant de m, il pourrait dépendre de la vitesse de la poussière et de son énergie de cohésion par unité de masse.

Après n événements ablatifs la masse de la poussière devient

(3) $$m = m_0 e^{-\mu n}.$$

D'autre part, à chaque événement le nombre de poussières N croît en moyenne de δ N; nous admettons que δ N est proportionnel à N, soit

(4) $$\delta N = \nu N,$$

où ν est un nombre très petit; c'est le rapport entre la durée moyenne qui s'écoule entre deux événements successifs et la durée de vie moyenne de la poussière.

Après n événements le nombre de poussières devient

(5) $$N = N_0 e^{\nu n}.$$

Des équations (3) et (5), on déduit

(6) $$df = \frac{\nu}{\mu} \frac{(m_1)^{\frac{\nu}{\mu}}}{m^{1+\frac{\nu}{\mu}}} dm,$$

où m_1 est la masse minimale de la distribution.

L'expression (6) a la même forme que l'expression empirique (1), leur identification correspond à poser que $\nu/\mu \cong 1$.

2. Dans cette partie de la Note on étudie la distribution à l'équilibre d'un ensemble de corps en interaction avec échange de masse, mais dont la masse totale reste constante; le mécanisme particulier de l'interaction n'est pas spécifié.

On cherche la répartition la plus probable des masses entre les différents corps de l'ensemble, la démonstration qui suit s'inspire de celle qui permet d'obtenir la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann ([a]).

L'élément d'extension-en-phase correspondant au système étudié est proportionnel à Δm. On considère un certain état de l'ensemble et soit n_i le nombre de corps qui dans cet état ont des masses comprises entre m_i et $m_i + \Delta m_i$. La masse totale de l'ensemble est $M = \sum_i n_i m_i$. Soit g_i le nombre des états, possibles *a priori*, du sous-ensemble correspondant à l'intervalle m_i, $m_i + \Delta m_i$; ce nombre est proportionnel à l'élément d'extension en phase correspondant à cet intervalle de masses, $g_i = \text{Cte}.\Delta m_i$.

La probabilité de l'état considéré est proportionnelle au nombre de manières de répartir N objets entre divers intervalles de masse, soit à

$$\mathrm{N}!\prod_i \frac{1}{n_i!},$$

elle est proportionnelle aussi au nombre de manières égal à $g_i^{n_i}$ de répartir n_i corps de chaque intervalle entre les g_i états correspondants, on a

$$\text{(7)} \qquad \mathrm{P} = \mathrm{Cte.}\ \mathrm{N}!\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}.$$

On suppose que les m_i sont assez petits pour qu'on puisse remplacer les sommes par des intégrales mais suffisamment grands pour que les n_i soient grands et qu'on puisse appliquer la formule de Stirling. On a

$$\text{(8)} \qquad \log \mathrm{P} = \sum_i n_i (\log g_i - \log n_i + 1) + \mathrm{Cte.}$$

Pour déterminer l'état le plus probable de l'ensemble on cherche le maximum de log P, en tenant compte du fait que la masse totale et le nombre total des corps de l'ensemble sont constants :

$$\text{(9)} \qquad \begin{cases} 0 = \delta \log \mathrm{P} = \sum_i \delta n_i (\log g_i - \log n_i), \\ 0 = \quad \delta \mathrm{M} = \sum_i \delta n_i m_i, \\ 0 = \quad \delta \mathrm{N} = \sum_i \delta n_i. \end{cases}$$

Utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, il vient

$$0 = \delta \log \mathrm{P} - \alpha \delta \mathrm{N} - \beta \delta \mathrm{M} = \sum_i \delta n_i (\log g_i - \log n_i - \alpha - \beta m_i),$$

d'où

$$\text{(10)} \qquad n_i = g_i e^{-\alpha - \beta m_i} = \mathrm{A} e^{-\beta m_i} dm_i$$

et

$$\text{(11)} \qquad df = \frac{n_i}{\mathrm{N}} = \mathrm{C} e^{-\beta m} dm.$$

Les constantes C et β sont déterminées à l'aide des relations suivantes :

$$\int_0^\infty df = 1 \qquad \text{et} \qquad m_0 = \int_0^\infty m\, df,$$

où $m_0 = \mathrm{M/N}$ est la masse moyenne.

On a finalement

$$df = \frac{1}{m_0} e^{-\frac{m}{m_0}} dm. \tag{12}$$

Comparons la distribution (12) à celle des étoiles déduite de l'expérience. On obtient la distribution des étoiles en fonction de leurs masses à partir de leur distribution en fonction de leur éclat absolu en magnitude, tout au moins pour les étoiles proches du Soleil pour lesquelles on possède des données expérimentales [17]. On utilise pour cela une relation empirique reliant l'éclat absolu en énergie à la masse de l'étoile. Si l'on trace en coordonnées semi-logarithmiques les points expérimentaux ainsi trouvés et une droite dérivée de l'équation (12), on constate que l'accord est bon, avec $m_0 \cong 0{,}5\, m_{\odot}$.

Il faut noter l'incertitude qui existe sur les résultats expérimentaux donnant le nombre des étoiles en fonction de leur éclat et sur la relation qui relie l'éclat à la masse de l'étoile. Malgré cela il serait intéressant de comparer la loi de distribution (12) à la distribution expérimentale des étoiles de la galaxie et, éventuellement, à celle des étoiles de l'univers. Une telle comparaison pourrait donner des indications sur l'état d'équilibre de l'univers au sens d'échange de masse, du moins à l'émission de rayonnement près, et sur la constance du nombre des objets stellaires.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) W. D. Crozier Jr, *Geophys. Res.*, 67, n° 6, 1962, p. 2543.
(2) T. Laevastu et O. Mellis Jr, *Geophys. Res.*, 60, n° 8, 1961, p. 2507.
(3) T. Grejbine, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3735.
(4) P. W. Hodge, *Smithsonian Contr. to Astrophys.*, 5, n° 10, 1961, p. 145; P. W. Hodge et F. W. Wright, *Ibid.*, 5, n° 14, 1962, p. 251.
(5) M. Dubin et C. W. Mc Cracken, *Astron. J.*, 67, n° 5, 1962, p. 248.
(6) C. W. Mc Cracken et M. Dubin, *Lunar Surface Materials Conf.*, Boston, May 1963.
(7) G. S. Hawkins, *Nature*, 197, 1963, p. 181.
(8) F. L. Whipple Jr, *Geophys. Res.*, 68, n° 17, 1963, p. 4929.
(9) C. W. Allen, *M. N. Roy. Astr. Soc.*, 106, 1946, p. 137.
(10) H. C. Van de Hulst, *Astrophys. J.*, 105, 1947, p. 471.
(11) G. S. Hawkins, *Astron. J.*, 65, n° 5, 1960, p. 318.
(12) H. Brown, *Proc. 1st International Space Science Symp.*, 1960, p. 1063.
(13) D. B. Beard, *Rev. Geophys.*, 1, n° 2, 1963, p. 211.
(14) S. Piotrowski, *Acta Astronomica*, série A, n° 5, 1953, p. 115.
(15) Les poussières considérées ici sont des corps solides dont les masses varient dans de très grandes limites (10^{-10} à 10^{10} g).
(16) L. de Broglie, *Éléments de Théorie des Quanta et de Mécanique ondulatoire*, Gauthier-Villars, Paris, 1959.
(17) *Encycl. Brit.*, 21, 1962, p. 324.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Théorie minkowskienne de la gravitation.* Note (*) de M. **Alphonse Capella**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On introduit une théorie minkowskienne de la gravitation dans laquelle les équations du mouvement proviennent de la conservativité de la somme du tenseur impulsion-énergie métrique du champ et du tenseur matériel. La théorie rend compte des « trois effets » sans contenir de paramètres ajustables dans les équations du mouvement.

1. Soit M_4 l'espace-temps de la Relativité restreinte, qui sera rapporté à des coordonnées rectilignes (signature $+---$). Le champ de gravitation est supposé décrit par un tenseur symétrique $h_{\alpha\beta}$, solution des équations

$$(1.1) \qquad -\frac{1}{2}\partial^{\rho}\partial_{\rho}\left(h_{\alpha\beta}-\frac{1}{2}g_{\alpha\beta}h\right)=T_{\alpha\beta},$$

où $h=g^{\alpha\beta}h_{\alpha\beta}$ et $T_{\alpha\beta}=4\pi[(\rho+p)u_{\alpha}u_{\beta}-pg_{\alpha\beta}]$. Les équations du champ (1.1) dérivent du lagrangien

$$(1.2) \qquad L=\frac{1}{4}\left(\partial_{\rho}h_{\sigma\tau}\partial^{\rho}h^{\sigma\tau}-\frac{1}{2}\partial_{\rho}h\,\partial^{\rho}h\right)-T_{\rho\sigma}h^{\rho\sigma}\equiv L_{L}-T_{\rho\sigma}h^{\rho\sigma}.$$

A partir du lagrangien L_L du champ libre on obtient le tenseur canonique

$$(1.3) \qquad \tilde{t}_{\alpha\beta}=\frac{1}{2}\partial_{\alpha}h_{\rho\sigma}\partial_{\beta}h^{\rho\sigma}-\frac{1}{4}g_{\alpha\beta}\partial_{\rho}h_{\sigma\tau}\partial^{\rho}h^{\sigma\tau}-\frac{1}{4}\partial_{\alpha}h\,\partial_{\beta}h+\frac{1}{8}g_{\alpha\beta}\partial_{\rho}h\,\partial^{\rho}h.$$

Le tenseur symétrique t est alors formé à l'aide de la formule bien connue

$$(1.4) \qquad t_{\alpha\beta}=\tilde{t}_{\alpha\beta}+\frac{1}{2}\partial_{\rho}(-S^{\alpha\beta,\rho}+S^{\beta\rho,\alpha}+S^{\alpha\rho,\beta}),$$

$$(1.5) \qquad S^{\alpha\beta,\rho}=-2\frac{\partial L_L}{\partial\partial_{\rho}h^{\sigma\tau}}(h^{\sigma\alpha}g^{\tau\beta}-h^{\sigma\beta}g^{\tau\alpha})=-h^{\alpha\sigma}\partial^{\rho}h^{\beta}_{\sigma}+h^{\beta\sigma}\partial^{\rho}h^{\alpha}_{\sigma}.$$

Par substitution de (1.5) dans (1.4) il vient, en tenant compte des équations du champ pour le vide qui assurent la symétrie du tenseur (1.4),

$$(1.6) \qquad t_{\alpha\beta}=\tilde{t}_{\alpha\beta}+\frac{1}{2}\left[\partial_{(\alpha}h_{\sigma\beta)}\partial_{\rho}h^{\rho\sigma}-\partial_{(\alpha}h_{\sigma\rho}\partial^{\rho}h^{\sigma}_{\beta)}+h^{\rho\sigma}\partial_{\rho}\partial_{(\alpha}h_{\sigma\beta)}-h_{\sigma(\beta}\partial_{\alpha)}\partial_{\rho}h^{\rho\sigma}\right].$$

Les indices entre parenthèses doivent être symétrisés; ainsi $A_{(\alpha\rho\beta)}=A_{\alpha\rho\beta}+A_{\beta\rho\alpha}$. Si l'on calcule la divergence de (1.6), on obtient en vertu de (1.1) :

$$(1.7) \qquad \partial^{\alpha}t_{\alpha\beta}=-T^{\rho\sigma}(\partial_{\beta}h_{\rho\sigma}-\partial_{\rho}h_{\beta\sigma})-T_{\sigma\beta}\partial^{\rho}h^{\sigma}_{\rho}-h^{\rho\sigma}\partial_{\rho}T_{\beta\sigma}+h_{\beta\sigma}\partial_{\rho}T^{\rho\sigma}.$$

Le tenseur t est souvent appelé tenseur métrique, car il coïncide, compte tenu des équations du champ pour le vide, avec le tenseur

obtenu en prenant la dérivée fonctionnelle, par rapport au tenseur métrique, du lagrangien L_L, écrit dans un système de coordonnées curvilignes.

2. Les équations du mouvement seront obtenues en écrivant les conditions de conservation

$$\partial^\alpha (t_{\alpha\beta} + T_{\alpha\beta}) = 0. \tag{2.1}$$

En tenant compte de (1.7) il vient pour (2.1) :

$$(g_{\beta\rho} + h_{\beta\rho})\, \partial_\alpha T^{\alpha\rho} = T^{\rho\sigma} (\partial_\beta h_{\rho\sigma} - \partial_\rho h_{\beta\sigma}) + T_{\beta\sigma} \partial_\rho h^{\rho\sigma} + h^{\rho\sigma} \partial_\rho T_{\beta\sigma}. \tag{2.2}$$

Pour une particule d'épreuve, schématisée par un tenseur $T_{\alpha\beta} = 4\pi\rho u_\alpha u_\beta$, les équations (2.2) s'écrivent

$$\begin{aligned}(g_{\beta\rho} + h'_{\beta\rho})\, [u^\rho \partial_\alpha (\rho u^\alpha) + \rho u^\alpha \partial_\alpha u^\rho] \\ = f_\beta + \rho u_\beta u_\sigma \partial_\rho h'^{\rho\sigma} + h'^{\rho\sigma} \partial_\rho (\rho u_\beta u_\sigma).\end{aligned} \tag{2.3}$$

On a posé

$$h'_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} h \qquad \text{et} \qquad f_\beta = \rho u^\rho u^\sigma (\partial_\beta h'_{\rho\sigma} - \partial_\rho h'_{\beta\sigma}) - \frac{1}{2} \rho\, \partial_\beta h'.$$

3. Considérons le champ de gravitation créé par un corps de masse m, à symétrie sphérique, au repos à l'origine d'un système de coordonnées orthonormées. Dans les applications au calcul des trois effets, on peut prendre comme expression du tenseur matériel $T_{\alpha\beta} = 4\pi\rho u_\alpha u_\beta$ puisqu'on sait que $p \ll \rho$. Les équations (1.1) s'écrivent alors

$$\frac{1}{2} \Delta \left(h_{00} - \frac{1}{2} h \right) = 4\pi\rho, \qquad \frac{1}{2} \Delta \left(h_{\alpha i} - \frac{1}{2} g_{\alpha i} h \right) = 0 \qquad \left(\Delta = \sum_{i=1}^{3} \partial_i \partial_i \right). \tag{3.1}$$

Les solutions de (3.1) sont

$$h'_{00} = -\frac{2m}{r}, \qquad h'_{\alpha i} = 0 \qquad \left(r^2 = \sum_{i=1}^{3} (x^i)^2 \right). \tag{3.2}$$

Par utilisation de (3.2) les équations du mouvement (2.3) s'écrivent en faisant $\beta = 0$ [$\partial_0 (\rho u_\alpha u_\beta) = 0$ puisqu'il s'agit d'un cas statique]

$$(1 + h'_{00})\, (u^0 \partial_\alpha (\rho u^\alpha) + \rho u^\alpha \partial_\alpha u^0) = f_0. \tag{3.3}$$

Et en faisant $\beta = i$:

$$u_i \partial_\alpha (\rho u^\alpha) + \rho u^\alpha \partial_\alpha u_i = f_i. \tag{3.4}$$

En multipliant (3.3) par u^0 et (3.4) par $(1 + h'_{00}) u^i$ et en additionnant, on a

$$\partial_\alpha (\rho u^\alpha) = f_i u^i + \frac{f_0 u^0}{1 + h'_{00}} \simeq f_\alpha u^\alpha. \tag{3.5}$$

Compte tenu de la masse du Soleil et de son rayon on a $h'_{00} \ll 1$ même pour des points situés à proximité de sa surface. Il résulte de ce qui suit

que le terme en $f_0 u^0$, ne contribue au résultat final que par des corrections de l'ordre de v^2/c^2; par conséquent, l'approximation de (3.5) est pleinement justifiée. Par substitution de (3.5) dans (3.4) il vient, après avoir remplacé les $h'_{\alpha\beta}$ par leurs valeurs (3.2) :

$$\frac{d^2 x^i}{ds^2} = -\frac{m}{r^3} x^i \left(1 + 2 \sum_{i=1}^{3} u^i u^i \right) + \frac{m}{r^2} u^i \frac{dr}{ds}. \quad (3.6)$$

Les équations (3.6) coïncident avec celles de la théorie phénoménologique de G. D. Birkhoff (1) pour le cas statique [bien que nos équations (2.3) soient très différentes des équations du mouvement *postulées* par Birkhoff], et conduisent pour les trois effets aux mêmes prévisions que la Relativité générale [*voir* (1) et (2)]. Signalons également que le lagrangien d'interaction considéré par M. Moshinsky (3) $L_{\text{int}} = -h^{\alpha\beta} T_{\alpha\beta}$, où $h_{\alpha\beta}$ est solution de

$$-\partial^\rho \partial_\rho h_{\alpha\beta} = 4\pi (2\rho u_\alpha u_\beta - \rho g_{\alpha\beta}) \quad (3.7)$$

coïncide exactement avec le nôtre, car nos équations (1.1), avec $T_{\alpha\beta} = 4\pi\rho u_\alpha u_\beta$, peuvent s'écrire sous la forme (3.7); les calculs de Moshinsky dans le cadre de la théorie de Birkhoff, s'appliquent donc ici sans modification.

La théorie introduite satisfait aux conditions demandées à une théorie classique du champ, ce qui n'est pas le cas pour la théorie de Birkhoff, qui est purement phénoménologique. En particulier, les équations (2.3) ont été obtenues par un principe de conservation (2.1), ce qui n'est pas possible en théorie de Birkhoff, où il n'existe pas (4) de tenseur impulsion-énergie du champ, conduisant aux équations du mouvement postulées par Birkhoff.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) G. D. Birkhoff, *Collected Math. papers, Amer. Math. Soc.*, New York, 2, 1950, p. 737, 920, 929, 967 et 973.

(2) J. Chazy, *La théorie de la Relativité et la Mécanique céleste*, Gauthier-Villars, Paris, 1, 1928, p. 114.

(3) M. Moshinsky, *Phys. Rev.*, 50, 1950, p. 514.

(4) H. Weyl, *Amer. J. Math.*, 66, 1944, p. 591.

RELATIVITÉ. — *Champs gravitationnels stationnaires à symétrie axiale.* Note (*) de M. **Achille Papapetrou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous considérons un champ stationnaire à symétrie axiale du type simple ([1]) caractérisé par l'élément linéaire

$$ds^2 = -e^{\mu}(d\rho^2 + dz^2) - l\,d\varphi^2 - 2m\,d\varphi\,dt + f\,dt^2, \tag{1}$$

ρ, z et φ étant des coordonnées cylindriques de l'espace à trois dimensions et μ, l, m et f des fonctions de ρ et z seulement. On déduit d'abord des équations du champ $R_{\mu\nu} = 0$ qui permettent de choisir le système de coordonnées de manière que la relation

$$lf + m^2 = \rho^2 \tag{2}$$

soit satisfaite ([2]). Les équations du champ se séparent alors en deux groupes dont le premier ne contient que les fonctions l, m et f. Ces fonctions peuvent être exprimées, à cause de (2), à l'aide de deux fonctions indépendantes v et w :

$$f = \frac{1}{v}, \qquad l = \rho^2 v - \frac{w^2}{v}, \qquad m = \frac{w}{v}. \tag{3}$$

Les équations du champ pour les fonctions v et w sont

$$v\left(v_{,\rho\rho} + v_{,zz} + \frac{1}{\rho}v_{,\rho}\right) - (v_{,\rho}^2 + v_{,z}^2) - \frac{1}{\rho^2}(w_{,\rho}^2 + w_{,z}^2) = 0, \tag{4a}$$

$$v\left(w_{,\rho\rho} + w_{,zz} - \frac{1}{\rho}w_{,\rho}\right) - 2(v_{,\rho}w_{,\rho} + v_{,z}w_{,z}) = 0. \tag{4b}$$

Le deuxième groupe d'équations du champ est équivalent à deux relations exprimant $\mu_{,\rho}$ et $\mu_{,z}$ en fonction de f, l et m, la condition d'intégrabilité étant satisfaite quand les équations du premier groupe sont satisfaites. Il s'ensuit que la détermination de μ sera immédiate quand on aura réussi à déterminer les quantités v et w. La solution du problème se réduit donc à la solution des équations (4 *a*) et (4 *b*).

L'équation (4 *b*) peut être écrite sous la forme

$$\left(\frac{w_{,\rho}}{\rho v^2}\right)_{,\rho} + \left(\frac{w_{,z}}{\rho v^2}\right)_{,z} = 0. \tag{5}$$

Cette relation montre qu'il existe une fonction A satisfaisant à

$$w_{,\rho} = -\rho v^2 A_{,z}, \qquad w_{,z} = \rho v^2 A_{,\rho}. \tag{6}$$

Il est facile de vérifier que cette nouvelle fonction est identique à la fonction A introduite, dans le cas d'un champ stationnaire quelconque, à l'aide des relations ([3])

$$g_{44} H^{ik} = \varepsilon^{ikl} A_{,l}.$$

On déduit de (6) une équation différentielle pour A,

$$(7)\qquad (\rho v^2 A_{,\rho})_{,\rho} + (\rho v^2 A_{,z})_{,z} = 0,$$

ce qui n'est autre chose que l'équation (6) de II simplifiée pour le champ caractérisé par (1).

On peut déterminer deux autres paires de fonctions satisfaisant à des relations du type (6). On écrit d'abord (4 *a*), compte tenu de (4 *b*), sous la forme

$$(8)\qquad \left(\frac{\rho}{v} v_{,\rho} - \frac{w}{\rho v^2} w_{,\rho}\right)_{,\rho} + \left(\frac{\rho}{v} v_{,z} - \frac{w}{\rho v^2} w_{,z}\right)_{,z} = 0.$$

Cette relation montre qu'il y a une fonction B satisfaisant à

$$(9)\qquad \frac{\rho}{v} v_{,\rho} - \frac{w}{\rho v^2} w_{,\rho} = -B_{,z}, \qquad \frac{\rho}{v} v_{,z} - \frac{w}{\rho v^2} w_{,z} = B_{,\rho}.$$

On vérifie alors immédiatement les relations

$$(10a)\qquad \rho v^2 (B - z)_{,\rho} = \frac{1}{2} (\rho^2 v^2 - w^2)_{,z}, \qquad \rho v^2 (B - z)_{,z} = -\frac{1}{2} (\rho^2 v^2 - w^2)_{,\rho};$$

$$(10b)\qquad \rho v^2 \left(A^2 + \frac{1}{v^2}\right)_{,\rho} = 2 (B + wA)_{,z}, \qquad \rho v^2 \left(A^2 + \frac{1}{v^2}\right)_{,z} = -2 (B + wA)_{,\rho}.$$

Il s'ensuit que les fonctions $B - z$ et $A^2 + (1/v^2)$ satisfont à des équations du type (7) valables pour A, tandis qu'on aura pour $\rho^2 v^2 - w^2$ et $B + wA$ des équations du type (5) valables pour w.

Nous avons déterminé dans I une solution particulière de (4 *a*) et (4 *b*) donnée par [4]

$$(11)\qquad v = \alpha \cosh \chi_{,z}, \qquad w = \alpha \rho \chi_{,\rho},$$

α étant une constante et χ une fonction harmonique quelconque,

$$\Delta\chi = \chi_{,\rho\rho} + \chi_{,zz} + \frac{1}{\rho} \chi_{,\rho} = 0.$$

La discussion de cette solution a montré qu'elle donne, après un choix approprié de la fonction χ, le champ gravitationnel d'une particule avec énergie $E = 0$, mais avec moment cinétique (parallèle à l'axe Oz) $J \neq 0$. En introduisant (11) dans (6) et intégrant, on trouve

$$(12)\qquad A = \frac{1}{\alpha} \operatorname{tgh} \chi_{,z}.$$

On a donc, dans ce cas particulier,

$$(12a)\qquad A^2 + \frac{1}{v^2} = \frac{1}{\alpha^2}.$$

En introduisant ce résultat dans (10 *b*), on trouve

$$(13)\qquad B = -wA.$$

Il n'a pas été possible de démontrer la non-existence de champs stationnaires réguliers partout quand on n'impose pas *a priori* la condition $g_{44} > 0$. D'autre part, si un champ stationnaire régulier partout existait, il aurait, d'après le théorème d'Einstein et Pauli, l'énergie $E = 0$. La solution particulière déterminée par (11) possédant cette dernière propriété, on est amené directement à se demander si cette solution pourrait être un champ régulier partout. La réponse à cette question peut être donnée sans difficulté à l'aide d'un résultat obtenu dans II. D'après ce résultat un champ stationnaire ne peut être partout régulier si la fonction A est constante sur la surface déterminée par l'équation $g_{44} = 0$. Or, dans le cas de la solution particulière que nous considérons, A est, d'après (12 *a*), une fonction de g_{44} et, par conséquent, A est constant sur la surface $g_{44} = 0$. Cette solution ne peut donc être régulière partout.

On peut retrouver cette solution particulière en partant de la condition

$$A^2 + \frac{1}{\nu^2} = \text{Cte}. \tag{14}$$

En effet, cette condition signifie que $A = A(\nu)$ et l'on en déduit, par l'intermédiaire de (6), que

$$\nu_{,\rho}\varpi_{,\rho} + \nu_{,z}\varpi_{,z} = 0,$$

ce qui était la condition qui a conduit à cette solution. Cette remarque nous permet de trouver d'autres solutions particulières de (4 *a*) et (4 *b*). Posons

$$B - z = \text{Cte}. \tag{15}$$

On déduit alors de (10 *a*) :

$$\rho^2\nu^2 - \varpi^2 = \alpha = \text{Cte}. \tag{15a}$$

Les deux équations du champ (4) se réduisent, dans ce cas, à l'équation unique suivante :

$$\varpi_{,\rho\rho} + \varpi_{,zz} + \frac{1}{\rho}\varpi_{,\rho} = \frac{2\varpi}{\alpha + \varpi^2}(\varpi_{,\rho}^{\,2} + \varpi_{,z}^{\,2}). \tag{16}$$

On vérifie immédiatement que cette équation n'est que l'équation de Laplace pour la fonction $\psi = \psi(\varpi)$,

$$\Delta\psi = \psi_{,\rho\rho} + \psi_{,zz} + \frac{1}{\rho}\psi_{,\rho} = 0,$$

satisfaisant à

$$\frac{d\varpi}{d\psi} = \alpha + \varpi^2. \tag{17}$$

Nous sommes ainsi arrivé à une nouvelle solution particulière de (4), elle aussi dépendant d'une fonction harmonique arbitraire. L'intégration

de l'équation (17) est immédiate et donne les solutions suivantes :

$$(18a)\quad \alpha = -\beta^2 < 0 : \quad v = \frac{2\beta}{\rho} e^{\beta\psi}(1 - e^{2\beta\psi})^{-1}, \qquad w = \beta(1 + e^{2\beta\psi})(1 - e^{2\beta\psi})^{-1};$$

$$(18b)\quad \alpha = 0 : \quad v = \frac{1}{\rho\psi}, \qquad w = -\frac{1}{\psi};$$

$$(18c)\quad \alpha > 0 : \quad v = \frac{\alpha}{\rho\cos\psi}, \qquad w = \alpha\,\mathrm{tg}\,\psi.$$

Ces solutions ne sont pas physiquement intéressantes parce qu'on ne peut pas choisir la fonction ψ de manière que la condition à l'infini soit satisfaite.

On peut combiner linéairement les équations (6), (10 a) et (10 b). On arrive de nouveau à une solution particulière en posant, par exemple,

$$CA + A^2 + \frac{1}{\rho^2} = \mathrm{Cte}, \qquad C = \mathrm{Cte}.$$

Mais on vérifie sans difficulté que cette solution est effectivement équivalente à celle déduite de (14). De même, en posant

$$CA + B - z = \mathrm{Cte},$$

on retrouve la solution déduite de (15). Par contre, quand on pose

$$C(B - z) + A^2 + \frac{1}{\rho^2} = \mathrm{Cte},$$

on arrive à une nouvelle solution particulière. L'équation unique à laquelle se réduisent les deux équations du champ (4) est, dans ce cas, plus compliquée que dans les cas précédents. Nous n'en donnons aucun détail de calcul parce qu'on peut montrer que cette solution aussi ne peut pas satisfaire la condition à l'infini et, par conséquent, qu'elle n'est pas physiquement intéressante.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Dans le cas général les composantes $g_{\mu'\nu''}$, avec $\mu' = 1,2$ et $\nu'' = 3,4$ ne s'annulent pas.

(2) *Voir* A PAPAPETROU, *Ann. Physik*, (6), 12, 1953, p. 309. Ce travail sera désigné dans la suite par I.

(3) A. PAPAPETROU, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2797. Ce travail sera désigné dans la suite par II.

(4) La constante β entrant dans la formule (3, 10) de I n'étant pas essentielle, nous avons pris ici $\beta = 0$.

RELATIVITÉ. — *Sur les équations d'un milieu matériel en Relativité générale.* Note (*) de M. **Jean-François Bennoun**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Après avoir donné une forme convenable aux équations de champ d'Einstein, on étudie un milieu matériel décrit par une équation de liaison du type de Noll : la mise en évidence des variétés caractéristiques montre que, sous certaines hypothèses, il y a propagation d'une onde longitudinale et de deux types d'ondes transversales.

1. Considérons les équations du champ de gravitation d'Einstein, avec un tenseur d'impulsion-énergie $T_{\alpha\beta}$ *normal* (1) :

$$(1.1) \qquad R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} R = \chi(\rho u_\alpha u_\beta - \theta_{\alpha\beta}); \qquad u^\alpha u_\alpha = 1, \qquad u^\alpha \theta_{\alpha\beta} \equiv 0.$$

Elles sont équivalentes au groupe d'équations

$$(1.2\,a) \qquad (R_{\alpha\beta})^* = -\chi\left(\Pi_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \overset{*}{g}_{\alpha\beta}(\rho - p)\right),$$

$$(1.2\,b) \qquad -\frac{2}{3} \overset{*}{\partial}_\alpha \theta + (\nabla_\beta \sigma_\alpha{}^\beta)^* + \dot u_\beta \sigma_\alpha{}^\beta + (\nabla_\beta \Omega_\alpha{}^\beta)^* - \dot u_\beta \Omega_\alpha{}^\beta = 0,$$

$$(1.2\,c) \qquad \nabla_\alpha \dot u^\alpha - \dot\theta - \frac{1}{3}\theta^2 + \Omega^{\alpha\beta}\Omega_{\alpha\beta} - \sigma^{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\chi}{2}(\rho + 3p),$$

compte tenu de l'identité

$$2 u^\beta R_\beta{}^\alpha = \Delta u^\alpha + k^\alpha; \qquad k^\alpha = g^{\mu\nu} \mathcal{L}_u \Gamma^\alpha_{\mu\nu},$$

Δ désignant l'opérateur laplacien sur les tenseurs de A. Lichnerowicz, et $\mathcal{L}_u$ l'opérateur dérivée de Lie par le champ de vecteurs $\vec{u}$.

$\overset{*}{g}_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - u_\alpha u_\beta$ est la métrique de l'*espace* associé à la direction de temps $\vec{u}$, et toute grandeur surmontée d'un astérisque représente une *grandeur d'espace*, comme par exemple l'opérateur de dérivation partielle d'espace $\overset{*}{\partial}_\alpha = \partial_\alpha - u_\alpha u^\lambda \partial_\lambda$.

L'invariance de ces équations par rapport aux changements de coordonnées permet d'exprimer quatre quelconques des grandeurs attachées au milieu matériel à partir des grandeurs restantes; ainsi, dans toutes les équations envisagées, nous exprimerons en fonction des grandeurs dynamiques $(\rho, \theta_{\alpha\beta})$ la *dilatation* $\theta = E_\rho{}^\rho$ (où $E_{\alpha\beta} = 1/2\, \mathcal{L}_u \overset{*}{g}_{\alpha\beta}$ désigne le *tenseur de déformation* du milieu) et le *vecteur accélération* $\dot u_\alpha = u^\lambda \nabla_\lambda u_\alpha$:

$$(1.3\,a) \qquad \theta = -(\rho + p)^{-1}(\dot\rho + \Pi^{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta}),$$

$$(1.3\,b) \qquad \dot u_\alpha = (\rho + p)^{-1}\left(\overset{*}{\partial}_\alpha p + (\nabla_\beta \Pi_\alpha{}^\beta)^*\right),$$

où $p = 1/3\, \theta_\rho{}^\rho$ est la *pression scalaire*, et $\Pi_{\alpha\beta} = \theta_{\alpha\beta} - p\overset{*}{g}_{\alpha\beta}$ est le *tenseur de cisaillement* du milieu.

En utilisant les identités relatives au tenseur de courbure de V_4 :

$$2 u^\gamma \nabla_{[\gamma} \nabla_{\delta]} u_\beta \equiv u^\alpha u^\gamma R_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

et en exprimant $\dot{u}_\alpha$ à l'aide de (1.3), conformément à l'hypothèse précédente, on obtient :

a. les *équations d'évolution du tenseur de glissement* $\sigma_{\alpha\beta} = E_{\alpha\beta} - 1/3\, g_{\alpha\beta}\theta$:

$$(1.4\ a)\qquad (\mathcal{L}_u \sigma_{\alpha\beta})^+ = (u^\mu u^\nu R_{\mu\alpha\nu\beta} + (\nabla_{(\alpha} \dot{u}_{\beta)})^* - \dot{u}_\alpha \dot{u}_\beta + (\sigma_\alpha{}^\mu + \Omega_\alpha{}^\mu)(\sigma_{\beta\mu} + \Omega_{\beta\mu}))^+,$$

où le signe $(\ )^+$ désigne la partie sans trace de l'expression située entre parenthèses, et

b. les *équations d'évolution du tenseur tourbillon* $\Omega_{\alpha\beta} = u_\lambda \overset{*}{\partial}_{[\alpha}(u_{\beta]} u^\lambda)$:

$$(1.4\ b)\qquad \mathcal{L}_u \Omega_{\alpha\beta} = (\nabla_{[\alpha} \dot{u}_{\beta]})^*.$$

Les équations (1.4 *b*) constituent l'extension relativiste des équations d'Helmholtz pour un milieu matériel du type le plus général; dans le cas particulier du fluide parfait, elles coïncident avec les équations établies par Y. Bruhat ([2]).

2. Les *équations de liaison* qui doivent compléter les équations d'Einstein sont obtenues ici par transposition dans le cadre de la relativité générale des équations de la théorie de Noll ([3]) :

$$(2.1)\qquad \mathcal{L}_u \theta_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta}(E_{\mu\nu};\ \overset{*}{g}_{\rho\sigma}, \theta_{\varepsilon\tau}, \rho);\qquad F_{\alpha\beta} = F_{\beta\alpha},\qquad u^\alpha F_{\alpha\beta} \equiv 0.$$

Le *tenseur d'élasticité* du milieu décrit par (2.1) :

$$(2.2)\qquad \Xi_{\alpha\beta}{}^{\gamma\delta}(E_{\mu\nu};\ \overset{*}{g}_{\rho\sigma}, \theta_{\varepsilon\lambda}, \rho) = \frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial E_{\gamma\delta}};\qquad u^\alpha \Xi_{\alpha\beta}{}^{\gamma\delta} \equiv \Xi_{\alpha\beta}{}^{\gamma\delta} u_\gamma \equiv 0$$

est soumis :

a. aux conditions de symétrie imposées par sa définition :

$$(2.3\ a)\qquad \Xi_{\alpha\beta,\gamma\delta} \equiv \Xi_{(\alpha\beta),(\gamma\delta)}.$$

b. aux conditions de symétrie postulées :

$$(2.3\ b)\qquad \Xi_{\alpha\beta,\gamma\delta} \equiv \Xi_{\gamma\delta,\alpha\beta}.$$

Ces équations doivent satisfaire à trois *équations de conservation d'ordre supérieur*, déduites de la variation des équations de conservation, et qui s'écrivent

$$(2.4)\qquad (\nabla^\beta \mathcal{L}_u \theta_{\alpha\beta})^* = \frac{1}{\sqrt{-g}} \mathcal{L}_u \sqrt{-g}\left(\rho \dot{u}_\alpha + \theta_\alpha{}^\mu \dot{u}_\mu - \overset{*}{\partial}_\alpha p\right)$$
$$- E^{\mu\nu} \overset{*}{\nabla}_\alpha \theta_{\mu\nu} - \left(\rho \overset{*}{g}_\alpha{}^\mu + \theta_\alpha{}^\mu\right) \overset{*}{\partial}_\mu \theta + 2(\nabla_\mu (E^{\mu\nu}\theta_{\alpha\nu}))^*.$$

compte tenu des identités

$$\mathcal{L}_u \nabla_\gamma T_{\alpha\beta} - \nabla_\gamma \mathcal{L}_u T_{\alpha\beta} \equiv -2\mathcal{L}_u \Gamma_\gamma{}^\mu{}_{(\alpha} T_{\beta)\mu}.$$

Remarque. — Les équations (2.1) se réduisent :

a. aux équations relativistes de la viscosité [obtenues par généralisation des équations de A. Lichnerowicz ([1]), et sans introduire un indice du fluide, qui semble peu satisfaisant], lorsque

$$\theta_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta}{}^{\gamma\delta}(\overset{*}{g}_{\mu\nu}, \rho)\, E_{\gamma\delta};$$

b. aux équations relativistes de l'élasticité ([4]), lorsque

$$\mathcal{L}_u \theta_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta}{}^{\gamma\delta}(\overset{*}{g}_{\mu\nu}, \theta_{\rho\sigma}, \rho)\, E_{\gamma\delta}.$$

3. Les dix équations de champ (1.2), les huit équations d'évolution de $\sigma_{\alpha\beta}$ et $\Omega_{\alpha\beta}$ (1.4), les six équations de liaison (2.1) dont seulement trois sont indépendantes à cause de (2.4), et quatre conditions de coordonnées constituent l'ensemble des équations d'un milieu matériel relativiste.

Le problème de Cauchy admet une solution ($g_{\alpha\beta}$, ρ, $\theta_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\beta}$, $\Omega_{\alpha\beta}$) bien déterminée, sauf en ce qui concerne certaines des hypersurfaces portant des données de Cauchy; ces hypersurfaces exceptionnelles comportent, outre les fronts d'onde gravitationnels et les hypersurfaces tangentes ou engendrées par les lignes d'univers, les *fronts d'onde hydrodynamiques*, d'équation :

$$(3.1) \qquad \text{dét} \begin{vmatrix} \bar{a}_\alpha{}^\mu & (1 - v^2)\,\overline{\Pi}_\alpha + \overline{\Xi}_\alpha \\ \cdots & \cdots\cdots\cdots \\ -(2 - v^2)\,\overline{\Pi}^\mu - \overline{\Xi}^\mu & (\rho + p - \Pi)\, v^2 - 2(p - \Pi) + \Xi \end{vmatrix} = 0,$$

où l'on a noté

$$(3.2) \qquad \bar{a}_\alpha{}^\mu = ((\rho + p)\, v^2 - p)\, \bar{g}_\alpha{}^\mu - (1 - v^2)\,\overline{\Pi}_\alpha{}^\mu - \overline{\Xi}_\alpha{}^\mu$$

et v représente la vitesse de propagation de ces fronts d'onde; $\bar{g}_{\alpha\beta} = \overset{*}{g}_{\alpha\beta} + n_\alpha n_\beta$ est la métrique de l'*espace transversal*, c'est-à-dire du 2-plan d'espace orthogonal au *vecteur de propagation* $\vec{n}$, vecteur unitaire dirigé selon la projection d'espace de la normale au front d'onde; les grandeurs $(\overline{\Pi}_{\alpha\beta}, \overline{\Pi}_\alpha, \Pi)$ et $(\overline{\Xi}_{\alpha\beta}, \overline{\Xi}_\alpha, \Xi)$ désignent le tenseur transversal, le vecteur transversal et le scalaire apparaissant respectivement dans la décomposition des tenseurs $\Pi_{\alpha\beta}$ et $\Xi_{\alpha\beta} = n^\mu n^\nu \Xi_{\alpha\mu,\beta\nu}$ en grandeurs longitudinales (colinéaires à $\vec{n}$) et transversales.

L'équation (3.1) montre que les fronts d'onde hydrodynamiques sont au nombre de trois, leur vitesse dépendant de la direction de propagation.

Ces fronts d'onde ne se propagent indépendamment que si, et seulement si

a. Leur direction de propagation $\vec{n}$ coïncide avec l'une des trois *directions principales de déformation* du milieu matériel, déterminées par les trois vecteurs propres $(\vec{e}_{(i)})$ de $T_{\alpha\beta}$ orientés dans l'espace :

$$(3.3\ a) \qquad \vec{n} = \vec{e}_{(i)}.$$

b. Le tenseur d'élasticité de ce milieu satisfait aux conditions :

$$n^{\alpha} n^{\beta} n^{\gamma} \Xi_{\alpha\beta,\gamma[\delta} n_{\varepsilon]} = 0 \qquad \text{lorsque} \quad \vec{n} = \vec{e}_{(i)}. \tag{3.3 b}$$

Si ces deux conditions sont réalisées :

a. les *fronts d'onde longitudinaux* se propagent avec la vitesse

$$v_l = \sqrt{\frac{2(p - \Pi) - \Xi}{\rho + p - \Pi}}; \tag{3.4 a}$$

b. les *fronts d'onde transversaux* se propagent avec *deux vitesses différentes*, déterminées par l'équation

$$\text{dét}\, a_{\alpha}{}^{\mu} = \frac{1}{2!} \varepsilon^{\alpha\beta\gamma\delta}_{\mu\nu\rho\sigma} u_{\alpha} u^{\mu} n_{\beta} n^{\nu} \bar{a}_{\gamma}{}^{\rho} \bar{a}_{\delta}{}^{\sigma} = 0, \tag{3.4 b}$$

où $\bar{a}_{\alpha}{}^{\mu}$ est le tenseur transversal (3.2).

L'existence de ces deux types d'ondes transversales semble pouvoir être mise en évidence expérimentalement.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(2) Y. Bruhat, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 86, 1958, p. 155.

(3) W. Noll, *J. Rat. Mech. An.*, 4, 1955, p. 3.

(4) J.-L. Synge, *Math. Z.*, 72, 1959, p. 82; C. B. Rayner, *Proc. Roy. Soc.*, 272 A, 1963, p. 44; J. F. Bennoun, *Thèse*, 3e *cycle*, Paris, 1962 (à paraître dans le *Bol. Un. Parana*, Brasil, 1964).

(*Laboratoire de théories physiques,*
Institut Henri Poincaré,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique de l'effet Faraday des atomes diamagnétiques. Nouvelle démonstration de la formule de Becquerel.* Note (*) de M. **Pierre Smet**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans trois Notes précédentes, désignées par (A) ([1]), (I) ([2]) et (II) ([3]), nous avons développé une méthode et indiqué des expressions générales permettant le calcul d'un certain nombre de propriétés moléculaires et spécialement celui de la constante de Verdet V.

Nous allons appliquer ces formules au cas particulier des atomes diamagnétiques, et montrer qu'on retrouve la formule de Becquerel ([4])

$$V = \frac{e}{2mc^2}\lambda\frac{dn}{d\lambda} \tag{1}$$

(n désigne l'indice de réfraction pour la longueur d'onde λ), ainsi que l'expression de V obtenue par Born et Jordan ([5]) pour l'effet Faraday diamagnétique.

2. Un atome diamagnétique est dans un état ${}^1S$ et peut être décrit par une fonction d'onde qui obéit à la relation

$$\vec{M}^{(0)}\psi_0^{(0)} = 0. \tag{2}$$

On voit facilement, d'après les équations (I, 4), (A, 11) et (I, 7.2') que les vecteurs $\vec{G}$, $\vec{F}^\varepsilon_2$ et $\vec{T}^\varepsilon_2$ sont alors nuls. Les expressions (II, 7) et (II, 8) se réduisent à

$$\eta = \frac{c}{3\omega^2}\operatorname{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \middle| \vec{P}\cdot\left(\vec{T}_1^+ + \vec{T}_1^-\right) \middle| \psi_0^{(0)} \right\rangle, \tag{3}$$

$$\zeta = 0. \tag{4}$$

Dans (3) la fonction vectorielle $\vec{T}^\varepsilon_1$ ($\varepsilon = \pm$) est solution d'une forme simplifiée de l'équation (I, 7.1') ([6])

$$-h(\varepsilon\omega - \omega_0)\vec{T}^\varepsilon_1\psi_0^{(0)} - H^{(0)}\left[\vec{T}^\varepsilon_1\psi_0^{(0)}\right] = \frac{e}{2mc^2}\vec{P}\psi_0^{(0)} + \frac{1}{2}\left(\vec{M}^{(0)}\wedge\vec{F}^\varepsilon_1\psi_0^{(0)}\right). \tag{5}$$

Par suite du caractère linéaire de (5), on peut écrire

$$\vec{T}^\varepsilon_1 = \vec{T}^\varepsilon_{1P} + \vec{T}^\varepsilon_{1F}, \tag{6}$$

où $\vec{T}^\varepsilon_{1P}$ et $\vec{T}^\varepsilon_{1F}$ sont respectivement solutions de

$$-h(\varepsilon\omega - \omega_0)\vec{T}^\varepsilon_{1P}\psi_0^{(0)} - H^{(0)}\left[\vec{T}^\varepsilon_{1P}\psi_0^{(0)}\right] = \frac{e}{2mc^2}\vec{P}\psi_0^{(0)}, \tag{7}$$

$$-h(\varepsilon\omega - \omega_0)\vec{T}^\varepsilon_{1F}\psi_0^{(0)} - H^{(0)}\left[\vec{T}^\varepsilon_{1F}\psi_0^{(0)}\right] = \frac{1}{2}\left(\vec{M}^{(0)}\wedge\vec{F}^\varepsilon_1\psi_0^{(0)}\right). \tag{8}$$

Nous pouvons comparer (7) à l'équation

(9) $$-\hbar(\varepsilon\omega-\omega_0)\left(\vec{F}_1^\varepsilon-\frac{i\vec{P}}{\hbar c}\right)\psi_0^{(0)}-H^0\left[\left(\vec{F}_1^\varepsilon-\frac{i\vec{P}}{\hbar c}\right)\psi_0^{(0)}\right]=\frac{i\varepsilon\omega}{c}\vec{P}\psi_0^{(0)},$$

obtenue en transformant (A, 10) à l'aide de la relation de commutation

$$[\vec{r}_j, H^0]=\frac{i\hbar}{m}\vec{p}_j,$$

ce qui permet d'écrire

(10) $$\vec{T}_{1p}^\varepsilon=-\frac{i\varepsilon e}{2mc\omega}\left(\vec{F}_1^\varepsilon-\frac{i\vec{P}}{\hbar c}\right).$$

En utilisant la relation suivante (7) :

$$(\vec{M}^0\wedge\vec{F}_1^\varepsilon\psi_0^{(0)})=\frac{ie\hbar}{mc}\vec{F}_1^\varepsilon\psi_0^{(0)}-\vec{F}_1^\varepsilon\wedge\vec{M}^{(0)}\psi_0^{(0)},$$

et la condition (2), (8) devient

(11) $$-\hbar(\varepsilon\omega-\omega_0)\vec{T}_{1F}^\varepsilon\psi_0^{(0)}-H^0[\vec{T}_{1F}^\varepsilon\psi_0^{(0)}]=\frac{ie\hbar}{2mc}\vec{F}_1^\varepsilon\psi_0^{(0)}.$$

D'autre part, l'équation (A, 10) dérivée par rapport à ω fournit

(12) $$-\hbar(\varepsilon\omega-\omega_0)\frac{\partial\vec{F}_1^\varepsilon}{\partial\omega}\psi_0^{(0)}-H^0\left[\frac{\partial\vec{F}_1^\varepsilon}{\partial\omega}\psi_0^{(0)}\right]=\hbar\varepsilon\vec{F}_1^\varepsilon.$$

En comparant (11) et (12), on voit que

(13) $$\vec{T}_{1F}^\varepsilon=\frac{i\varepsilon e}{2mc}\frac{\partial\vec{F}_1^\varepsilon}{\partial\omega}.$$

Au total, nous obtenons pour la solution de (5),

(14) $$\vec{T}_1^\varepsilon=\frac{i\varepsilon e}{2mc\omega}\left(\omega\frac{\partial\vec{F}_1^\varepsilon}{\partial\omega}-\vec{F}_1^\varepsilon-\frac{i\vec{P}}{\hbar c}\right).$$

En portant (14) dans (3) et en comparant l'expression ainsi obtenue pour η à celle de la polarisabilité dynamique

(15) $$\alpha=-\frac{e}{3\omega}\,\mathrm{Im}\left\langle\psi_0^{(0)}\left|\vec{P}.\left(\vec{F}_1^+-\vec{F}_1^-\right)\right|\psi_0^{(0)}\right\rangle.$$

On obtient la relation

(16) $$\eta=\frac{e}{2mc\omega}\frac{d\alpha}{d\omega}.$$

3. On retrouve la formule de Becquerel sous sa forme habituelle (1), en introduisant la constante de Verdet V et l'indice de réfraction n. Pour cela il convient de distinguer deux cas :

— le champ électrique local agissant sur l'atome est confondu avec celui de l'onde lumineuse. On a alors ([5])

$$V = -\frac{2\pi N\omega^2}{cn}\eta, \tag{17.1}$$

$$n = \sqrt{1 + 4\pi N\alpha} \tag{17.2}$$

(N désignant le nombre d'atomes par unité de volume).

— le champ local est différent du champ extérieur et déduit de la théorie de Lorentz-Lorenz. On a alors ([8])

$$V = -\frac{2\pi N\omega^2}{cn}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\eta, \tag{18.1}$$

$$n = \sqrt{1 + \frac{12\pi N\alpha}{3 - 4\pi N\alpha}}. \tag{18.2}$$

Dans les deux cas, la relation entre V et n est bien la formule (1).

4. En utilisant (7), (11), (A, 10) et la relation de fermeture pour le système orthonormé complet des fonctions non perturbées $\psi_l^{(0)}$, on voit facilement que l'expression (17.1) peut être écrite

$$V = -\frac{4\pi N e\omega^2}{3nmc^2\hbar}\sum_l \frac{\left|\left\langle \psi_0^{(0)}\left|\vec{P}\right|\psi_l^{(0)}\right\rangle\right|^2(\omega_l - \omega_0)}{[(\omega_0 - \omega_l)^2 - \omega^2]^2}. \tag{19}$$

On aboutit ainsi à l'expression fournie par Born et Jordan ([5]). En outre, on montre l'équivalence, dans le cas des atomes diamagnétiques, entre les résultats de Born-Jordan et ceux de Groenewege ([8]) que notre méthode générale permet de retrouver ([3]).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) A. Crémieu, P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 843.
(2) P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3123.
(3) P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3319.
(4) H. Becquerel, *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 679.
(5) M. Born et P. Jordan, *Elementare Quantenmechanik*, Springer Verlag, 1930, p. 267.
(6) Dans cette Note, le noyau est considéré comme fixe et les particules j sont donc exclusivement des électrons : $e_j = e$; $m_j = m$.
(7) *Voir*, par exemple, B. Kurşunoğlu, *Modern Quantum Theory*, W. H. Freeman and Co, 1962, p. 118.
(8) *Voir*, par exemple, M. P. Groenewege, *Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 541.

(*Département de Physique, Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Mesure de l'énergie Wigner de* BeO. Note (*) de MM. **André Roux**, **Marc Richard**, **Lucien Eyraud** et **Jean Elston**, présentée par M. Louis Néel.

L'énergie Wigner de BeO irradié à une température inférieure à 100°C dans un réacteur est si faible que seule une méthode calorimétrique de compensation à 1200°C au moins est susceptible de fournir des résultats exploitables.

La mesure directe de l'énergie Wigner de l'oxyde de béryllium présente certaines difficultés qui ne peuvent pas être surmontées avec les méthodes calorimétriques habituelles (analyse thermique différentielle). La guérison de ce matériau irradié par les neutrons est en effet un exemple de transformation irréversible où les énergies mises en jeu sont faibles et s'étalent dans un grand domaine de température ([2]).

Ces conditions ont imposé la mise au point d'un nouveau dispositif basé sur une méthode balistique isotherme à compensation.

Le bloc calorimétrique, lui-même en BeO, est de conception classique [([3]), ([4])]. La série de thermocouples de détection est accessible par les tubes de plongée en alumine frittée. L'ensemble est porté à une température élevée constante T_F ($T_F = 1\,200$°C environ).

L'échantillon, tout d'abord placé dans une enceinte isotherme ($T_0 = 50$°C) située au-dessus du calorimètre, est ensuite descendu à vitesse uniforme dans la cellule laboratoire.

Au cours de la première expérience, les échanges thermiques entre l'échantillon et le bloc calorimétrique se traduisent par une f. é. m. diffétentielle instantanée dont l'intégrale représente d'une part l'énergie E_0 absorbée par l'échantillon entre les températures $T_0 - T_F$, d'autre part l'énergie Wigner E.

Cette f. é. m. différentielle est enregistrée grâce à un suiveur de spot galvanométrique.

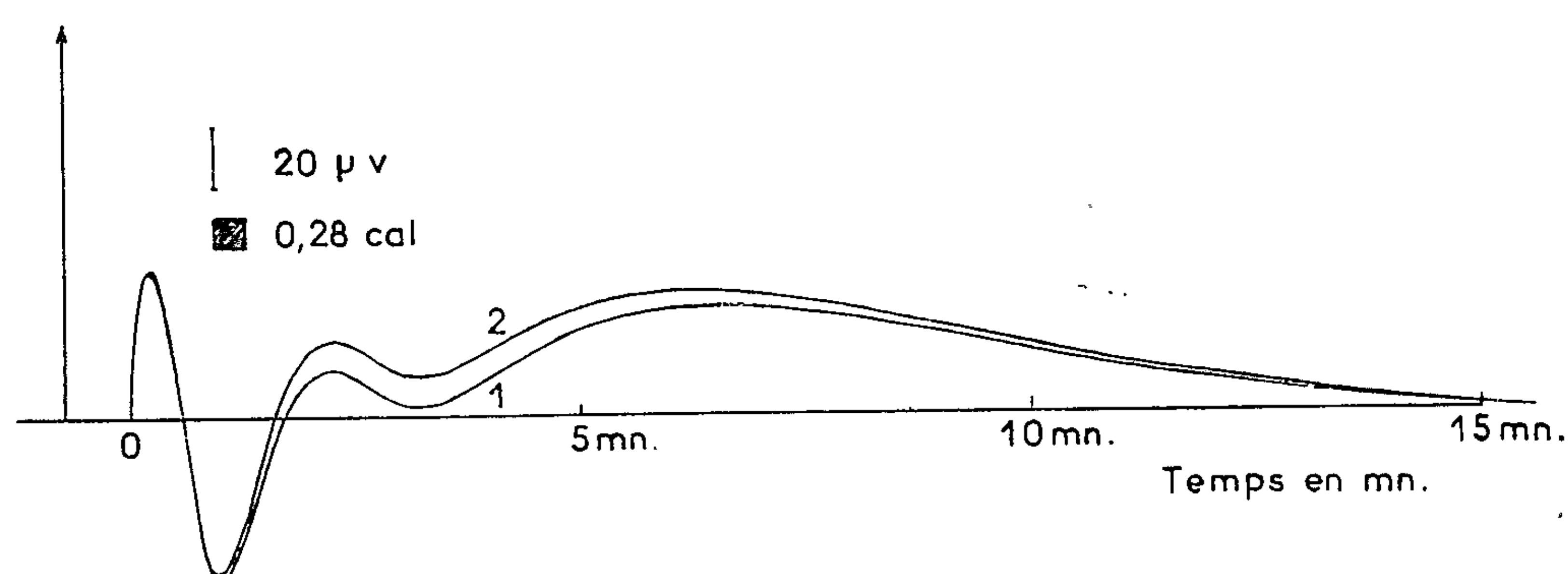
Au cours des expériences suivantes réalisées avec le même échantillon, seule l'énergie E_0 se manifeste. En effet, la durée du premier thermogramme (environ 15 mn à 1 200°C) est suffisante pour provoquer une restauration très importante des propriétés de l'oxyde. La différence d'aires entre le premier thermogramme correspondant au matériau irradié et le deuxième correspondant au matériau pratiquement guéri est trop faible pour être directement mesurée avec précision. Pour augmenter la sensibilité globale du dispositif, une compensation de l'aire inutile correspondant à l'énergie E_0 est donc nécessaire (*fig.* 1). Elle s'effectue soit au moyen d'un compensateur à circuit électrique équivalent qu'on emploie systématiquement à chaque plongée, soit au moyen d'un dispositif à mémoire utilisant le premier thermogramme, non compensé, comme programme de compensation pour les plongées suivantes ([5]).

L'étalonnage est effectué à l'aide de surcharges de platine ou de Al_2O_3 dont les chaleurs spécifiques sont connues.

Nous avons étudié par cette méthode des éprouvettes en BeO à 0,6 % de CaO ayant reçu respectivement des flux intégrés de neutrons rapides compris entre $0{,}6.10^{19}$ et 4.10^{19} n. v. t. (neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV, température de l'échantillon inférieure à 100°C) (*cf.* tableau).

Énergie Wigner de frittés de BeO *à* 0,6 % *de* CaO *irradiés à différentes doses.*

N° des éprouvettes.	Densité.	Taux d'irradiation (n. v. t.) ($E > 1$ MeV).	Énergie Wigner (cal/mole).
G 857	2,87	$0{,}6.10^{19}$	99
G 858	2,87	0,6 »	75
G 829	2,71	0,6 »	67
G 863	2,87	3 »	207
G 864	2,87	3 »	208
G 865	2,87	3 »	125
G 839	2,71	4 »	210
G 840	2,71	4 »	307
G 841	2,71	4 »	145
G 867	2,87	4 »	175



Thermogramme compensé
(1re et 2e plongée de l'échantillon G 867).

La dispersion des résultats correspondant à un même taux d'irradiation est supérieure aux erreurs de mesure, de l'ordre de 15 % seulement. Ceci laisserait supposer soit que les échantillons d'un même lot n'ont pas été soumis à un flux uniforme, soit qu'une partie de l'énergie emmagasinée a été libérée en pile par suite d'une détérioration des joints de grains, variable suivant les frittés.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) M. DUPRÉ, J. ELSTON et L. SICARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 90.
(2) J. ELSTON et R. CAILLAT, 2e *Conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, juin 1958.
(3) J. L. PETIT, L. EYRAUD et L. SICARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1740.
(4) M. RICHARD, *Thèse*, Lyon, 1963.
(5) M. RICHARD et M. BRUN, *Mesure et Contrôle* (sous presse).

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon et Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Détermination optimale des conducteurs électriques des cryostats. Cas de l'échange thermique quelconque.* Note (*) de MM. **Gérard Fournet** et **Alain Mailfert**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une Note précédente ([1]), dont nous reprenons les notations, nous avons étudié le problème de la détermination optimale des conducteurs électriques des cryostats en supposant que l'échange thermique entre le conducteur et l'hélium gazeux est idéal; nous allons, dans la présente Note, nous affranchir de cette hypothèse tout en conservant toujours les variations de la résistivité ρ et de la conductibilité thermique λ du conducteur en fonction de la température.

1. Pour le nouveau problème nous devons distinguer la température $\theta(x)$ de l'hélium gazeux et la température $T(x)$ du conducteur, x servant à repérer l'abscisse de la section considérée du conducteur ($x_0 = 0$, $x_H = l$) : l'expression (3) de ([1]) devient ainsi

$$\text{(1)} \qquad \frac{T_0 - T_H}{\Delta T_{eq}} = \int_{P_0=0}^{P=(P_H)_m} \frac{P\,dP}{\lambda_H \rho_H I^2 \Delta T_{eq} \frac{\lambda\rho}{\lambda_H \rho_H} - P[(P_H)_m + P_R]\frac{d\theta}{dT}},$$

où $d\theta/dT$, par exemple, signifie $d\theta[x(P)]/dT[x(P)]$; il est encore nécessaire que le dénominateur de la fraction à intégrer soit petit devant P_H^2, au moins pour certaines valeurs de P_H; par continuité avec notre détermination ([1]) nous admettons, au moins pour les valeurs pas trop inférieures à l'unité de $d\theta/dT$ (ce qui correspond à de bons échanges thermiques), que ceci ne peut être réalisé qu'au voisinage des conditions « H » et que par conséquent

$$\text{(2)} \qquad \lambda_H \rho_H I^2 \Delta T_{eq} = (P_H)_m[(P_H)_m + P_R]\left(\frac{d\theta}{dT}\right)_H + \varepsilon.$$

L'expression générale de $(P_H)_m$ qu'on tire de (2) devient particulièrement simple quand on suppose que la puissance P_R est nulle; dans ce cas :

$$\text{(3)} \qquad (P_H)_m = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{d\theta}{dT}\right)_H}}\, I\sqrt{\lambda_H \rho_H \Delta T_{eq}} \simeq \frac{I\sqrt{L_n}\sqrt{T_H \Delta T_{eq}}}{\sqrt{\left(\frac{d\theta}{dT}\right)_H}};$$

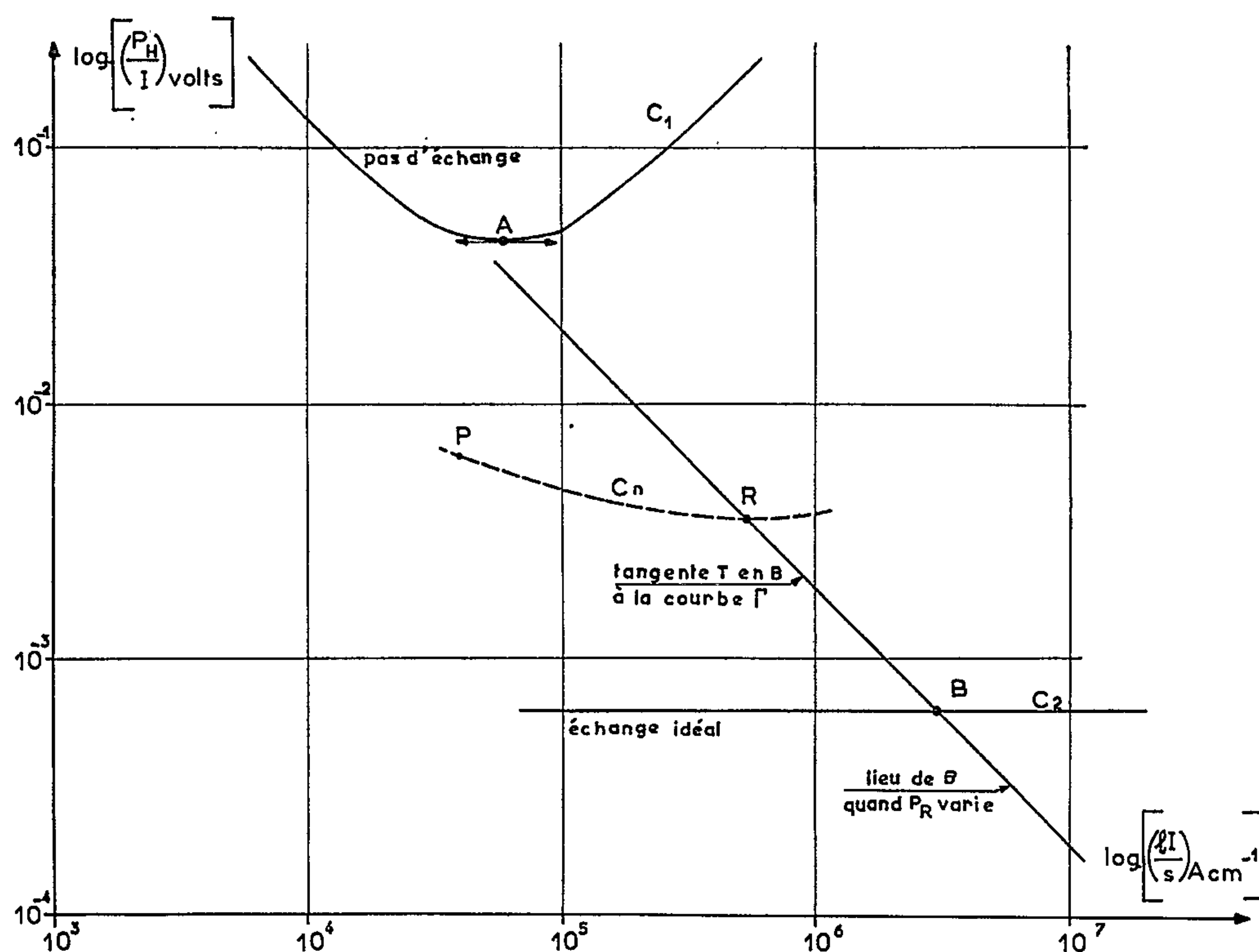
cette puissance minimale est évidemment toujours plus grande que celle [expressions (5) et (6) de ([1])] qui correspond à l'échange idéal puisque $d\theta/dT$ est toujours inférieur à l'unité.

Toujours pour les valeurs de $d\theta/dT$ pas trop faibles, nous pouvons admettre que P (x) ne varie pas trop et que la longueur optimale s'exprime encore au moyen de

(4) $$l_{opt} \simeq \frac{s}{(P_H)_m} \int_{T_H}^{T_0} \lambda(T)\, dT,$$

où P_H est déterminé par (2) dans le cas général et par (3) quand P_R est nul.

2. Nous établissons maintenant un diagramme valable (avec $T_0 = 290°K$) pour un conducteur en cuivre défini par les données ([2]) pour λ (T) et ([3]) pour ρ (T). Dans une première étape nous considérons uniquement ce



qui se rapporte aux déterminations optimales quand P_R est nul. Sur la figure nous portons ainsi $\log_{10} [(P_H)_m/I]$ en fonction de $\log_{10} [l_{opt} I/s]$; le point B correspond à l'échange thermique idéal, soit

(5) $$\frac{(P_H)_m}{I} \simeq \sqrt{L_n T_H \Delta T_{\acute{e}q}} \quad \text{et} \quad \frac{l_{opt} I}{s} = \frac{\int_{T_H}^{T_0} \lambda(T)\, dt}{\sqrt{L_n T_H \Delta T_{\acute{e}q}}};$$

le point A correspond au cas où l'échange thermique est complètement négligé.

Pour un type déterminé d'échanges thermiques (exemple, ailette de profil déterminé) il est possible d'imaginer (en faisant varier la densité des ailettes) qu'on puisse passer de l'échange idéal à l'échange nul; dans

le diagramme de la figure l'ensemble des points optimaux, pour ce type d'échangeurs, correspond alors à un segment de courbe Γ limité par les points A et B. En première approximation, pour les « bons » échanges (c'est-à-dire du côté de B), toutes ces courbes doivent être régies par les expressions [3] et [4]; ces relations définissent une droite, puisque

$$\frac{(P_H)_m}{I} \frac{l_{opt} I}{s} = \int_{T_H}^{T_0} \lambda(T)\, dT = \text{Cte}. \qquad (6)$$

qui constitue donc la tangente commune au point B à toutes les courbes Γ. Le tracé montre que cette tangente passe très près du point A; les courbes Γ, lieux des points optimaux, sont donc très voisines de cette tangente.

3. Dans une deuxième étape, nous examinons le cas général (toujours pour P_R nul) et non plus uniquement les déterminations optimales. Quand il n'existe pas d'échange, nous avons montré [1], en première approximation, que la puissance transmise à l'hélium varie de la façon suivante (*cf.* courbe C_1)

$$P_H \simeq (P_H)_m \left(\frac{l_{opt}}{2l} + \frac{l}{2l_{opt}} \right); \qquad (7)$$

pour des conditions *idéales* d'échange, nous avons trouvé [4] que P_H ne varie pratiquement pas (*cf.* courbe C_2) en fonction de l/s [ce sont uniquement les variations du terme ε de l'équation (4) de [1] qui permettent de définir mathématiquement les conditions optimales].

4. Supposons maintenant qu'une réalisation expérimentale conduise à un point représentatif P sur le diagramme; par continuité la courbe C_n passant par P et valable pour les conditions d'échange thermique réalisées, doit avoir une forme comprise entre celle de C_1 et de C_2; nous sommes ainsi conduits à essayer les conditions définies par R; ce deuxième essai doit permettre de préciser la courbe C_n et de prévoir les conditions optimales.

5. Si nous tenons compte de P_R peu de choses sont à modifier :

1° Pour l'échange idéal $(P_H)_m$ diminue quand P_R augmente [*cf.* (2)], tandis que l_{opt} [*cf.* (4)] augmente; le lieu des points représentatifs, faisant encore partie de la droite (6), est constitué par la demi-droite située au-dessous du point B.

2° Pour chaque valeur de P_R il est encore possible de montrer que P_H ne varie pratiquement pas en fonction de l/s.

3° La construction proposée pour définir le point R dans le paragraphe 4 reste donc valable; il faut simplement remarquer que la concavité de la courbe $C_n(P_R)$ augmente légèrement avec P_R.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) G. Fournet et A. Mailfert, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4153.

(2) Powell, Rodgers et Coffin, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 59, 1957, p. 349.

(3) T. M. Dauphinee et H. Preston-Thomas, *Rev. Sc. Instr.*, 25, 1954, p. 884.

(4) G. Fournet et A. Mailfert, Rapport interne L. C. I. E. 64/980.509 et publication, à paraître.

(*L. C. I. E., Fontenay-aux-Roses.*)

FERROÉLECTRICITÉ. — *Phénomènes transitoires de décharge de condensateurs à diélectrique polaire.* Note (*) de MM. **Michel Querrou** et **Serge Le Montagner**, présentée par M. Jean Lecomte.

Analyse de la courbe de décharge spontanée d'un condensateur à diélectrique polaire. Cas des poudres et des monocristaux.

Désirant étudier la conductivité de diélectriques polaires en régime transitoire, nous observons sur un oscilloscope la courbe de décharge spontanée, en fonction du temps, d'un condensateur rempli du diélectrique. Le condensateur se charge sous la tension constante U_0 entre les instants t_0 et t_1. A l'instant t_1, la charge est interrompue, le système oscillographique connecté et son balayage déclenché. A l'instant t_2, le condensateur se trouve à nouveau isolé, et le cycle de charge recommence. Le signal est fourni par un multivibrateur, l'intervalle de récurrence t_2-t_0 variable, étant de l'ordre des millisecondes.

La courbe obtenue (*fig.* 2) décroît, en fait, moins vite qu'une exponentielle, et les intervalles de temps τ_1, τ_2, τ_3, ..., qui séparent les instants où le tension est U_0, U_0/e, U_0/e^2, U_0/e^3, sont tels qu'on a $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3, \ldots,$. Pour étudier le phénomène, nous plaçons, aux bornes du condensateur de résistance R_0, une résistance R'_0 connue et variable, beaucoup plus faible (entre $100\,\Omega$ et $1\,M\Omega$) : ceci déplace naturellement le spectre de la fonction de décharge U (t) vers les hautes fréquences. Le type de résultats obtenus diffère sensiblement dans nos expériences, selon qu'il s'agit de poudres ou de monocristaux [1].

1° Pour les poudres on observe toujours des courbes du type de celle de la figure 2, même pour des valeurs très faibles de R'_0. De plus, l'aspect de U (t) varie en général lentement en fonction du temps; τ_1, τ_2, τ_3 augmentant, il y a saturation progressive. Cherchant l'influence du temps de charge, nous mesurons le courant i (t) de charge du condensateur pour diverses poudres ferroélectriques ou non (sel de seignette, ardoise, silice, ferrocyanure de potassium). Ce courant varie durant plusieurs minutes avant de se stabiliser à une valeur constante i_0. On peut en déduire la valeur $Y(\omega)$ de l'admittance, représentant le condensateur en schéma équivalent :

$$Y(\omega) = G(\omega) + jB(\omega) = \frac{\omega}{U_0}\int_0^\infty i(t)\sin\omega t\,dt + j\frac{\omega}{U_0}\int_0^\infty i(t)\cos\omega t\,dt.$$

La figure 3, relative au ferrocyanure de potassium, montre que G passe par un point d'inflexion et B par un maximum vers la fréquence $\nu = 0{,}5.10^{-3}$ Hz : ceci peut correspondre à un phénomène de type Maxwell-Wagner à cette basse fréquence. On s'explique alors les anomalies de la décharge pour des périodes de récurrence inférieures à 100 ms, généralement utilisées.

2° Dans le cas de monocristaux, le phénomène disparaît pour les très faibles valeurs de R'_0 donc aux fréquences élevées. La figure 4 donne l'allure des résultats enregistrés pour le phosphate de potassium KDP : des valeurs de R'_0 inférieure à 100 kΩ rendent la courbe de décharge prati-

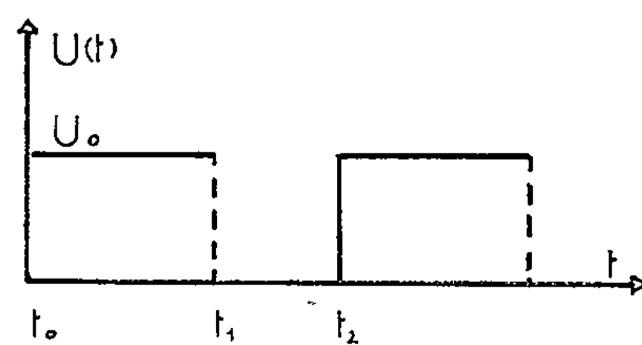


Fig. 1.

quement exponentielle : $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$. La courbe $\tau_1 = f(R'_0)$ est pratiquement une droite passant par l'origine. Sa pente C_1 représente la capacité en continu du condensateur, d'où un procédé de détermination de la

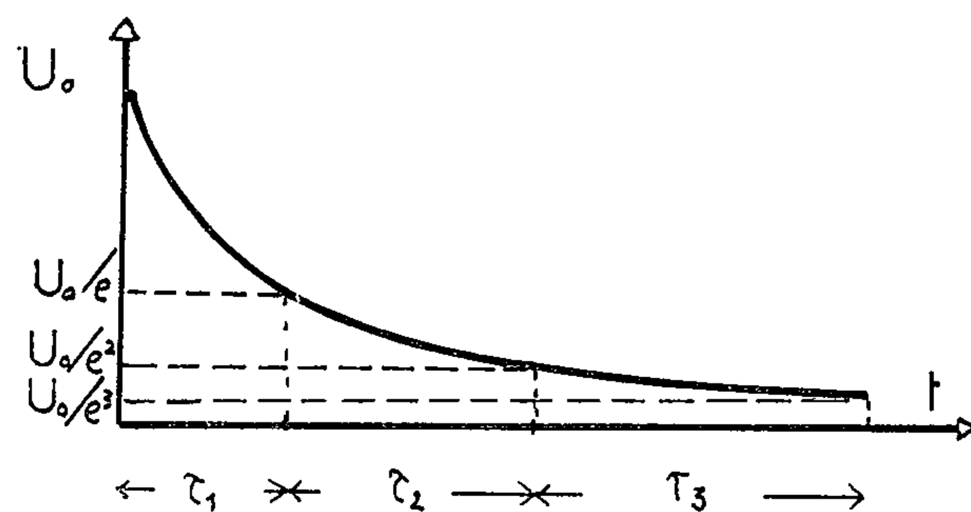


Fig. 2.

constante diélectrique statique du corps étudié. Des mesures préliminaires, effectuées en fonction de la température sur un cristal de sel de Seignette, ont donné une permitivité variant de 320 à 5°C à 3 800 environ au point de Curie supérieur (24°C).

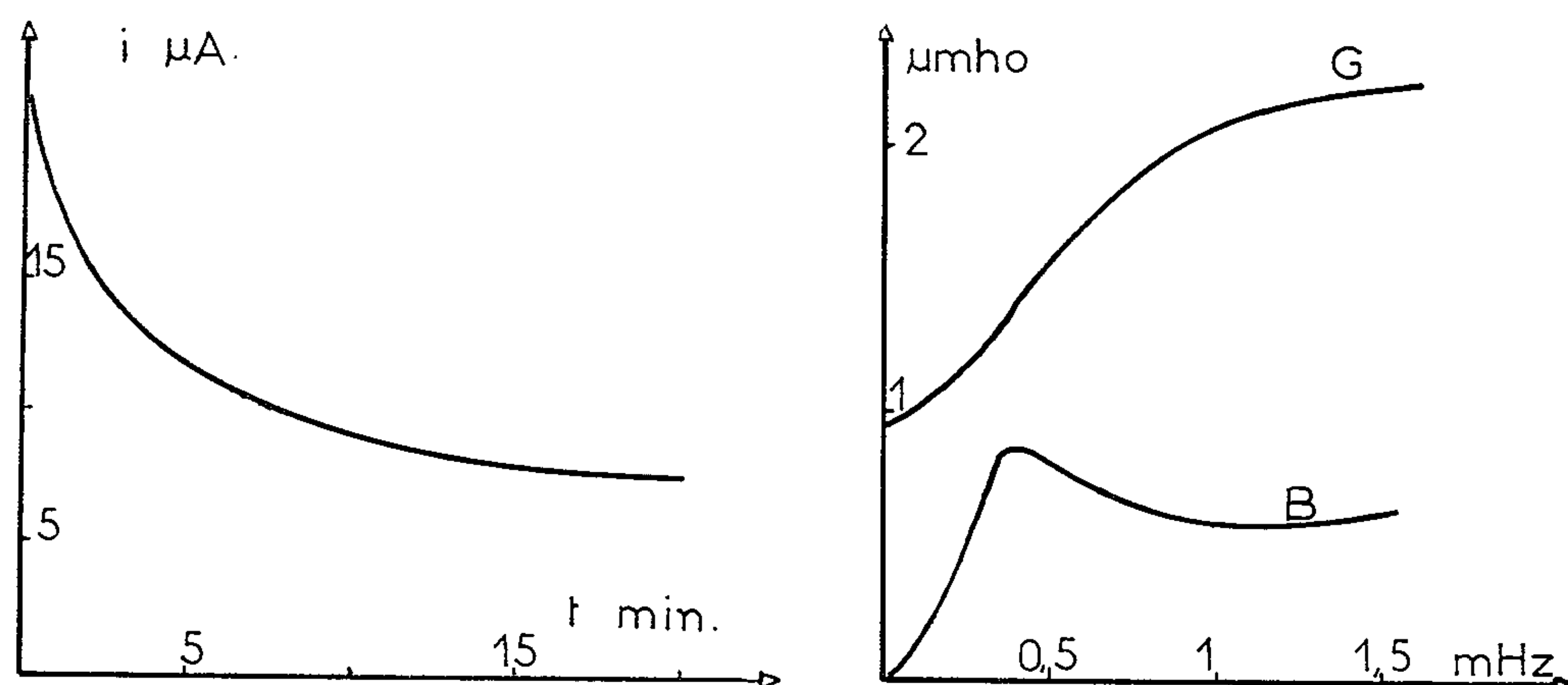


Fig. 3. — Ferrocyanure de potassium.

Les courbes τ_2 et $\tau_3 = f(R'_0)$ présentent une variation rapide pour certaines valeurs de R'_0, mises en évidence dans la représentation

$$\frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_1} = f\left(\frac{1}{\tau_1}\right) \quad \text{et} \quad \frac{\tau_3 - \tau_1}{\tau_1} = f\left(\frac{1}{\tau_1}\right) \quad (\textit{fig. } 5).$$

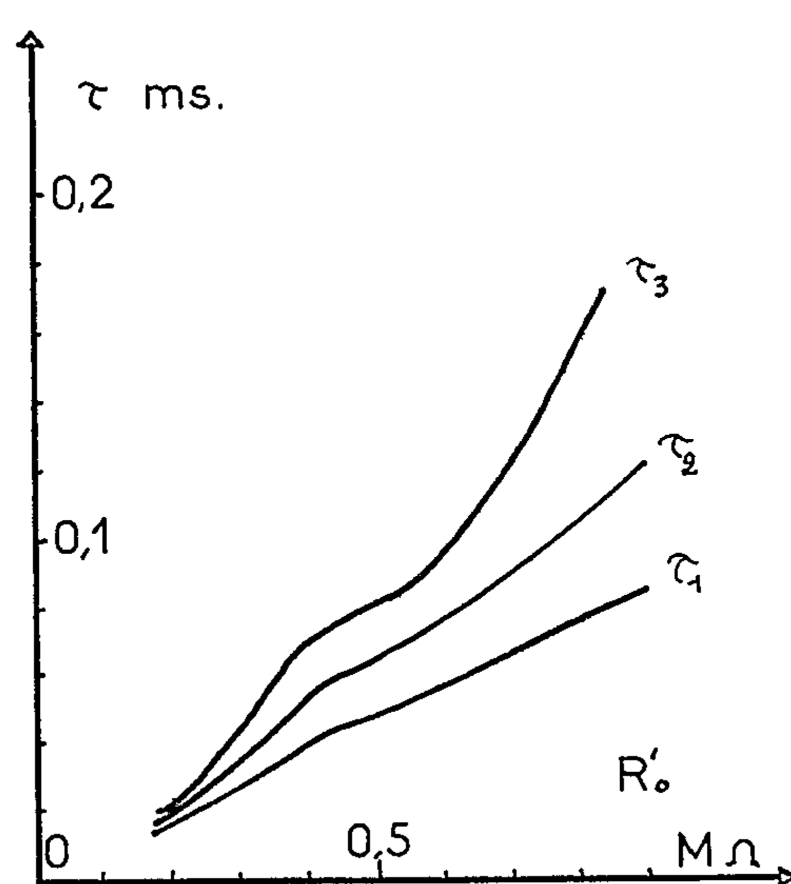


Fig. 4.

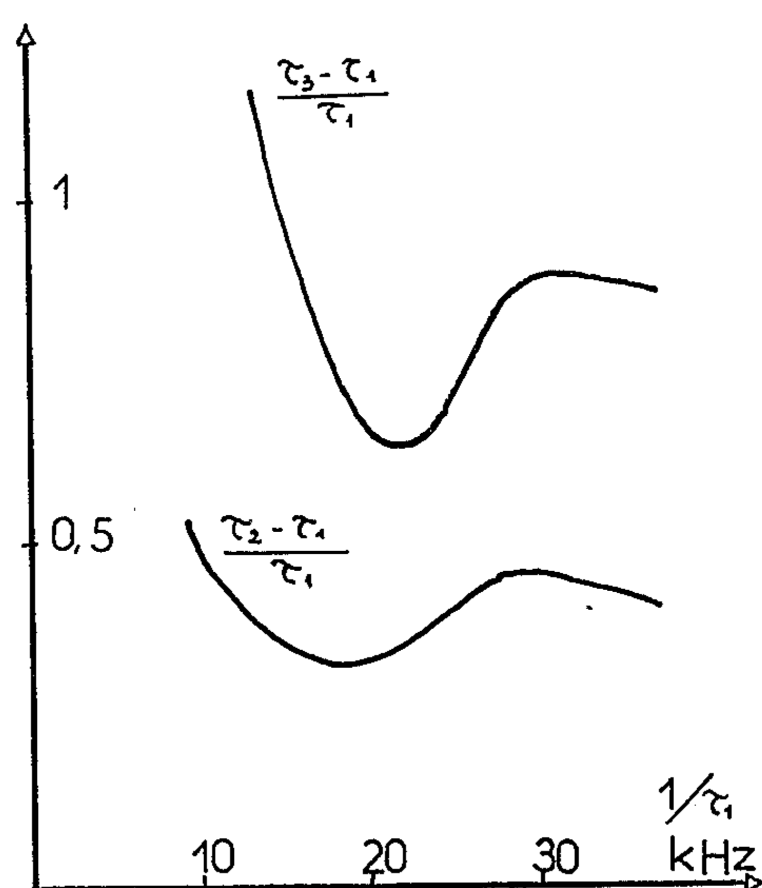


Fig. 5.

Phosphate de potassium KDP.

Les fréquences du minimum ont été trouvées vers $1/\tau_1 = 15$ kHz pour KDP et $1/\tau_1 = 2$ kHz pour le sel de Seignette : Ces valeurs de basse fréquence suggèrent un rapprochement avec les résultats obtenus par Le Traon sur un monocristal de $BaTiO_3$ ([2]).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) M. Querrou, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1961.

([2]) A. Le Traon, F. Le Traon et S. Le Montagner, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 121.

(*Laboratoire de Ferroélectricité, Faculté des Sciences, Rennes.*)

MAGNÉTISME. — *Antiferromagnétisme d'un système de spins* $S = 1/2$ *en présence d'un champ extérieur. Température de Néel.* Note (*) de M. **Maurice Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous généralisons ici une méthode introduite dans un précédent travail (1) pour le cas où un champ magnétique $\vec{H} = \vec{H}_z + \vec{H}_x$ est appliqué et où l'on tient compte du champ d'anisotropie $\vec{H}_A$. Nous excluons de cette étude le cas des champs intenses. En particulier, le champ $\vec{H}_z$, parallèle à la direction de facile aimantation, doit être inférieur au champ critique pour lequel l'aimantation se renverse dans la direction perpendiculaire.

1. Nous considérons un système de N spins, $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \ldots, \vec{S}_{N/2}$; $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \ldots, \vec{s}_{N/2}$; Les $\vec{S}$ et $\vec{s}$ sont respectivement situés sur deux sous-réseaux équivalents. L'Hamiltonien est

$$(1)\qquad \mathcal{H} = 2J\sum_{i,j} \vec{S}_i \vec{s}_j - \mu H_A \sum_i S_i^z - \mu H_A \sum_j s_j^z - \mu H_z \sum_i S_i^z - \mu H_z \sum_j s_j^z - \mu H_x \sum_i S_i^x - \mu H_x \sum_j s_j^x.$$

La méthode consiste à passer des opérateurs de spins aux opérateurs de création et d'annihilation a_i^*, a_i, b_j^*, b_j, suivant la transformation classique de Holstein et Primakoff [*voir* (1)]. Il faut cependant noter que, puisque les termes d'anisotropie résultent d'interactions spin-spin, il convient de la renormaliser en fonction de l'aimantation spontanée des sous-réseaux correspondants. Ils deviennent donc (1) :

$$-\mu H_A \sum_i \left[S - \left(1 - \frac{\beta' m}{2S}\right) a_i^* a_i\right] - \mu H_A \sum_j \left[-S + \left(1 - \frac{\alpha' n}{2S}\right) b_j^* b_j\right].$$

Dans l'Hamiltonien ainsi transformé, on conservera tous les termes en a, a^*, b, b^*, jusqu'au second ordre inclus. Dans les termes d'ordre supérieur (que néglige la méthode des ondes de spin), on fait la substitution

$$(2)\qquad a_i^* a_i = \alpha' n, \qquad b_j^* b_j = \beta' m,$$

avec

$$n = S - \langle S^z \rangle, \qquad m = S + \langle s^z \rangle.$$

En l'absence de champ appliqué, on a (1) $\alpha' \equiv \beta' \equiv 2$. Nous conserverons ici ce choix par raison de continuité, et le justifierons définitivement à la fin de cette étude.

Enfin on effectue une transformation canonique, comportant un paramètre θ_k choisi de telle façon que

$$(3)\qquad \text{th}\, 2\theta_k = -\gamma_k \frac{\omega_e}{\omega_e + \omega_A} \frac{2\sqrt{\left(1 - \frac{n}{S}\right)\left(1 - \frac{m}{S}\right)}}{\left(1 - \frac{n}{S}\right) + \left(1 - \frac{m}{S}\right)},$$

avec

$$\gamma_{\vec{k}} = \frac{1}{z}\sum_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k}.\vec{\delta}}, \qquad \hbar\omega_e = 2\,\mathrm{J}Sz, \qquad \hbar\omega_\mathrm{A} = \mu\mathrm{H}_\mathrm{A},$$

z, nombre de plus proches voisins d'un spin $\vec{S}$ ou $\vec{s}$; $\vec{\delta}$, rayon vecteur entre un spin et ses plus proches voisins. L'Hamiltonien prend alors la forme

$$(4)\quad \mathcal{H} = \sum_{\vec{k}}\left[\hbar\omega_{\vec{k}}^{\alpha}\alpha_{\vec{k}}^{*}\alpha_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{k}}^{\beta}\beta_{\vec{k}}^{*}\beta_{\vec{k}}\right]$$

$$- \frac{\mu\mathrm{H}_x}{2}\sqrt{\frac{\mathrm{N}}{2}}\left\{\left[\mathrm{ch}\,\theta_0\sqrt{1-\frac{n}{\mathrm{S}}} + \mathrm{sh}\,\theta_0\sqrt{1-\frac{m}{\mathrm{S}}}\right](\alpha_0+\alpha_0^{*}) + \left[\mathrm{sh}\,\theta_0\sqrt{1-\frac{n}{\mathrm{S}}} + \mathrm{ch}\,\theta_0\sqrt{1-\frac{m}{\mathrm{S}}}\right](\beta_0+\beta_0^{*})\right\}$$

$$+ \hbar\omega_e\sqrt{\left(1-\frac{n}{\mathrm{S}}\right)\left(1-\frac{m}{\mathrm{S}}\right)}\sum_{\vec{k}}\gamma_{\vec{k}}\,\mathrm{sh}\,2\theta_{\vec{k}}$$

$$+ \hbar(\omega_e+\omega_\mathrm{A})\left[\left(1-\frac{n}{\mathrm{S}}\right)+\left(1+\frac{m}{\mathrm{S}}\right)\right]\sum_{\vec{k}}\mathrm{sh}^2\theta_{\vec{k}} - \frac{1}{2}\mathrm{NS}\hbar\omega_e - \mathrm{NS}\hbar\omega_\mathrm{A},$$

avec

$$(5)\quad \begin{cases} \hbar\omega_{\vec{k}}^{\alpha} = \mu\mathrm{H}_z + \hbar\omega_e\gamma_{\vec{k}}\,\mathrm{sh}\,2\theta_{\vec{k}}\sqrt{\left(1-\dfrac{n}{\mathrm{S}}\right)\left(1-\dfrac{m}{\mathrm{S}}\right)} \\ \qquad + \hbar(\omega_e+\omega_\mathrm{A})\left[\left(1-\dfrac{n}{\mathrm{S}}\right)\mathrm{sh}^2\theta_{\vec{k}} + \left(1-\dfrac{m}{\mathrm{S}}\right)\mathrm{ch}^2\theta_{\vec{k}}\right], \\ \hbar\omega_{\vec{k}}^{\beta} = -\mu\mathrm{H}_z + \hbar\omega_e\gamma_{\vec{k}}\,\mathrm{sh}\,2\theta_{\vec{k}}\sqrt{\left(1-\dfrac{n}{\mathrm{S}}\right)\left(1-\dfrac{m}{\mathrm{S}}\right)} \\ \qquad + \hbar(\omega_e+\omega_\mathrm{A})\left[\left(1-\dfrac{n}{\mathrm{S}}\right)\mathrm{ch}^2\theta_{\vec{k}} + \left(1-\dfrac{m}{\mathrm{S}}\right)\mathrm{sh}^2\theta_{\vec{k}}\right]. \end{cases}$$

Les sommes sur $\vec{k}$ portent sur la première zone de Brillouin relative à un sous-réseau. $\alpha_{\vec{k}}^{*}$ et $\alpha_{\vec{k}}$, $\beta_{\vec{k}}^{*}$ et $\beta_{\vec{k}}$ sont des opérateurs de création et d'annihilation d'un quantum $\hbar\omega_{\vec{k}}^{\alpha}$, $\hbar\omega_{\vec{k}}^{\beta}$ respectivement, et vérifient les règles de commutation $[\alpha_{\vec{k}}, \alpha_{\vec{k}}^{*}] = [\beta_{\vec{k}}, \beta_{\vec{k}}^{*}] = 1$, tous les autres commutateurs étant nuls.

Dans le domaine des ondes de spin, (4) et (5) redonnent les résultats classiques correspondants, en particulier les expressions des susceptibilités $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$.

Dans (4) les termes en H_x ne concernent que les modes uniformes $(\vec{k} = 0)$; leur seul effet sera de « corriger » les énergies $\hbar\omega_0^{\alpha}$ et $\hbar\omega_0^{\beta}$ de ces modes : c'est un effet purement statique. On peut donc prévoir que : 1° la susceptibilité perpendiculaire $\chi_{\perp}$ sera indépendante de la température; 2° un champ perpendiculaire aura en première approximation un effet négligeable sur les grandeurs physiques faisant intervenir l'ensemble du spectre d'énergie $(\hbar\omega_{\vec{k}}^{\alpha}, \hbar\omega_{\vec{k}}^{\beta})$: susceptibilité parallèle, corrélations, température

de Néel [on pourra trouver confirmation expérimentale de ce dernier point en particulier, dans la référence (²)].

2. Notre méthode consiste maintenant à redéfinir les opérateurs de spin à partir des expressions correspondantes de Holstein et Primakoff (dans tout ce qui suit, la notation $\vec{k}$, $\vec{R}$, ... sera remplacée par k, R, ..., pour alléger l'écriture)

$$(6)\quad \begin{cases} S_l^+ = \sqrt{1-\frac{n}{S}}\sqrt{\frac{2}{N}}\sum_k e^{-ikR_l}[\alpha_k \operatorname{ch}\theta_k - \beta_k^* \operatorname{sh}\theta_k]; \\ S_l^- = \sqrt{1-\frac{n}{S}}\sqrt{\frac{2}{N}}\sum_k e^{ikR_l}[\alpha_k^* \operatorname{ch}\theta_k - \beta_k \operatorname{sh}\theta_k]; \\ S_l^z = S - \left(1-\frac{n}{S}\right)\frac{2}{N}\sum_{k,k'} e^{i(k-k')R_l}[\alpha_k^* \operatorname{ch}\theta_k + \beta_k \operatorname{sh}\theta_k][\alpha_{k'} \operatorname{ch}\theta_{k'} + \beta_{k'}^* \operatorname{sh}\theta_{k'}]; \\ s_j^+ = \sqrt{1-\frac{m}{S}}\sqrt{\frac{2}{N}}\sum_k e^{-ikR_j}[\alpha_k \operatorname{sh}\theta_k - \beta_k^* \operatorname{ch}\theta_k]; \\ s_j^- = \sqrt{1-\frac{m}{S}}\sqrt{\frac{2}{N}}\sum_k e^{ikR_j}[\alpha_k^* \operatorname{sh}\theta_k - \beta_k \operatorname{ch}\theta_k]; \\ s_j^z = -S + \left(1-\frac{m}{S}\right)\frac{2}{N}\sum_{k,k'} e^{i(k-k')R_j}[\alpha_{k'} \operatorname{sh}\theta_{k'} + \beta_{k'}^* \operatorname{ch}\theta_{k'}][\alpha_k^* \operatorname{sh}\theta_k + \beta_k \operatorname{ch}\theta_k]. \end{cases}$$

A partir de (2) et (6), on trouve que n et m sont solutions d'un système de deux équations implicites couplées :

$$(7)\quad \begin{cases} n = \left(1-\frac{n}{S}\right)\frac{2}{N}\frac{V}{(2\pi)^3}\int dk\,[\langle n_k^\alpha\rangle \operatorname{ch}^2\theta_k - (\langle n_k^\beta\rangle + 1)\operatorname{sh}^2\theta_k], \\ m = \left(1-\frac{m}{S}\right)\frac{2}{N}\frac{V}{(2\pi)^3}\int dk\,[(\langle n_k^\alpha\rangle - 1)\operatorname{sh}^2\theta_k + \langle n_k^\beta\rangle \operatorname{ch}^2\theta_k], \end{cases}$$

avec : V, volume du cristal,

$$\langle n_k^\alpha\rangle = \langle \alpha_k^*\alpha_k\rangle = \left(e^{\frac{\hbar\omega_k^\alpha}{KT}}-1\right)^{-1}; \qquad \langle n_k^\beta\rangle = \langle \beta_k^*\beta_k\rangle = \left(e^{\frac{\hbar\omega_k^\beta}{KT}}-1\right)^{-1}.$$

Il apparaît sur (7) que, dans l'état fondamental (T = 0), et pour des champs modérés, la déviation résiduelle de spin est la même pour les deux sous-réseaux (malgré $\vec{H}_z$) et que sa valeur ne dépend pas du champ appliqué :

$$n_0 = m_0 = \left(1-\frac{n_0}{S}\right)\frac{2}{N}\frac{V}{(2\pi)^3}\int dk\,\frac{1}{2}\,\frac{\omega_e - \omega_A - \sqrt{(\omega_e+\omega_A)^2 - \omega_e^2\gamma_k^2}}{\sqrt{(\omega_e+\omega_A)^2 - \omega_e^2\gamma_k^2}}.$$

3. *Température de Néel sous champ magnétique.* — On sait que, pour T fixée et sous un champ magnétique $\vec{H}_z$ croissant, la transition antiferromagnétique ($S^z > 0$, $s^z < 0$) → paramagnétique ($s^z = S^z > 0$), s'effectue progressivement (²). Pour H_z fixé, il est convenu d'appeler température de Néel $T_N(H_z)$ celle pour laquelle $s_z = S_z$. Notre formalisme permet de déterminer la température $T_N(H_z)$, très légèrement

inférieure à $T_N(H_z)$, pour laquelle $\langle s_z \rangle = 0\ (m \rightarrow S)$. En effet, on a alors :

— d'après (3) :

$$\theta_k \rightarrow 0, \qquad \text{sh}^2\theta_k \sim \gamma_k^2 \left(\frac{\omega_e}{\omega_e + \omega_A}\right)^2 \frac{1 - \dfrac{m}{S}}{1 - \dfrac{n}{S}};$$

— d'après (5) et (7) :

$$\langle n_k^\alpha \rangle = \left(e^{\frac{\mu H_z}{KT}} - 1\right)^{-1} = \frac{S}{1 - \dfrac{n}{S}} \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk \left[\frac{n}{S} - \gamma_k^2 \left(\frac{\omega_e}{\omega_e + \omega_A}\right)^2\right],$$

$$\langle n_k^\beta \rangle = \left[e^{\frac{-\mu H_z + \hbar(\omega_e + \omega_A)\left(1 - \frac{n}{S}\right)}{KT}} - 1\right]^{-1} \sim \frac{S}{1 - \dfrac{m}{S}}.$$

De ces deux dernières relations, il résulte que, pour $\mu H_z \ll KT_N$,

$$\frac{KT'_N(H_z)}{\hbar(\omega_e + \omega_A)} = S \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk \left[\frac{n}{S} - \gamma_k^2 \left(\frac{\omega_e}{\omega_e + \omega_A}\right)^2\right]. \tag{8}$$

Sauf dans la limite des champs très faibles, cette équation rend bien compte de la dépendance $T_N = f(H_z)$ observée expérimentalement ([2]), la température de transition décroissant linéairement quand H_z augmente, ainsi que l'indique le terme n/S. Pour $H_z \rightarrow 0$, il n'est plus possible, en raison des fluctuations d'aimantation dans chaque sous-réseau, de considérer indépendamment les limites $m \rightarrow S$ et $n \rightarrow S$. Il est plus juste alors de calculer T_N par le traitement de la référence ([1]) :

$$\frac{KT_N(0)}{\hbar(\omega_e + \omega_A)} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk \left[1 - \gamma_k^2 \left(\frac{\omega_e}{\omega_e + \omega_A}\right)^2\right]^{-1} \right\}^{-1}. \tag{9}$$

Le fait que, pour les champs très faibles, la température de Néel ne dépende plus de H_z, est également observé expérimentalement ([2]). Les intégrales correspondantes ayant été évaluées avec précision pour le cas d'un réseau cubique simple et dans la limite $\omega_A \ll \omega_e$ ([3]), il est intéressant de comparer $\lim\limits_{H_z \rightarrow 0} KT'_N/2J$ à $KT_N(0)/2J$. On trouve respectivement : 1,25 et 0,99. Les valeurs de $KT_N(0)/2J$ trouvées par Li et par Oguchi et Obata dans le cadre de la méthode de Bethe-Peierls [*voir* ([1])] sont respectivement 1 et 1,31.

Dans une seconde partie de ce travail, nous étudierons les corrélations de spin ainsi que les susceptibilités au-dessous de la température de Néel.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) J. Seiden et M. Papoular, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3838.
([2]) T. Nagamiya, K. Yosida et R. Kubo, *Adv. Phys.*, 4, n° 13, 1955.
([3]) G. N. Watson, *Quart. J. Math.*, 10, 1939, p. 266; M. Tikson, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 50, 1953, p. 177.

(*Faculté des Sciences, Institut d'Électronique,*
B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Étude des caractéristiques de dispersion des ondes* EH *du modèle idéal de la ligne à vannes.* Note (*) de M. **Yves Garault**, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'approximation du modèle idéal à iris infiniment minces et de pas infiniment petit nous avons montré (1) que, dans la zone axiale, les ondes EH sont du type longitudinal électrique LE_y ($E_y = 0$). Tous les modes $LE_{y_{nq}}$ ($n \neq 0$ TM_{np} à la coupure) ayant des fréquences de coupure supérieures à celle du mode $LE_{y_{0q}}$ (TE_{0q} à la coupure) nous sommes assuré que ces modes ont une structure qui évoluera de la façon suivante : partant de la fréquence de coupure les champs varieront d'abord en fonction trigonométrique de x, la variation devenant de plus en plus faible pour être nulle lorsque la courbe de dispersion coupera l'hyperbole

$$k = \sqrt{\beta^2 + k_y^2} \qquad \left(k_y = q\frac{\pi}{2b}\right)$$

et ensuite en fonction hyperbolique croissante de x. χ_x va donc décroître de sa valeur $(\chi_x a)_c$ à la coupure jusqu'à 0, remarque qui va nous permettre de préciser les caractéristiques de dispersion à l'aide d'une analyse graphique des relations de dispersions des modes LE_y^S et LE_y^A.

Analyse graphique des relations de dispersion. — Puisque pour les modes LE_y^S et LE_y^A le premier membre de la relation de dispersion est le même, il suffit de tracer sur un même diagramme, avec $\chi_x a$ et $k'_x l$ en abscisses, les fonctions

$$y = f_1(k'_x l) = k'_x l \operatorname{tg} k'_x l \qquad \text{et} \qquad y = f_2(\chi_x a) = \begin{cases} \dfrac{l}{a}\chi_x a \operatorname{cotg} \chi_x a & LE_y^S \\ -\dfrac{l}{a}\chi_x a \operatorname{tg} \chi_x a & LE_y^A \end{cases},$$

et à gauche du même diagramme, avec $k_x a = -j\chi_x a$ en abscisse, les fonctions

$$f_2^*(k_x a) = \begin{cases} \dfrac{l}{a} k_x a \coth k_x a & LE_y^S, \\ \dfrac{l}{a} k_x a \operatorname{th} k_x a & LE_y^A. \end{cases}$$

Cf. pour illustration de la discussion la figure 1 où $l/d = 2/3$. Pour le premier mode $LE_{y_{01}}^S$ symétrique, partant de sa valeur $(\chi_x a)_c = \pi/2\,[1 - (l/d)]$ à la coupure $\chi_x a$ décroît. Comme dans ce cas $f_2(\chi_x a)$ est une fonction décroissante de $\chi_x a$ dans ses intervalles successifs de définition, $f_2(\chi_x a)$ va croître de $f_2((\chi_x a)_c)$ à l/a pour $\chi_x a = 0$. Durant cette variation de $\chi_x a$, pour qu'on ait toujours $f_1(k'_x l) = f_2(\chi_x a)$, $k'_x l$ va croître de sa valeur

$(k'_x l)_c = (\pi/2)(l/d)$ à la coupure à la valeur $(k'_x l)_2$ telle que $f_1((k'_x l)_2 = l/a$. Ensuite, $\chi_x a$ est imaginaire et comme $f_2^*(k_x a)$ est une fonction croissante de $k_x a$, $k'_x l$ va continuer à croître jusqu'à la valeur $\pi/2$ correspondant à la fréquence d'arrêt de la bande passante du premier mode $LE_y^{(S)}$ ($\beta = \infty$, $\varphi_\varphi = 0$) qui correspond à la première antirésonance des vannes. La caractéristique de dispersion du premier mode $LE_y^{(S)}$ est donc directe.

Pour le premier mode $LE_{y_{01}}$ antisymétrique, partant de sa valeur $k_x a = 0$ à la coupure, $k_x a$ croît jusqu'à l'infini et durant ce temps $k'_x l$ croît de 0

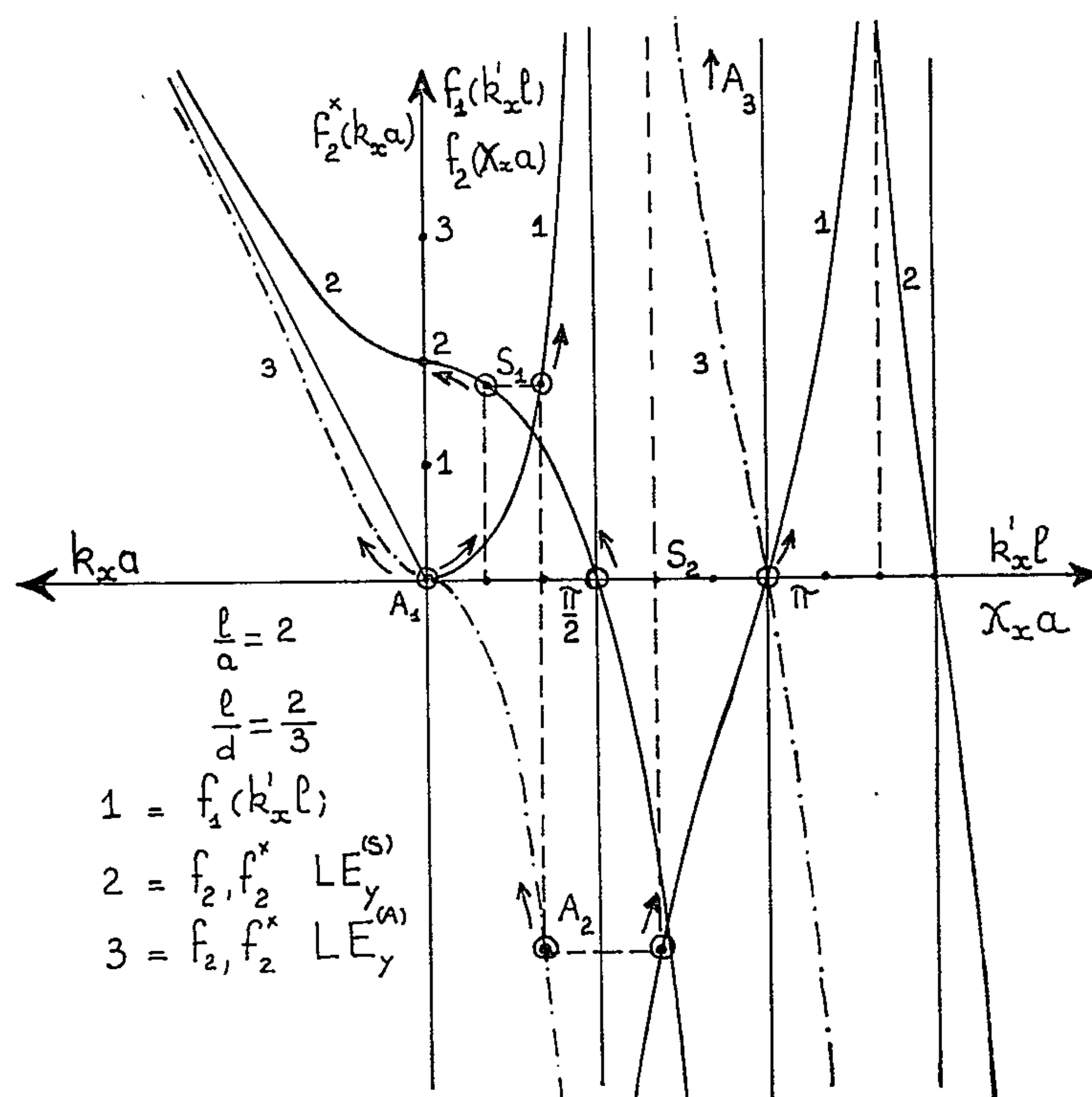


Fig. 1.

à $\pi/2$ qui correspond aussi à la fréquence d'arrêt de la première bande passante du mode $LE_{y_{01}}^{(A)}$. La même méthode appliquée aux modes LE_y symétriques et antisymétriques successifs nous montre que ces modes ont aussi des caractéristiques de dispersion directes. A chaque mode symétrique est associé un mode antisymétrique ayant même fréquence d'arrêt de la bande passante et correspondant toujours aux antirésonances des vannes soit $(k'_x l) = (2p + 1)\pi/2$. Le mode $LE_{y_{2p,q}}^{(A)}$ ayant une fréquence de coupure plus basse que celle du mode $LE_{y_{2p+1,q}}^{(S)}$ associé, sa bande passante sera toujours plus grande. Pour un ordre q déterminé, la largeur de bande est d'autant plus grande que l'ordre p est élevé et que l est petit. Par contre, il est facile de voir que pour une valeur de p déterminée, la largeur de bande sera d'autant plus petite que q sera grand.

Les champs seront indépendants de x pour les valeurs de $k'_x l$ solutions de

$$k'_x l \,\mathrm{tg}\, k'_x l = \frac{l}{a}$$

pour les modes $\mathrm{LE}_y^{\mathrm{S}}$ et $k'_x l = p\pi$ pour les modes $\mathrm{LE}_y^{\mathrm{A}}$.

La vitesse de phase sera égale à c $(k_z = k_0)$ pour les valeurs de $k'_x l$ racines de

$$k'_x l \,\mathrm{tg}\, k'_x l = \frac{l}{a} k_y a \begin{cases} \coth k_y a & \mathrm{LE}_y^{\mathrm{S}}, \\ \mathrm{th}\, k_y a & \mathrm{LE}_y^{\mathrm{A}}. \end{cases}$$

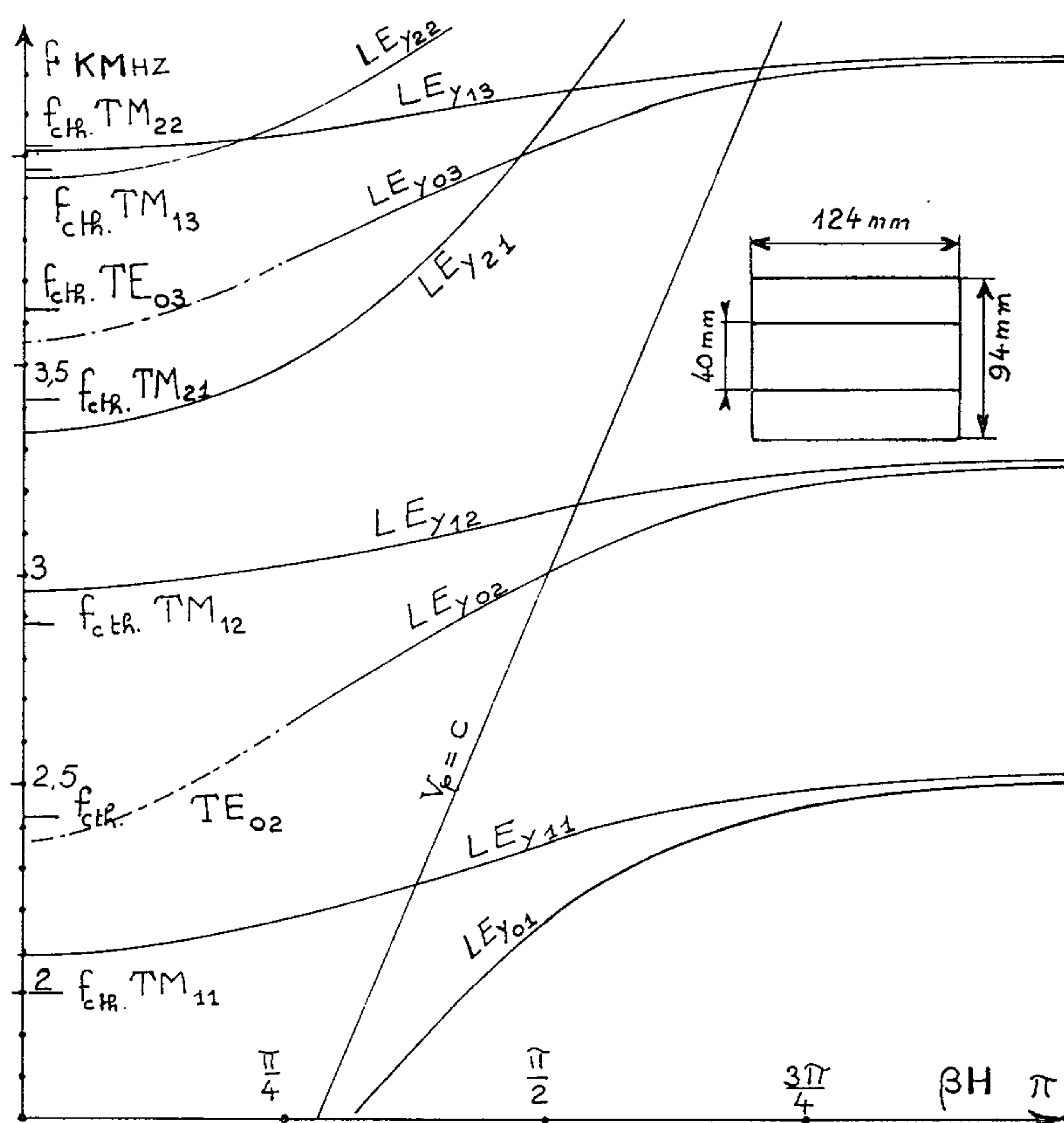


Fig. 2.

Puisque la droite $v_\varphi = c$ est toute entière dans la zone où les champs sont fonctions hyperboliques de x les valeurs de $k'_x l$ à $v_\varphi = c$ seront toujours supérieures à celles pour lesquelles les champs sont indépendants de x.

Examen des cas limites $l = 0$ et $l = d$. — Lorsque $l = 0$, les relations de dispersion se réduisent à $\mathrm{cotg}\, \chi_x d = 0$, soit $\chi_x d = (2p + 1)\, \pi/2$ pour les modes LE^{S} et $\mathrm{tg}\, \chi_x d = 0$, soit $\chi_x d = p\pi$ pour les modes $\mathrm{LE}_y^{\mathrm{A}}$. Dans les deux cas, $\chi_x d$ est indépendant de la fréquence. Les modes $\mathrm{LE}_{y_{nq}}$ conservent alors la même structure quelle que soit la fréquence et ne sont rien d'autre que les combinaisons $\mathrm{LE}_{x_{nq}}$, des modes dégénérés TE_{np}

....

et TM_{np} d'un guide lisse, introduites par Buchholz. Pour $n = 0$, les modes $LE_{y_{0q}}$ se réduisent aux modes TE_{0q} du guide lisse.

Pour $l = d$, on retrouve les fréquences de résonances des modes TM_{nq0} de cavités rectangulaires ($2\,b$, $2\,d$) non couplées ($n = 0$ est à exclure, car il n'a aucune signification physique).

Comme nous avons pu le vérifier par ailleurs ([2]), cette analyse demeure valable pour toutes les valeurs de l/d et les modes $LE_{y_{nq}}$ ont toujours des caractéristiques directes.

Cette théorie s'applique à des structures réelles périodiques tant que la longueur d'onde reste suffisamment grande par rapport au pas de la structure et elle rend bien compte des phénomènes expérimentaux observés comme on le voit sur la figure 2 dans le cas d'une structure de pas H = 25 mm et d'épaisseur des iris $e = 5$ mm.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) Y. Garault, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4156.
([2]) Y. Garault, Institut d'Électronique, Rapport Y. Gt 63, n° 47.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Diffraction des électrons de faible énergie par les cristaux isolants.* Note (*) de MM. **Stanislas Goldsztaub** et **Bernard Lang**, présentée par M. Jean Wyart.

Poursuivant la mise au point d'un appareil à diffraction d'électrons de faible énergie, nous avons été amenés à étudier le comportement des cristaux isolants sous le faisceau d'électrons lents dont l'énergie était comprise entre quelques électrons-volts et quelques centaines d'électrons-volts.

Les cristaux isolants se prêtent mal, en général, à l'étude par diffraction d'électrons à cause des charges électriques qui apparaissent à leur surface. Des dispositifs pour neutraliser ces charges existent dans les diffracteurs électroniques habituels. C'est à l'émission électronique secondaire qu'on attribue l'apparition de ces charges; celles-ci s'évacuent mal si le cristal est isolant.

D'après les travaux de Mac Kay [1] qui a étudié l'émission secondaire des isolants et en particulier celle de la magnésie, le coefficient d'émission secondaire δ est égal à l'unité pour deux valeurs V_1 et V_2 de l'énergie des électrons incidents. Pour des énergies inférieures à V_1, $\delta < 1$ et l'isolant se charge négativement; pour des énergies comprises entre V_1 et V_2, $\delta > 1$ et l'isolant se charge positivement. En général V_1 est de l'ordre de quelques dizaines de volts (33 V pour MgO) tandis que V_2 est de plusieurs kilovolts (plus de 5 kV pour MgO).

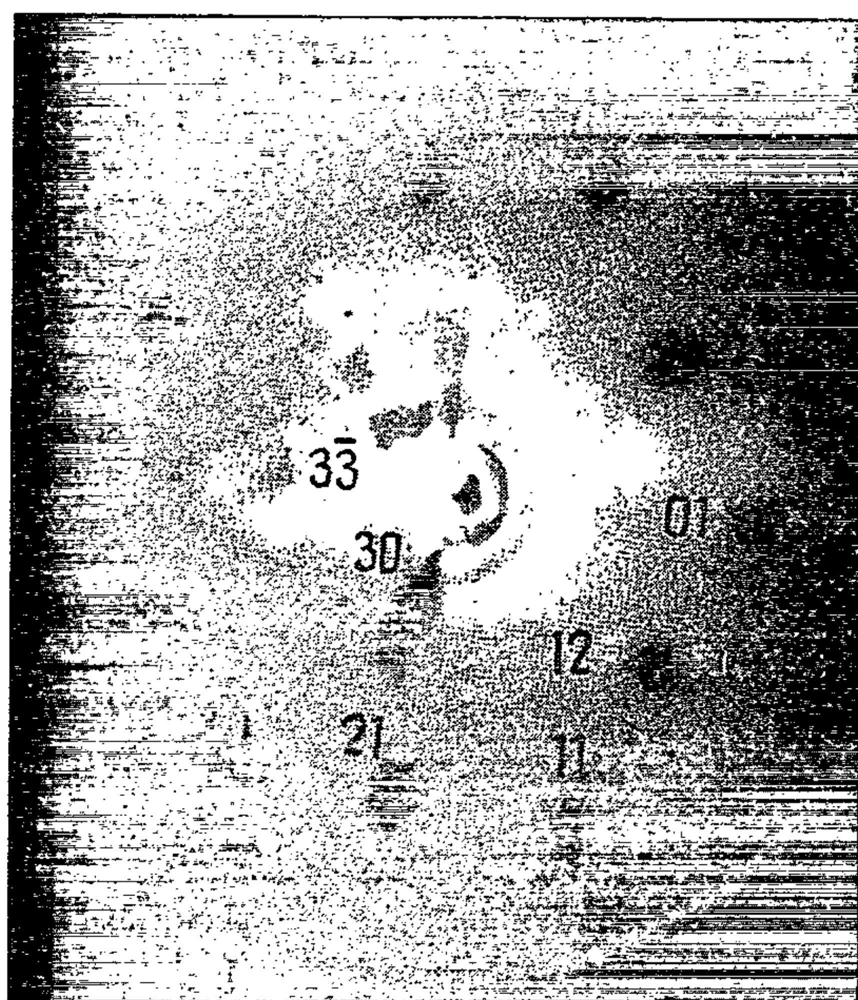


Fig. 1. — Muscovite (001). Électrons de 120 V.

Dans le cas de la diffraction des électrons de faible énergie, lorsque le cristal se charge négativement, les électrons sont écartés du cristal et il n'y a pas de diagramme de diffraction observable. Par contre, des électrons d'énergie supérieure ou égale à V_1 ne sont pas ou peu perturbés et l'on observe des taches de diffraction.

Les essais que nous venons de faire avec l'appareil décrit antérieurement ([2]) ont confirmé cette hypothèse. En effet, nous avons pu obtenir des diagrammes de diffraction dans le cas du mica muscovite et de la magnésie avec des électrons d'énergie supérieure à 55 V pour le mica

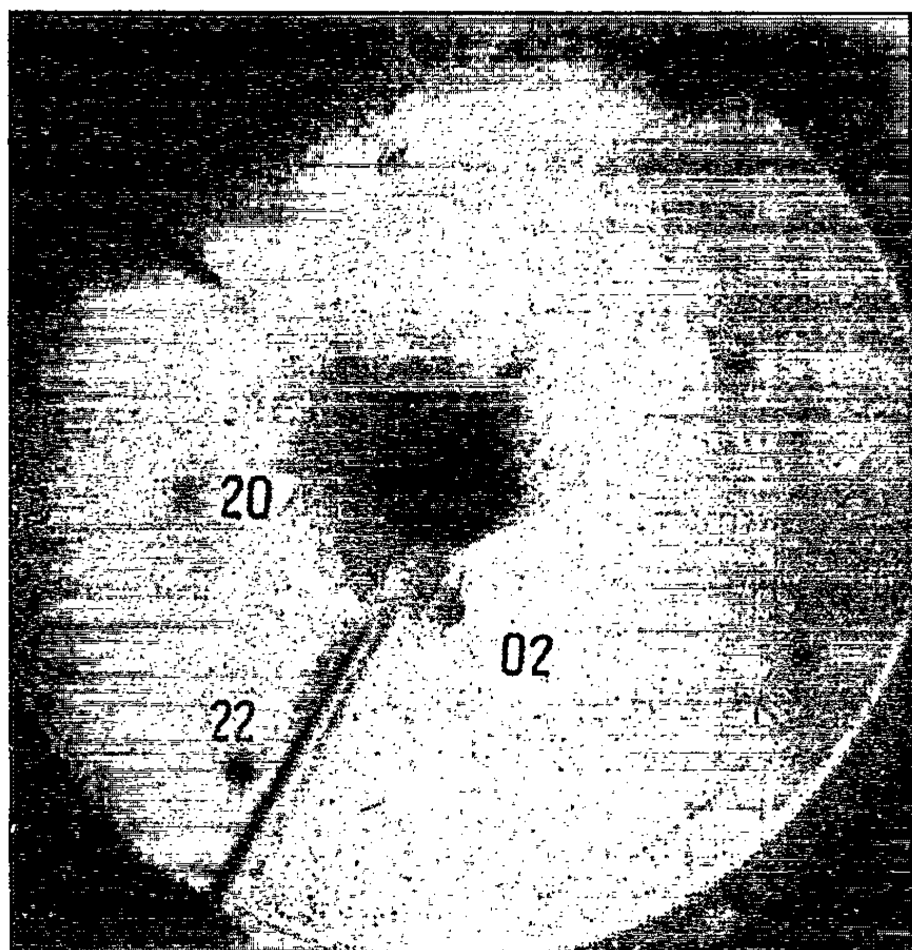


Fig. 2. — Magnésie (100). Électrons de 300 V.

et à 30 V pour la magnésie; ce dernier nombre correspond au résultat donné par Mac Kay ([3]).

Cette observation montre qu'il est possible d'étudier des cristaux isolants au moyen de la diffraction d'électrons d'énergie faible mais convenablement choisie.

Les clichés obtenus ont été indexés en calculant le diagramme de diffraction à deux dimensions donné par le plan réticulaire (001) de la muscovite et le plan (100) de la magnésie.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) K. G. MAC KAY, *Advances in Electronics*, 1, 1948, p. 97.

([2]) G. GOLDSZTAUB et B. LANG, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1908.

([3]) J. B. JOHNSON et K. G. MAC KAY, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 582.

(Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'emploi, en diffraction électronique, de cristaux courbés pour l'étude des variations de l'intensité diffractée par une famille de plans réticulaires en fonction de l'écart à l'incidence de Bragg.* Note (*) de M. **Pierre Selme**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Dans l'image de lames cristallines cylindriques ou sphériques observées par microscopie électronique en champ sombre, il apparaît des franges d'égale inclinaison dites franges de Bragg. En opérant dans des conditions bien déterminées, qui sont discutées ici, le tracé densitométrique effectué sur l'enregistrement photographique de ces franges donne la variation avec l'incidence de l'intensité diffractée par la famille de plans réticulaires correspondant à la tache de diffraction qu'on a isolée pour obtenir l'image en champ sombre.

La théorie dynamique de la diffraction des électrons se propose de calculer les intensités diffractées par une lame cristalline, mais il reste difficile de comparer directement ses résultats avec l'expérience.

Nous nous sommes proposé d'établir une méthode nouvelle pour la mesure des variations de l'intensité diffractée en fonction de l'écart à l'incidence de Bragg.

La méthode de Kossel-Möllenstedt [(1), (2)] souvent employée n'est applicable qu'à des lames cristallines rigoureusement planes.

Méthode du cristal courbé observé par microscopie électronique. — Heidenreich (3) a montré que les contours d'extinction qui apparaissent dans l'image d'un cristal courbé présentent des franges multiples dues aux maximums secondaires de la réflexion correspondante. L'étude que nous avons publiée précédemment (4) nous a suggéré la possibilité d'employer systématiquement les cristaux à courbure régulière cylindriques ou sphériques pour ces mesures.

Les systèmes de franges parallèles formées par les maximums secondaires des réflexions sur les plans réticulaires normaux à la surface du cristal sont fortement perturbés lorsqu'un autre contour d'extinction vient les recouper ; ces interactions ont été observées et étudiées par J. Hoerni (5) dans les taches des diagrammes de Kossel-Möllenstedt du graphite. Pour étudier une réflexion $(h\,k\,o)$ nous nous placerons donc dans une région suffisamment éloignée de toute autre frange de Bragg.

Écart à la position de Bragg. — Pour éviter toute confusion, précisons que nous appelons θ l'angle de Bragg défini par la relation $2\,d_g \sin\theta = n\lambda$, g désignant un triple indice, et i l'angle formé par un rayon incident avec sa trace sur les plans (g) ; l'écart à la position de Bragg est donc $\Delta\,i = i - \theta$. La théorie cinématique montre que le rayon diffracté forme avec le faisceau incident l'angle $2\,\theta + \theta\,\Delta i^2 \simeq 2\,\theta$, valeur peu différente de celle donnée par la théorie dynamique.

Localisation des franges. — Si l'on met l'image au point sur la surface du cristal, les franges secondaires sont le plus souvent indiscernables;

ceci est dû au fait que la distance angulaire entre un maximum secondaire et le minimum suivant est inférieure à l'ouverture du faisceau incident. Des considérations géométriques élémentaires montrent que tous les rayons transmis correspondant à une même incidence i sont focalisés au voisinage du centre de courbure. Une étude plus complète permet de voir que les franges d'extinction en champ clair sont localisées sur une surface presque plane passant par le centre de courbure.

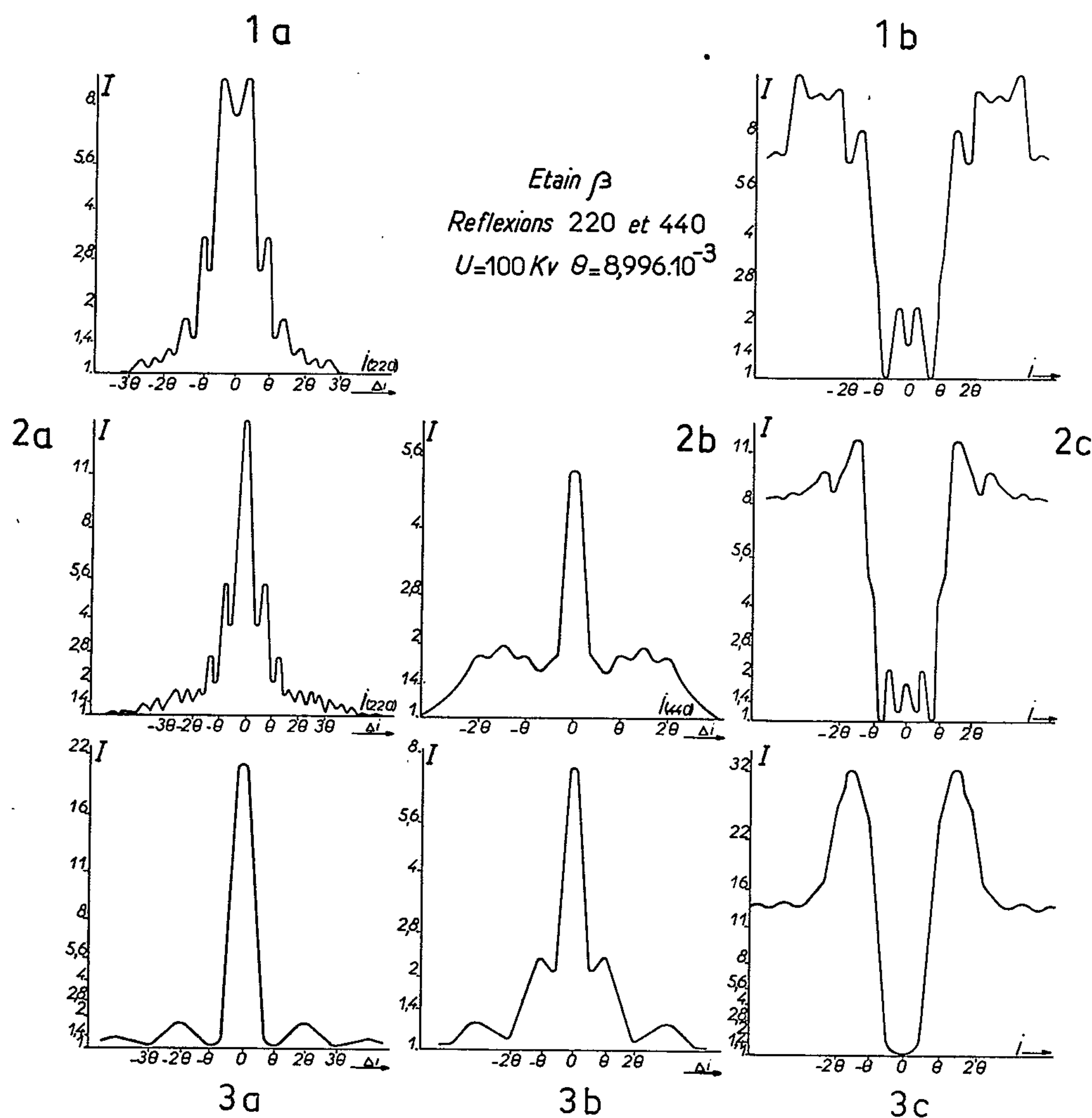


Fig. 1 à 3.

Fig. 1. — (*a*) Réflexion (220), $t = 1{,}25\, t_0$; (*b*) Champ clair correspondant.
Fig. 2. — (*a*) Réflexion (220), $t = 1{,}5\, t_0$; (*b*) Réflexion (440); (*c*) Champ clair.
Fig. 3. — (*a*) Réflexion (220), $t = 3\, t_0$; (*b*) Réflexion (440); (*c*) Champ clair.

Lorsqu'on isole, au moyen d'un diaphragme situé dans le plan focal image de l'objectif, le faisceau diffracté dans la direction $2\,\theta$, il apparaît une image en champ sombre formée d'une série de franges brillantes. Pour la même raison ces franges sont localisées sur une surface presque plane

passant au voisinage du centre de courbure et formant l'angle θ avec la précédente. Si l'ouverture angulaire définie par ce diaphragme est tout juste égale à celle du faisceau incident, la participation du fond continu inélastique est négligeable : *l'intensité de l'image en champ sombre, mesurée en chaque point suivant une direction perpendiculaire aux franges est alors proportionnelle à celle de la réflexion pour la valeur i de l'angle d'incidence.*

Il est fondamental de ne modifier en aucune façon l'inclinaison ou l'ouverture du faisceau d'éclairage lorsqu'on passe du champ clair au champ sombre et de s'assurer que le grandissement est resté identique si l'on veut une correspondance rigoureuse entre les deux images.

ÉTUDE DES RÉFLEXIONS $(h\,k\,o)$ DE L'ÉTAIN PAR CETTE MÉTHODE. — *Détermination de l'épaisseur des cristaux.* — On procède à l'évaporation sous un vide élevé d'une masse déterminée d'étain : la couche se dépose sur un film de formwar étalé sur une lame de verre optiquement plane. Un cache à arête vive empêche la formation du dépôt sur une moitié de la lame. Au cours d'une seconde opération on dépose une couche d'argent de 200 Å environ sur une moitié de la lame, la séparatrice étant perpendiculaire à la précédente. La mesure de l'épaisseur de la couche d'étain est faite dans la zone recouverte d'argent au moyen d'un microscope optique muni d'un dispositif interférentiel, les valeurs trouvées sont 2 à 5,2 fois supérieures à celles que donne le calcul à partir de la masse d'étain évaporée, en supposant la répartition isotrope.

Le film de formwar est ensuite détaché de la lame de verre; on y découpe, dans le quadrant comportant la couche d'étain seule, une surface de quelques millimètres carrés qui est déposée sur une grille porte-objet. Elle est alors introduite dans le microscope électronique où elle est soumise au traitement thermique qui conduit à la formation de cristaux courbés.

Mesures photométriques. — Après avoir repéré le contour d'extinction à étudier, on procède à l'enregistrement photographique de cinq images : un champ clair et quatre champs sombres par isolement successif des faisceaux diffractés (220), $(\bar{2}\,\bar{2}0)$, (440), $(\bar{4}\,\bar{4}0)$. Le temps de pose est le même pour ces cinq clichés. Une sixième plaque du même lot reçoit alors une série de 13 expositions échelonnées dans le rapport $\sqrt{2}$; les six plaques sont développées ensemble. Les densités sont alors mesurées au microdensitomètre.

Repérage des angles d'incidence. — Les clichés sont superposés en repérage par coïncidence de détails dont la position est indépendante de l'ordre de la réflexion, joints de grains par exemple (encore assez nets en raison de la profondeur de champ). L'incidence $i = 0$ correspond à l'axe de symétrie des franges du champ noir, l'incidence $i = \theta$ à celui des franges du champ sombre (220) et l'incidence $i = 2\,\theta$ à celui des franges du champ sombre

(440). Ce repérage permet de fixer l'échelle angulaire portée en abscisse des courbes tracées au microphotomètre.

RÉSULTATS. — Nous donnons ci-contre les courbes d'intensité pour le champ sombre du premier et du deuxième ordre et pour le champ clair de la réflexion (220) de l'étain. Les épaisseurs sont 500, 600 et 1200 Å environ, la longueur d'extinction t_0 étant sous 100 kV sensiblement égale à 386 Å pour la réflexion (220) et à 825 Å pour la réflexion (440).

Les positions des maximums et minimums successifs dans le premier ordre sont en excellent accord avec l'approximation de C. Mac Gillavry pour deux faisceaux intenses, ce qui montre que le couplage entre deux réflexions symétriques est relativement faible dans ce cas.

Les réflexions du second ordre sont au contraire fortement couplées avec celles du premier ordre correspondant et les positions de leurs maximums secondaires sont imposées par celles du premier ordre.

L'absorption est très forte et, pour $t = 3\ t_0$, il n'y a plus de maximums secondaires. L'effet Borrmann est très marqué. La courbe obtenue pour cette épaisseur est semblable à celle calculée par Hashimoto, Howie et Whelan (6) pour $t = 10\ t_0$ avec $t/\tau_0 = 1$, ce qui conduit à admettre $3 t_0 = \tau_0$, où τ_0 désigne l'épaisseur caractéristique d'absorption. Dans une prochaine publication nous donnerons les résultats obtenus pour d'autres réflexions.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) W. KOSSEL et G. MÖLLENSTEDT, *Ann. Phys. Lpz.*, 26, 1939, p. 113 et 42, 1942, p. 287.

(2) C. H. MAC GILLAVRY, *Physica*, 7, 1940, p. 329.

(3) R. D. HEIDENREICH, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 993.

(4) P. SELME, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 136.

(5) J. HOERNI, *Helvetica Physica Acta*, 23, 1950, p. 77.

(6) H. HASHIMOTO, A. HOWIE et M. J. WHELAN, *Phil. Mag.*, 5, 1950, p. 967.

(Laboratoire de la Société Optique et Précision de Levallois.)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Sur le couplage entre modes voisins dans un résonateur électromagnétique*. Note (*) de M. **François Bertein**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous considérons un résonateur électromagnétique R dans un domaine de fréquences où ses modes sont répartis de manière dense. Ce sera, par exemple, la cavité de Fabry-Pérot d'un laser, remplie d'une substance S soumise à des actions dipolaires électriques de la part de rayonnements lumineux. S sera supposée exempte d'oscillations mécaniques; nous nous placerons dans les conditions de linéarité et examinerons le couplage des modes en vue de l'étude ultérieure des propriétés de synchronisation; la question va être traitée à l'aide d'un calcul de perturbations.

1. Considérons d'abord *le cas idéal « non perturbé »*, défini de la manière suivante : il n'existe pas de pertes par rayonnement vers l'extérieur; la substance S remplit R de façon homogène et se trouve soumise à un « pompage » optique incohérent, de caractéristiques fixes.

Si nous négligeons, en outre, son anisotropie éventuelle, cette substance est alors caractérisée par une susceptibilité électrique complexe $\chi_0(\omega)$ vis-à-vis d'un signal sinusoïdal de pulsation ω; on sait qu'elle peut être le siège d'un système de modes électromagnétiques transversaux définis par des champs électriques $\vec{\mathcal{E}}_n(x, y, z)\, e^{i\omega_n t}$ et « orthonormés » suivant les relations

$$\int \vec{\mathcal{E}}_n \vec{\mathcal{E}}^*_{n'}\, d\tau = 4\pi\, \delta_{nn'}.$$

Les fonctions spatiales $\vec{\mathcal{E}}_n$ sont en principe réelles (modes stationnaires); l'adaptation à certains problèmes peut toutefois conduire à les choisir complexes (exemple : modes « progressifs » subissant un mouvement de translation suivant Oz ou rotation autour de Oz).

Les pulsations propres ω_n sont complexes si S présente des pertes.

2. Prenons maintenant le résonateur dans son *fonctionnement réel* en présence d'un signal sinusoïdal de pulsation ω, ou en régime libre.

Nous allons étudier le champ électrique, $\vec{E}(x, y, z, t)$, ou plus exactement sa partie transversale qui est la seule utile.

Prenons le développement de $\vec{E}$ dans le système des modes $\vec{\mathcal{E}}_n$:

$$\vec{E} = \sum_n \overline{q_n \vec{\mathcal{E}}_n}.$$

les coordonnées q_n sont, en vertu des équations de Maxwell, régies par des équations qu'on peut écrire sous la forme

$$(\omega_n^2 - \omega^2)\, q_n + \sum_{n'} C_{nn'}\, q_{n'} = e_n(t).$$

Les fonctions $e_n(t)$ sinusoïdales représentent l'excitation par le signal.

Les coefficients $C_{nn'}$ qui dépendent *a priori* de ω sont dus aux écarts entre le fonctionnement réel et le fonctionnement idéal; ce sont les éléments d'une matrice de « perturbation » $(C_{nn'})$ qui, contrairement aux matrices analogues de la théorie quantique, n'est pas nécessairement hermitique; suivant le langage de l'électronique usuelle, l'ensemble des modes présente la propriété de « réciprocité » si $(C_{nn'})$ est symétrique.

Ce sont les éléments non diagonaux $(n' \neq n)$ qui assurent le couplage entre modes.

Donnons quelques exemples de perturbations typiques, dont les effets sont additifs au premier ordre d'approximation :

a. Pertes par effet Joule dans les parois. — Les éléments diagonaux correspondants sont notés en général $C_{nn} = j(\omega\omega_n/Q_n)$ (Q_n, coefficient de qualité).

b. Existence d'une susceptibilité supplémentaire $\chi(\omega, x, y, z)$ dont les causes peuvent être diverses : remplissage hétérogène, application d'un champ statique, etc.; les éléments $C_{nn'}$ sont

(1)
$$C_{nn'} = -\omega^2 \int \chi \vec{\mathcal{E}}_n^* \vec{\mathcal{E}}_{n'}\, d\tau.$$

On voit que l'existence d'éléments de couplage non nuls exige le caractère hétérogène (présence de « défauts » si S est un cristal, pompage optique non homogène, etc.).

Considérons, par exemple, deux modes progressifs dirigés suivant Ox, de sens inverses l'un de l'autre, et ayant sensiblement la même longueur d'onde λ; il est facile de voir qu'une hétérogénéité donnée couple ces modes dans la mesure où son développement trigonométrique en x comporte une composante dont la longueur d'onde est $\lambda/2$.

Un grand nombre de défauts de faibles dimensions et répartis au hasard est donc à cet égard plus efficace qu'une irrégularité présentant une variation lente en fonction de x.

Cette observation est également valable pour les défauts superficiels présentés par les parois réfléchissantes.

c. Résonateur étudié dans un système d'axes tournants avec une vitesse angulaire constante ε autour de Oz; limitons-nous au cas où R présente

lui-même une symétrie de révolution autour de Oz; il existe alors un système de modes progressifs $\vec{\mathcal{E}}_{\alpha m}$, caractérisé par le facteur $e^{im\varphi}$ en coordonnées cylindriques autour de Oz (α, indice supplémentaire); dans ce système de modes, la matrice $(C_{nn'})$, c'est-à-dire $(C_{\alpha m \alpha' m'})$ est diagonale, d'éléments $-2\varepsilon\omega_n$.

L'action d'un champ magnétique uniforme parallèle à Oz conduit à un résultat analogue.

3. Nous passerons maintenant en revue quelques effets des termes perturbateurs sur les régimes libres du résonateur; on se bornera au cas où le système non perturbé ne présente ni dégénérescence ni quasi-dégénérescence; autrement dit, les valeurs ω_n^2 sont distinctes les unes des autres et leurs intervalles mutuels sont bien supérieurs aux éléments $C_{nn'}$. Ces derniers seront pris comme infiniment petits du premier ordre et supposés dépendant assez peu de ω, ce qui est le cas usuel. A l'approximation du second ordre, les pulsations propres ω'_n (complexes) des régimes libres sont données par :

$$\omega_n'^2 = \omega_n^2 + C_{nn} + \sum_{n' \neq n} \frac{C_{nn'} C_{n'n}}{\omega_n^2 - \omega_{n'}^2}.$$

Les éléments de couplage n'y figurent qu'au second ordre; les seuls modes influant sur ω'_n sont ceux dont la pulsation en est la plus voisine.

Supposons que l'un des régimes libres, celui de pulsation ω'_1 croisse exponentiellement (la partie imaginaire de ω'_1 est négative); l'oscillation se concentre alors presque totalement dans le mode $\vec{\mathcal{E}}_1$; chaque $\vec{\mathcal{E}}_n (n \neq 1)$ subit néanmoins un entraînement défini comme suit :

Si $C_{n1} \neq 0$, au premier ordre,

$$q_n \approx \frac{C_{n1}}{\omega_1^2 - \omega_n^2} q_1. \tag{2}$$

Si $C_{n1} = 0$, l'entraînement s'effectue comme s'il existait un coefficient de couplage du second ordre

$$C'_{n1} = \sum_{n' \neq 1} \frac{C_{nn'} C_{n'1}}{\omega_1^2 - \omega_{n'}^2}. \tag{3}$$

Il s'agit là physiquement d'un processus indirect de diffusion s'effectuant par l'intermédiaire de modes dont la fréquence est suffisamment voisine de ω_1.

Examinons à ce sujet le rôle des défauts cristallins dans le laser à rubis, rôle étudié par ailleurs de manière différente [1].

Les modes utiles $\vec{\mathcal{E}}_n$ s'exercent respectivement dans des filaments F_n parallèles; en vertu de [1], le couplage direct ($C_{n1} \neq 0$) entre F_1, F_n exige que ces filaments empiètent l'un sur l'autre et que leur zone commune

contienne des défauts; un couplage indirect ($C_{n1} = 0$) peut, en revanche, s'établir entre filaments F_1, F_n éloignés l'un de l'autre et contenant des défauts.

Notons enfin que les résultats actuels s'appliquent au problème dégénéré si le système des modes est « adapté » à la perturbation; la propriété de synchronisation mettrait en évidence un problème quasi dégénéré.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) L. Tonks, *J. Appl. Physics*, 33, 1962, p. 1980.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

OPTIQUE. — *Phénomène de Debye et Sears. Calcul de l'intensité des raies en tenant compte à la fois de la courbure des rayons lumineux et de la diffraction propre du système.* Note (*) de MM. **Norbert Segard**, **Jean Poulique**n et **André Defebvre**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Cette théorie envisage à la fois la déviation des rayons lumineux due à des variations d'indice au sein du liquide soumis aux ultrasons et la diffraction de ces rayons à la sortie de la zone ultrasonnée. L'application de l'intégrale de Fourier aux résultats de la théorie géométrique donne une méthode de calcul de l'intensité des raies.

Dans plusieurs Notes antérieures [(1), (2)] il a été exposé une théorie purement géométrique [inspirée de R. Lucas (3) et de O. Nomoto (4)] permettant le calcul de l'intensité des raies de diffraction de Debye et Sears. En première approximation, la seule déviation des rayons lumineux dans le milieu dont l'indice varie sous l'effet des ultrasons, a été retenue pour expliquer les figures observées et tout effet de diffraction a été négligé.

On sait qu'antérieurement Nagendra Nath (5) a émis une théorie qui, au contraire, postule que les rayons lumineux ne subissent aucune déviation dans cette traversée du milieu ultrasonné, dont le seul effet est de produire une modulation de phase de la lumière. A la sortie du milieu les rayons en se diffractant donnent, dans le plan focal d'une lentille, un ensemble de raies, l'intensité de la raie d'ordre p étant

$$I_p = C^2 J_p^2(a),$$

où C est une constante, J_p la fonction de Bessel d'ordre p du paramètre a, ce dernier valant $2\pi \Delta n\,(z/\lambda)$ (Δn, amplitude de la variation de l'indice n_0 du milieu; z, largeur de l'onde ultrasonore; λ, longueur d'onde de la lumière).

La théorie géométrique et celle de Nagendra Nath ont été confrontées (6) avec l'expérience. Cette étude a fait ressortir certaines limitations des deux théories en présence. La théorie géométrique, en ignorant la diffraction propre du système, ne permet pas de calculer les intensités des raies extérieures qui existent physiquement. Par ailleurs, aux faibles niveaux de puissance ultrasonore (où la courbure des rayons est faible) elle donne des résultats moins bons que la théorie de Nagendra Nath. Cette dernière, de son côté, est incapable de retrouver les valeurs expérimentales aux fortes excitations ultrasonores, ce qui est prévisible *a priori.*

Nous nous sommes alors proposés de faire intervenir la diffraction propre du système à la sortie du milieu ultrasonné en même temps que la courbure des rayons lumineux. Nous considérons encore cependant que la diffraction au sein du liquide est négligeable. La théorie géométrique nous permet de calculer l'amplitude A et la phase φ de l'onde lumineuse en tout point du plan de sortie du liquide ultrasonné. Connaissant A et φ nous

pouvons déterminer, à l'aide de l'intégrale de Fourier, la répartition lumineuse dans le plan focal de l'objectif d'observation.

Calcul de l'intensité des raies. — L'onde lumineuse étant supposée plane et uniforme dans le plan d'entrée, la vibration en tout point du plan de sortie a pour expression

$$a = \mathrm{A}(x_1)\, e^{i[\omega t - \varphi(x_1)]}.$$

Le déphasage $\varphi(x_1)$ correspondant au trajet L d'un rayon lumineux dans le liquide ultrasonné a pour valeur

$$\varphi(x_1) = 2\pi\frac{\mathrm{L}}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda}\left[n_0 z - \Delta n . z(1 + 2\cos^2\alpha_0) + \frac{2\Lambda}{\pi}(\Delta n . n_0)^{\frac{1}{2}}\int_{u_1}^{1}\sqrt{\frac{1-k^2u^2}{1-u^2}}\,du\right] \quad (^7)$$

où

n_0, Δn, z, λ, ont été précédemment définis;

Λ est la longueur d'onde des ultrasons;

$$\alpha_0 = \frac{\pi x_0}{\Lambda}; \qquad \alpha_1 = \frac{\pi x_1}{\Lambda}; \qquad u_1 = \frac{\sin\alpha_1}{\sin\alpha_0}$$

sachant que x_0 et x_1 désignent les abscisses d'entrée et de sortie d'un rayon lumineux. Notons que la symétrie du phénomène permet de traiter le problème avec une seule variable x. Dans cette nouvelle étude, nous avons supposé la courbure des rayons suffisamment faible pour que l'amplitude puisse être considérée comme constante dans le plan de sortie. Nous posons donc $\mathrm{A}(x_1) = 1$, mais ultérieurement il sera possible de tenir compte de $\mathrm{A}(x_1)$. L'intégrale de Fourier nous donne l'expression de la vibration dans une direction faisant l'angle Φ avec l'axe optique de l'objectif d'observation. En posant $\nu = \sin\Phi \simeq \Phi$, il vient

$$\mathrm{G}(\nu) = \int_0^{\mathrm{X}_1} e^{-i\left[\varphi(x_1) + 2\pi\nu\frac{x_1}{\lambda}\right]}\,dx_1,$$

$$\mathrm{G}(\nu) = \int_0^{\mathrm{X}_1}\cos\left[\varphi(x_1) + 2\pi\nu\frac{x_1}{\lambda}\right]dx_1 - i\int_0^{\mathrm{X}_1}\sin\left[\varphi(x_1) + 2\pi\nu\frac{x_1}{\lambda}\right]dx_1.$$

Dans cette équation X_1 désigne la hauteur du diaphragme de sortie limitant la zone ultrasonnée utile. (Les ultrasons se propagent selon la verticale.) Posons $\mathrm{G}(\nu) = \mathrm{P} - i\mathrm{Q}$ (avec notations évidentes), l'intensité lumineuse recueillie dans la direction ν est alors

$$\mathrm{I} = |\mathrm{G}(\nu)|^2 = \mathrm{P}^2 + \mathrm{Q}^2.$$

Il reste à calculer les intégrales P et Q en tenant compte de la périodicité que présente la marche des rayons dans le milieu ultrasonné. Cette marche des rayons se retrouvant identique tous les Λ, en supposant que la hauteur X_1 du diaphragme est un multiple entier H de la longueur d'onde ultrasonore Λ, on montre que les intégrales P et Q s'expriment en

fonction des intégrales P_1 et Q_1 limitées au premier pas Λ (limites d'intégration : o et Λ). L'intensité lumineuse s'écrit

$$I = |G(v)|^2 = P^2 + Q^2 = (P_1^2 + Q_1^2) \frac{\sin^2 \pi v H \dfrac{\Lambda}{\lambda}}{\sin^2 \pi v \dfrac{\Lambda}{\lambda}}.$$

En se limitant aux directions privilégiées $v = p\,(\lambda/\Lambda)$ où l'on trouve les raies de diffraction, on obtient

$$I_p = (P_1^2 + Q_1^2)\, H^2.$$

Jouant alors sur la symétrie de la fonction φ,

$$\varphi(\alpha_1) = \varphi(\pi - \alpha_1),$$

il vient dans les directions précitées

$$\left.\begin{matrix} P_1 \\ Q_1 \end{matrix}\right\} = \frac{\Lambda}{\pi} \int_0^{\pi} \left.\begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix}\right\} (\varphi + 2p\alpha_1)\, d\alpha_1 = \frac{2\Lambda}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos 2p\alpha_1 \left.\begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix}\right\} \varphi(\alpha_1)\, d\alpha_1 = \frac{2\Lambda}{\pi} \left\{\begin{matrix} A_p \\ B_p \end{matrix}\right. .$$

L'intensité de la raie d'ordre p est alors

$$I_p = C\,(A_p^2 + B_p^2).$$

Vu la complexité de la fonction φ seules les méthodes numériques nous semblent utilisables pour calculer les valeurs des grandeurs A_p et B_p.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) N. SÉGARD et J. POULIQUEN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 327.

(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4263.

(3) R. LUCAS et P. BIQUARD, *J. Phys. Rad.*, octobre 1932, p. 464-477.

(4) O. NOMOTO, *Bull. Kobayashi Inst. of Phys. Res.*, 1951, p. 1-42.

(5) RAMAN et NAGENDRA NATH, *Proc. Ind. Acad.*, 2, 1935, p. 406-413.

(6) N. SÉGARD et J. POULIQUEN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4866.

(7) J. POULIQUEN, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1962, p. 69.

(*Faculté Libre des Sciences de Lille*
et *Institut Supérieur d'Électronique du Nord.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la constitution moléculaire des composés* $P_2O_5.SiO_2$ *et* $P_2O_5.GeO_2$ *cubiques.* Note (*) de MM. **Jean Lecomte**, Membre de l'Académie, **André Boullé**, Mme **Claudine Dorémieux-Morin** et M. **Bernard Lelong**.

Les résultats obtenus antérieurement (spectroscopie infrarouge, analyses cristalline, chimique et chromatographique), pour les composés du système P_2O_5-SiO_2-H_2O, ont été confirmés, en particulier pour $P_2O_5.SiO_2$ cubique, qui est un diphosphate SiP_2O_7. L'étude a été étendue au composé isomorphe $P_2O_5.GeO_2$ qui représente aussi un diphosphate GeP_2O_7, dans lequel le germanium est hexacoordonné à l'oxygène.

Dans une Note précédente (1), nous avons donné les premiers résultats d'une étude relative aux composés $2P_2O_5.3SiO_2$ et $P_2O_5.SiO_2$ (susceptible d'exister sous trois formes cristallines), qui doivent être considérés comme des phosphates de silicium respectivement : $Si_3(PO_4)_4$ et SiP_2O_7 (variétés cubique et monoclinique). Les recherches ont été étendues :

1° aux composés $P_2O_5.SiO_2.2H_2O$, $P_2O_5.SiO_2.H_2O$ et $3P_2O_5.2SiO_2.H_2O$;

2° aux cinq composés du germanium, isomorphes de ceux de silicium que nous venons d'énumérer et que nous avons récemment préparés (2).

La chromatographie sur papier a permis de déterminer, pour tous ces produits, la nature de l'anion; elle a confirmé les résultats obtenus, en particulier à l'aide de la spectroscopie infrarouge, concernant $Si_3(PO_4)_4$ et SiP_2O_7, qui sont effectivement l'ortho- et le pyrophosphate neutre de silicium.

Dans la présente Note, nous exposons, pour la variété cubique des composés $P_2O_5.SiO_2$ et $P_2O_5.GeO_2$, les conclusions auxquelles conduit le dépouillement de leur spectre infrarouge.

Nous reviendrons d'abord sur l'interprétation donnée précédemment (1) des spectres des composés $P_2O_5.M_{IV}O_2$ pour M_{IV} = Zr et Si. Les indications, contenues dans le Mémoire de Lévi et Peyronel (3), qui ont déterminé la structure cubique de $P_2O_5.ZrO_2$ ou ZrP_2O_7 et étudié la série isomorphe $P_2O_5.M_{IV}O_2$ (avec M_{IV} = Sn, Zr, Ti, Si, ...) nous avaient permis d'attribuer la valeur 152° à l'angle $\widehat{P—O—P}$ et donc la symétrie C_{2v} au groupement P_2O_7. Récemment Mac Geachin (4) a révélé l'existence d'une erreur numérique dans ce Mémoire, et indiqué la valeur 180° pour l'angle $\widehat{P—O—P}$; il en résulte, pour le groupement P_2O_7, la symétrie D_{3d}, adoptée d'ailleurs par Steger et Leukroth (5), qui ont étudié, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, la série des composés isomorphes $P_2O_5.M_{IV}O_2$ (M_{IV} = Sn, Zr, Ti, Si, ...), décrits par Lévi et Peyronel. De toutes manières, les spectres, que nous avons obtenus, sont identiques à ceux de Steger et Leukroth. De plus, Lévi et Peyronel ont constaté des petites irrégularités du réseau de $P_2O_5.SiO_2$ cubique; il peut en résulter, pour

l'angle $\widehat{P-O-P}$, de faibles écarts par rapport à la valeur 180°, et donc des tensions dans le réseau entraînant un léger abaissement de la symétrie.

a. ZrP_2O_7 : Nous adoptons, en accord avec Steger et Leukroth, la symétrie D_{3d} et complétons les attributions faites antérieurement :

1122 cm^{-1} : bande caractéristique de ν_{as} (PO_3) de la classe E_u.

La bande ν_s (PO_3) de la classe A_{2u} se trouverait superposée à ν_{as} (PO_3) par suite de couplages avec le cation M sous la forme de ponts P—O—M ([5]).

978 cm^{-1} : bande caractéristique de ν_{as} (P—O—P) de la classe A_{2u}.

762 et 744 cm^{-1} : ces bandes pourraient correspondre : d'une part, à une vibration harmonique de δ (P—O—P), soit 2δ (P—O—P); d'autre part, à la vibration δ_{as} (PO_3) de la classe E_u.

L'attribution de l'une de ces bandes à la vibration ν_s (P—O—P) n'est plus valable dans le cas de la symétrie D_{3d}; cette vibration de la classe A_{1g} n'est pas active dans le domaine infrarouge.

1272 cm^{-1} : il s'agit probablement d'une vibration harmonique.

550 cm^{-1} : bande caractéristique de Zr—O.

b. GeP_2O_7 : Le spectre infrarouge du composé $P_2O_5.GeO_2$ cubique est celui qu'on peut attendre en considérant la série des composés $P_2O_5.M_{IV}O_2$, M_{IV} étant successivement : Zr (91), Ge (72), Ti (48), Si (28); son dépouillement conduit aux attributions suivantes :

1133 et 1186 cm^{-1} : bandes caractéristiques de ν_{as} (PO_3); on peut envisager que la levée de dégénérescence, par rapport au cas de ZrP_2O_7, résulterait de tensions dans le réseau pour maintenir la symétrie D_{3d}.

993 et 1012 cm^{-1} : deux bandes liées, de la même classe A_{2u}, la première caractérisant ν_{as} (P—O—P), la seconde serait ν_s (PO_3), distincte de ν_{as} (PO_3), ce qui constituerait une différence par rapport au cas de ZrP_2O_7.

743 cm^{-1} : il peut s'agir, soit d'une vibration harmonique par exemple : 2δ (P—O—P), soit d'une vibration δ_{as} (PO_3).

550 cm^{-1} : bande correspondant à une vibration de valence ν (Ge—O—); elle se situe à la place convenable dans le tableau des fréquences des vibrations M—O— établi par Steger et Leukroth :

ν (cm^{-1})...	537	548	550	625	675
M........	Sn (118,7)	Zr (91)	Ge (72)	Ti (48)	Si (28)

Un tel résultat est expliquable en supposant que le germanium, comme le zirconium, est hexacoordonné à l'oxygène; en effet, Lévi et Peyronel ont établi, d'après la structure de ZrP_2O_7, l'hexacoordinence du zirconium. D'une manière générale, l'augmentation de la coordinence de la valeur 4 à la valeur 6 se traduit par un abaissement de la fréquence des vibrations M—O—; or, pour le germanium, on connaît [([6]), ([7]), ([8])] les domaines de vibration de la liaison Ge—O— dans les cas suivants :

	Ge tétracoordonné.	Ge hexacoordonné.
Réseau tridimensionnel...	900 cm^{-1} (GeO_2 type quartz)	$\sim$ 700 cm^{-1} (GeO_2 type rutile)
Groupement isolé........	700-800 cm^{-1}	

L'attribution de la bande 550 cm^{-1} à une vibration Ge—O—, le germanium étant hexacoordonné à l'oxygène, mais les octaèdres (GeO_6) ne se trouvant pas reliés entre eux, est compatible avec ces données.

c. SiP_2O_7 : Le spectre de SiP_2O_7 cubique présente plus de bandes que celui de GeP_2O_7. Bien que ces deux composés soient isomorphes, des tensions doivent exister dans le réseau de SiP_2O_7 [3]; il en résulterait un léger abaissement de la symétrie, entraînant la levée de dégénérescence déjà amorcée pour GeP_2O_7.

D'après ces considérations, nous procédons aux attributions suivantes :

1195 et 1215 cm^{-1} : deux bandes liées correspondant à ν_{as} (PO_3).

1100-1135 cm^{-1} : dans cet intervalle, trois bandes faibles dont l'une pourrait aussi caractériser ν_{as} (PO_3), les deux autres bandes étant attribuables, soit à ν_s (PO_3), soit à des vibrations harmoniques ou de combinaison.

1035 cm^{-1} : bande caractéristique de ν_{as} (P—O—P).

795-760 cm^{-1} : dans cet intervalle, trois bandes qui peuvent correspondre, comme pour ZrP_2O_7 et GeP_2O_7, à 2δ (P—O—P) et à δ_{as} (PO_3).

715 cm^{-1} : cette vibration, en adoptant la symétrie C_{2v}, est celle de ν_s (P—O—P), de la classe A_1, alors active en absorption infrarouge.

675 cm^{-1} : dans ce domaine, Steger et Leukroth admettent que la silice absorbe et qu'il s'agit d'une vibration de Si—O—; nous considérons également qu'il s'agit d'une vibration de Si—O—, mais nous proposons une autre explication à la présence de cette bande.

Nous avons exposé, dans le cas du germanium, les arguments qui permettent d'attribuer la fréquence 550 cm^{-1} à une vibration Ge—O—, le germanium étant hexacoordonné à l'oxygène; à la différence du germanium, un seul composé du silicium, contenant sûrement cet élément hexacoordonné à l'oxygène, est actuellement connu. Il s'agit d'une nouvelle variété de silice, la stishovite [9], dont le spectre infrarouge a été réalisé par Lyon [10] qui observe précisément des bandes dans la région de 675 cm^{-1} (entre 769 et 628 cm^{-1}), alors que pour les variétés classiques de silice, l'absorption principale se produit dans le domaine 1100-1075 cm^{-1}.

Est-il possible d'attribuer l'abaissement de fréquence, comme dans le cas du germanium, à une augmentation de la coordinence du silicium ? Cette éventualité serait en accord avec les indications données par Tarte et Ringwood [11], qui prévoient les fréquences de Si—O— dans le domaine 600-700 cm^{-1} pour le cas où le silicium serait hexacoordonné à l'oxygène.

Toutefois, une différence essentielle est à noter entre les conditions de formation du composé SiP_2O_7 et celles de la stishovite, obtenue d'abord par synthèse sous haute pression, puis observée dans un météorite, et qui doit se trouver en état métastable dans les conditions ordinaires.

Indépendamment de cette restriction, si l'on admet :

1° l'hexacoordinence du germanium dans le composé cubique GeP_2O_7;

2° l'isomorphisme des composés GeP_2O_7 et SiP_2O_7 (une série continue de cristaux mixtes ayant été préparée)
on est conduit, pour expliquer la présence de la bande 675 cm^{-1}, à envisager l'hexacoordinence du silicium par rapport à l'oxygène. Seule la connaissance de la structure exacte de SiP_2O_7 permettra de juger de la valeur de cette tentative d'interprétation.

En conclusion, pour la série des composés cubiques $P_2O_5.M_{IV}O_2$ (M_{IV} = Zr, Ge, Si) le dépouillement des spectres infrarouges est possible en admettant la symétrie D_{3d}; mais, si elle est conservée dans les trois cas d'après l'isomorphisme, il existe néanmoins des tensions dans le réseau, tensions qui s'accentuent, lorsqu'on passe du germanium au silicium, entraînant, pour certaines vibrations, des levées au moins partielles de dégénérescence. De toutes manières, le groupement P_2O_7 est toujours caractérisé, et ce résultat, joint aux considérations d'ordre cristallographique et chimique déjà développées, permet de considérer les composés cubiques $P_2O_5.M_{IV}O_2$ comme de véritables diphosphates $M_{IV}P_2O_7$.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) J. Lecomte, A. Boullé, C. Dorémieux-Morin et B. Lelong, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 621.
(2) B. Lelong et A. Boullé, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3437.
(3) G. Lévi et G. Peyronel, *Z. Kristall.*, 92, 1935, p. 190 et 209.
(4) M. Mac Geachin, *Acta Crystallogr. Danemark*, 14, 1961, p. 1286.
(5) E. Steger et G. Leukroth, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 303, 1960, p. 167.
(6) E. Lippincott, A. Van Valkenburg, C. Weir et E. Bunting, *J. Res. Nat. Bur. St.*, 61, 1958, p. 61.
(7) F. Dachille et R. Roy, *Z. Kristall.*, 111, 1959, p. 462.
(8) P. Tarte, *Silicates industriels* (Belgique), 25, 1960, p. 171.
(9) S. M. Stishov et N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 143, 1962, p. 951. S. M. Stishov et Popova, *Geokhimiya*, n° 10, 1961, p. 837.
(10) R. J. P. Lyon, *Nature* (G. B.), 196, n° 4851, 1962, p. 266.
(11) P. Tarte et A. E. Ringwood, *Nature* (G. B.), 193, n° 4819, 1962, p. 971.

(*Laboratoire de Recherches Physique de la Sorbonne,*
Département Infrarouge, Paris
et *Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Nucléation des métaux sur halogénures alcalins clivés à l'air et clivés sous vide.* Note (*) de MM. **Jack Jaunet**, **Claude Sella** et **Jean-Jacques Trillat**, Membre de l'Académie.

Les auteurs étudient par microscopie électronique la nucléation des métaux condensés sur des faces (100) d'halogénures alcalins clivés à l'air et clivés sous vide. Les effets de décoration révèlent que les topographies fines de ces deux types de clivage sont très différentes. Les coefficients de condensation et l'orientation des germes sont très sensibles à la présence de couches adsorbées. Les surfaces clivées sous vide particulièrement planes et exemptes de couches adsorbées permettent d'obtenir des croissances épitaxiques homogènes et reproductibles.

Les difficultés rencontrées dans la préparation des couches minces monocristallines par épitaxie tiennent principalement au manque d'homogénéité et de reproductibilité dans la structure et l'orientation des couches obtenues. Recherchant l'origine de ces anomalies, un travail antérieur ([1]) a montré que l'épitaxie d'un métal comme l'or sur halogénures alcalins était essentiellement conditionnée par les phénomènes intervenant dans les premiers stades de la nucléation. Dans cette phase initiale, la nucléation se fait préférentiellement sur les accidents microgéométriques de la surface réalisant ainsi un effet de décoration révélant à l'échelle atomique la microgéométrie du substrat. L'orientation des germes est liée à la température du support et à la vitesse d'évaporation du métal, c'est-à-dire en fait au nombre d'atomes métalliques adsorbés présents par centimètre carré et par seconde.

Ces premiers résultats permettaient de penser que les molécules étrangères (O_2, N_2, H_2O, etc.) également adsorbées à la surface du substrat devaient jouer un rôle important dans la nucléation et dans l'épitaxie en modifiant considérablement le contact et la mobilité des atomes métalliques qui viennent se condenser. Pour étudier cet effet, nous avons été amenés à construire un système permettant d'effectuer le clivage des cristaux supports sous vide de façon à leur éviter tout contact avec l'atmosphère et à réduire l'importance des couches adsorbées. L'idée de cliver les cristaux sous vide n'est pas nouvelle. Ino, Watanabe et Ogawa ([2]) ont décrit un dispositif qui permet de casser des cristaux de sel gemme sous vide. Art ([3]) a réalisé un montage applicable également aux cristaux de NaCl et dans lequel le clivage s'effectue grâce à une lame commandée de l'extérieur. Ce montage ne prévoit pas le chauffage du cristal à cliver, ce qui limite considérablement ses applications. Aussi nous a-t-il semblé utile de concevoir un dispositif de clivage sous vide aux possibilités plus étendues. L'appareil réalisé dans cet esprit par l'atelier du laboratoire sous la direction de H. Gervais ([4]) est représenté par la figure 1. Le cristal à cliver peut avoir jusqu'à 1 cm de côté et 2 à 5 mm d'épaisseur. Un système de fixation le maintient sur un four (F) en acier inoxydable qui peut atteindre 900°C. La température de ce support chauffant et celle du cristal sont mesurées par thermo-

couples. Le clivage est amorcé par une lame d'acier très dur (L) commandée de l'extérieur au moyen de la tige (T). Après clivage, la partie inférieure (A) du cristal reste sur le four et la partie supérieure (B) maintenue dans une mâchoire articulée tourne de 180° grâce à un système de biellettes et de contrepoids. L'ensemble est disposé dans une cloche de pyrex. Le vide est réalisé au moyen d'une pompe primaire suivie d'un filtre moléculaire à zéolithe et par une pompe moléculaire rotative suivie d'un bafle réfrigéré. Le vide obtenu, particulièrement propre, atteint 10^{-6} torr. Un simple calcul de cinétique des gaz montre que, dans un tel vide, si tous les chocs dus aux molécules résiduelles sont efficaces, il suffit de quelques secondes pour

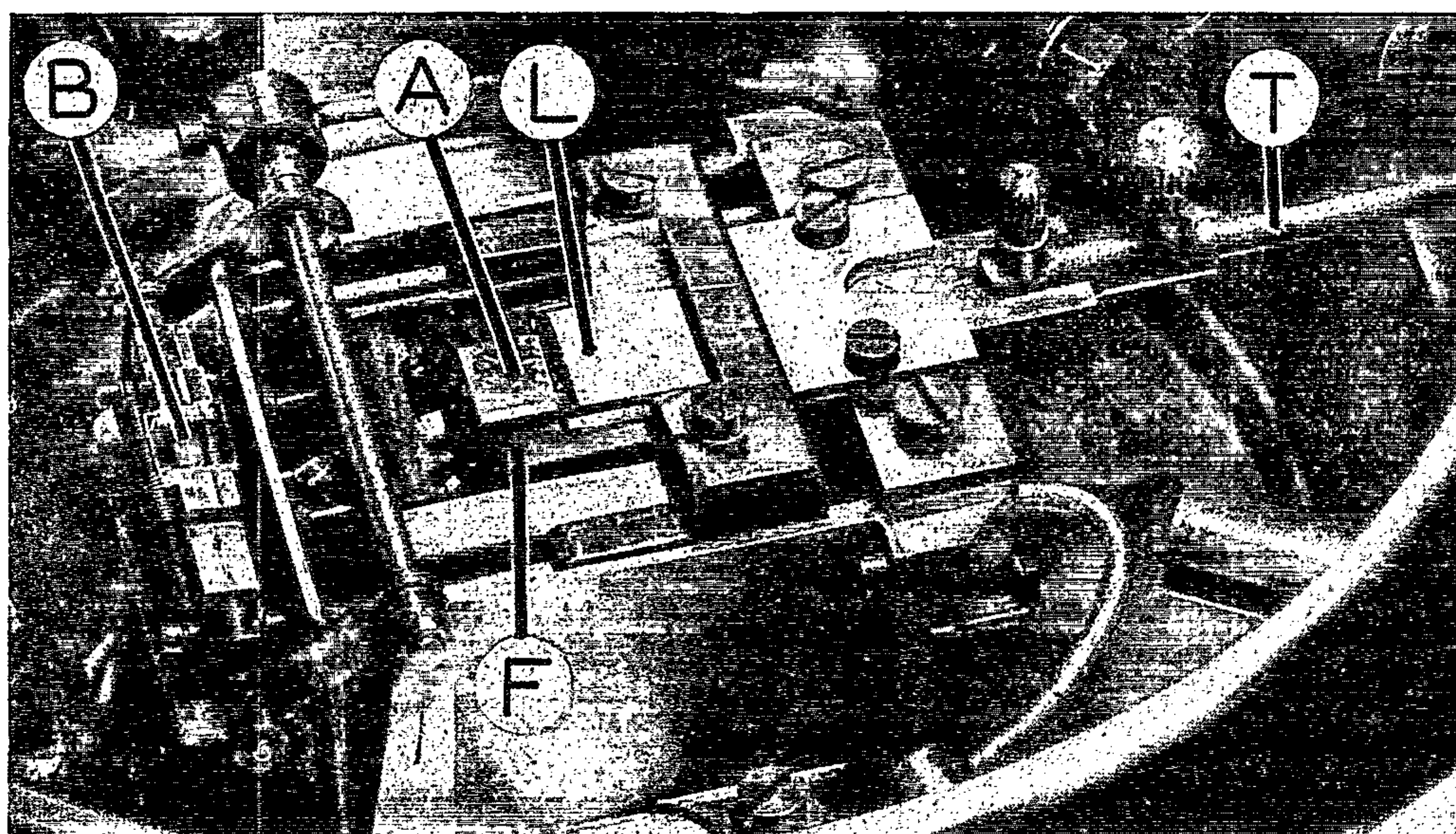


Fig. 1. — Appareil de clivage sous vide.

qu'une couche monomoléculaire adsorbée se reforme sur la surface clivée sous vide. Il est donc nécessaire de commencer l'évaporation du métal quelques instants avant le clivage de façon à condenser avant l'intervention des couches adsorbées de gaz résiduels le maximum de germes métalliques.

Les évaporations sont faites à partir de filaments ou de creusets de tungstène soigneusement dégazés avant usage. En agissant sur le chauffage du métal à évaporer et sur sa distance au cristal support, on peut régler la vitesse de condensation du film métallique entre 0,1 et 100 Å/s.

Un dispositif d'évaporation de carbone est également prévu pour permettre l'observation des germes et des films discontinus par la technique de réplique transfert décrite précédemment [1].

Un des résultats les plus surprenants obtenu au moyen de ce système de clivage sous vide est le fait que la topographie des clivages faits sous vide est très différente de celle des clivages faits à l'air. Cette microgéométrie révélée par la nucléation sélective des germes métalliques le long des

marches de clivage se traduit dans le cas des clivages faits à l'air par la présence d'un très grand nombre de micromarches de clivage d'aspect particulièrement sinueux comme le montre la figure 2 relative à une face (100) de NaCl clivée à l'air et décorée par de l'argent à 20°. Ces marches sinueuses convergent en rivières formées de plusieurs dizaines de marches élémentaires. La hauteur de ces systèmes de marches est assez notable et peut atteindre plusieurs centaines d'angströms. Les surfaces obtenues par clivage à l'air sont donc loin d'être planes et présentent un microrelief

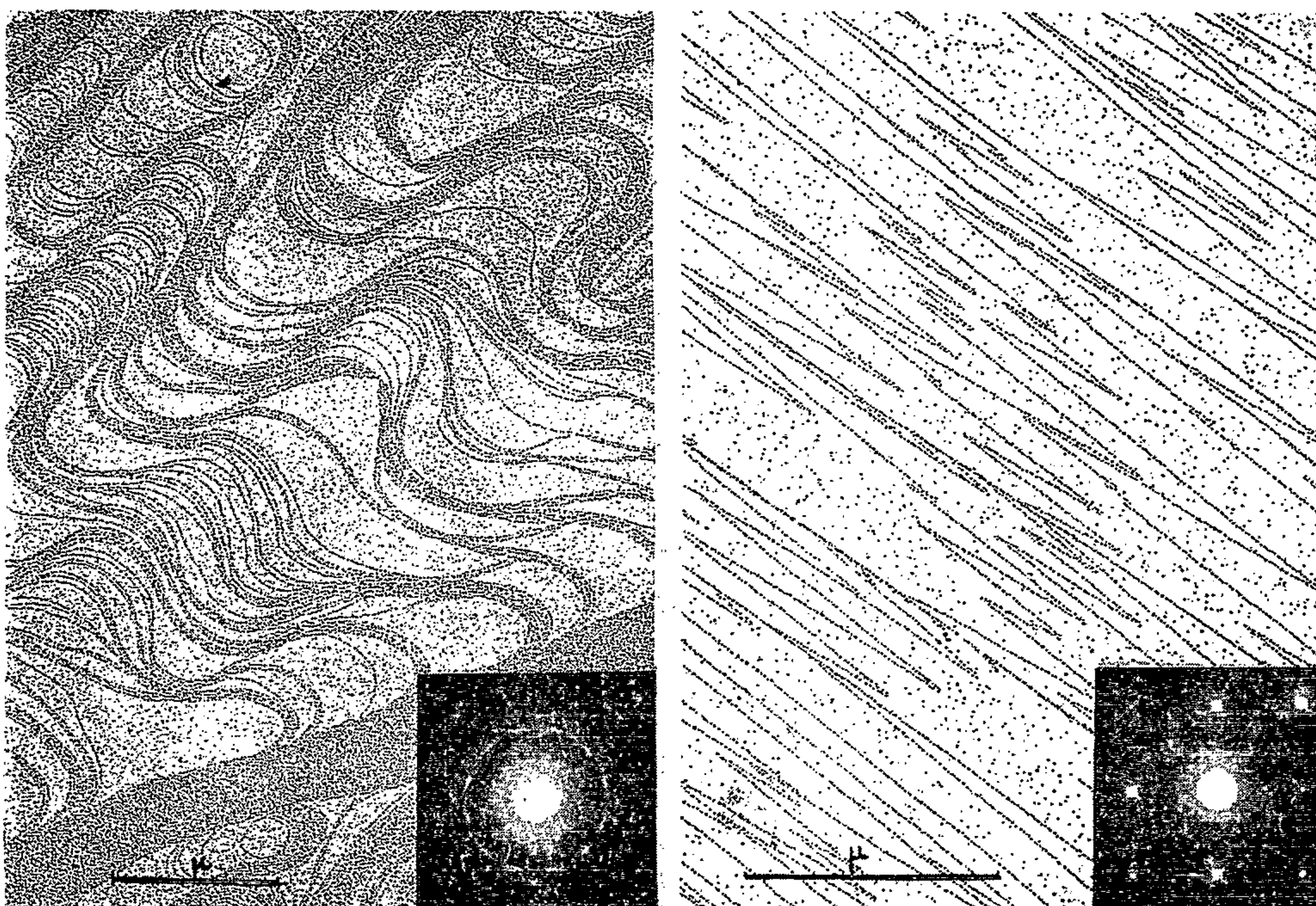


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2 et 3. — Nucléation de l'argent condensé à 20°C sur une face (100) de NaCl clivée à l'air (*fig.* 2) et clivée sous vide (*fig.* 3).

important. Les surfaces clivées sous vide au contraire présentent un aspect très différent. Elles sont particulièrement planes et homogènes. Les marches de clivage sont rectilignes et parallèles à la direction [100] du cristal. Elles sont assez peu nombreuses et le plus souvent monoatomiques. De ce fait, le relief général est particulièrement faible. La figure 3 en montre l'aspect caractéristique. Il s'agit d'une face (100) de NaCl clivée sous vide et décorée par de l'argent à 20°.

Si l'on étudie systématiquement la topographie des surfaces en fonction du degré de vide au moment du clivage, on observe, aux environs de 10^{-1} torr, une transition très nette entre l'aspect géométrique des marches de clivage sous vide et l'aspect sinueux caractéristique des clivages à l'air. A partir de cette pression, la propagation du clivage se trouve perturbée

par les couches gazeuses qui viennent s'adsorber sur les surfaces en formation avec une vitesse probablement supérieure à celle du clivage. La théorie des dislocations souvent invoquée jusqu'ici pour expliquer la morphologie des faces de clivage semble assez difficile à utiliser pour rendre compte des différences aussi considérables observées entre les topographies des faces clivées sous vide et de celles clivées à l'air. Les mêmes différences ont été observées pour la plupart des autres halogénures alcalins clivables ainsi que pour la fluorine.

Le dispositif de chauffage de l'échantillon nous a permis d'effectuer des clivages sous vide de cristaux portés à des températures comprises entre 20 et 500°. On constate que l'aspect caractéristique des faces clivées sous vide est pratiquement le même quelle que soit la température du cristal au moment du clivage.

Cette possibilité de cliver sous vide des cristaux chauffés est particulièrement intéressante pour la préparation de couches épitaxiques homogènes, condensées au moment même du clivage, sur une surface particulièrement plane, exempte de couches adsorbées et sur laquelle les phénomènes d'attaque thermique sont négligeables.

Dans le cas de cristaux clivés à l'air, les températures nécessaires pour obtenir des épitaxies sont telles que les effets d'attaque thermique sont souvent importants et contribuent à créer de nouvelles irrégularités de la surface. C'est ainsi qu'un cristal de NaCl chauffé sous vide au-dessus de 350-400° se couvre très rapidement de systèmes de marches et de pyramides d'attaque thermique qui ont pour effet d'augmenter considérablement le microrelief superficiel déjà important du fait du mode de clivage. Et il est bien évident que sur de telles surfaces la nucléation et la croissance de films épitaxiques seront peu homogènes et peu reproductibles.

En ce qui concerne la comparaison des coefficients de condensation, on constate que si l'on condense la même quantité d'un métal sur deux cristaux dont l'un est clivé sous vide et l'autre a été exposé à l'air, le nombre des germes condensés et leurs dimensions sont toujours beaucoup plus importants sur le clivage exposé à l'air que sur le clivage fait sous vide. La présence de couches adsorbées favorise donc la condensation, probablement par réduction de la mobilité superficielle des atomes métalliques condensés, ce qui entraîne une probabilité plus faible pour leur réémission. Cette augmentation du coefficient de condensation dépend du temps de séjour à l'air du clivage et du degré d'humidité de l'air. Ces phénomènes et en particulier l'adsorption de vapeur d'eau peuvent être étudiés avec rigueur à partir de clivages sous vide. On peut faire en particulier les observations suivantes :

1° Le phénomène de décoration dû à une nucléation sélective sur les marches de clivage n'est pratiquement pas perturbé par la présence de couches adsorbées. Le contraste des figures de décoration est toutefois moins bon du fait que la densité des germes présents en dehors des accidents

géométriques est toujours élevée. Le fait qu'il y ait eu adsorption de molécules d'eau ne modifie donc pas l'effet de décoration contrairement aux hypothèses de Hucher et Oberlin (5) qui affirment qu'une telle adsorption interdit la fixation ultérieure des germes métalliques et que les figures de décoration sont alors remplacées par des figures d'interdiction. En fait, il semble que ces hypothèses soient basées sur un artefact. Il arrive en effet d'observer des plages en apparence privées de germes métalliques et qui pourraient être assimilées à des zones interdites à la nucléation si le film de carbone d'enrobage ne conservait pas l'empreinte des grains présents initialement sur le cristal et qui se sont détachés et dispersés dans l'eau lors de la dissolution du support. Cet artefact signalé également par Art (3) s'explique par la faible adhérence des germes métalliques au film de carbone dans le cas où ces germes ont été recouverts par des molécules d'eau.

2° Si le phénomène de décoration est peu sensible à la présence de couches adsorbées, l'orientation cristallographique des germes est, par contre, extrêmement sensible à l'existence de telles couches. C'est ainsi que les germes d'argent condensés à 20° sur une face de NaCl clivée sous vide (*fig.* 3) présentent tous l'orientation épitaxique parallèle parfaite alors que ceux condensés dans les mêmes conditions sur un clivage fait à l'air (*fig.* 2) présentent des mélanges complexes d'orientations [traces d'orientation fibreuse (111) et germes orientés au hasard]. Pour obtenir une orientation parallèle (100) de Ag sur NaCl clivé à l'air, il est nécessaire de chauffer le support à 150-200°.

Une étude comparée des températures critiques d'épitaxie des différents métaux cubiques sur halogénures alcalins montre que les températures d'orientation sur clivages sous vide sont systématiquement inférieures de 150 à 200° à celles observées sur des clivages à l'air.

Ces résultats feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) C. Sella, P. Conjeaud et J.-J. Trillat, 4e *Congrès intern. Microsc. Elect.*, Berlin, Springer Verlag, 1, 1958, p. 508; P. Conjeaud et C. Sella, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1680.

(2) S. Ino, D. Watanabe et S. Ogawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1962, p. 1074.

(3) A. Art, *J. Microscopie*, 1, 1962, p. 67.

(4) H. Gervais, *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* (sous presse).

(5) M. Hucher et A. Oberlin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3081; *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 165.

(*Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude des facteurs physiques influençant l'émission électronique produite par l'impact de molécules de grande énergie sur des surfaces métalliques.* Note (*) de MM. **F. Marcel Devienne**, **Jean-Claude Roustan** et **Jacques Souquet**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans des Notes précédentes (1) nous avons indiqué la façon dont ont été obtenus des jets moléculaires d'argon de très grande vitesse, correspondant à des énergies comprises entre 500 et 3 000 eV. Nous avons montré que l'impact des molécules rapides sur des surfaces métalliques produit en général une émission électronique plus ou moins importante, d'ailleurs utilisée pour mesurer électroniquement la vitesse des molécules incidentes.

Étant donné que la mesure absolue de l'intensité des jets moléculaires est une opération à la fois longue et délicate, nous y substituons la plupart du temps, pour les mesures courantes, la mesure de l'intensité du courant électronique émis par une surface métallique déterminée.

En conséquence, il était nécessaire de préciser les facteurs modifiant cette émission électronique.

Nous avions déjà vérifié précédemment que le rapport γ du nombre d'électrons émis au nombre de molécules incidentes augmentait avec l'énergie des molécules.

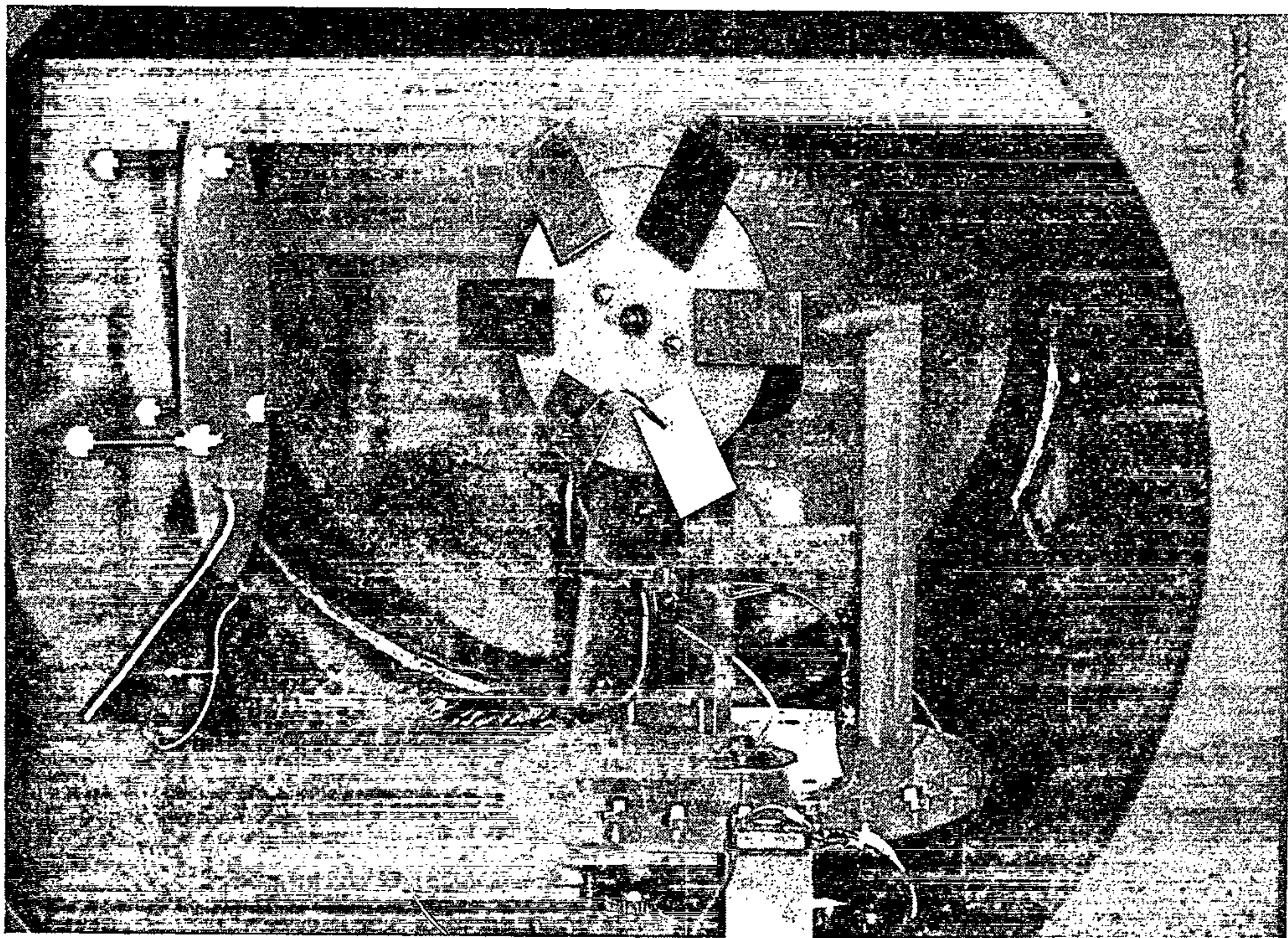
Ce rapport dépend de nombreux paramètres. En particulier, nous avons étudié expérimentalement l'influence de l'état de surface et de sa propreté, de la nature de la surface métallique, de l'angle d'incidence du jet moléculaire et de la nature de la couche de gaz adsorbé.

Pour effectuer cette étude, nous avons placé dans la chambre d'essai du canon moléculaire un appareil constitué par six plaquettes métalliques rectangulaires de dimensions 3×5 cm, disposées aux sommets d'un hexagone régulier situé dans un plan vertical et pouvant tourner autour de son axe de symétrie. Chacune de ces plaquettes peut successivement venir intercepter le jet moléculaire qui a un diamètre de 1 cm. La plaquette bombardée est alors reliée à un nano-ampèremètre et polarisée à 22,5 V. On mesure le courant électronique émis. L'angle d'incidence du jet moléculaire peut varier de 0 à 75°. Chaque plaquette doit être dégazée par un bombardement ionique et le faisceau ionique de dégazage est composé d'ions argon A^+; son intensité est de 2,5 μA. L'énergie du faisceau peut varier de 500 à 3 000 eV. On a, d'autre part, prévu un dispositif de « contamination » qui permet, lorsqu'une plaquette a été dégazée, d'envoyer sur celle-ci un jet moléculaire du type ordinaire. On peut ainsi « contaminer » la surface de la cible en lui faisant adsorber un gaz déterminé avant de la placer dans sa position de mesure. Nous avons ainsi étudié

l'influence de l'adsorption des gaz suivants : argon, oxygène, hydrogène, hélium sur l'émission électronique de six métaux ou alliages. L'appareil est télécommandé de l'extérieur du canon moléculaire.

La figure 1 représente une photographie de l'appareil. Les résultats des nombreuses mesures effectuées sont les suivants :

1° *Influence de l'état de surface et de sa propreté :* Quel que soit le procédé de dégazage, séjour prolongé sous un vide poussé ou bombardement ionique, l'expérience montre qu'on observe une lente décroissance du γ, de l'ordre de quelques heures lorsque la plaque est seulement soumise



à un vide très poussé (inférieur à 10^{-6} mm de mercure); au contraire, elle est assez rapide, de l'ordre de 1 h, lorsqu'on soumet la cible à un bombardement par un faisceau ionique. Dans les deux cas, on obtient une valeur limite du γ. Lorsque la pression de l'appareil dans lequel se trouvent les plaques métalliques remonte à quelques centièmes de microns de mercure, la valeur du γ croît pour atteindre plus ou moins rapidement sa valeur primitive. Cependant, assez fréquemment, les valeurs obtenues sont légèrement inférieures à cette dernière valeur.

2° *Influence de la nature de la surface métallique :* La valeur du γ d'une surface métallique dégazée dépend de la nature de cette surface. C'est ainsi que des six métaux et alliages étudiés au cours de ces recherches : aluminium, or, argent, cuivre, zinc et acier inoxydable 18/8, l'aluminium est celui qui présente le γ le plus élevé, tout au moins en incidence normale.

3° *Influence de l'angle d'incidence :* Quelle que soit la nature du métal, le γ augmente en fonction de l'incidence ainsi que le montre le tableau I qui donne les variations de ce rapport pour les différentes surfaces métalliques dégazées en fonction de l'angle d'incidence compris entre 0 et 60°. La variation en fonction de l'angle d'incidence pour un métal donné dépend de son état de dégazage. L'expérience montre que les variations relatives du γ sont plus importantes lorsque le métal n'est pas dégazé que dans le cas contraire.

TABLEAU I.

	0°.	15°.	30°.	45°.	60°.
Aluminium	1	1,02	1,10	1,20	1,37
Argent	0,86	0,90	1,01	1,18	1,45
Inox	0,855	0,88	0,965	1,12	1,35
Or	0,84	0,865	0,95	1,07	1,25
Zinc	0,82	0,85	0,93	1,06	1,27
Cuivre	0,75	0,77	0,86	0,99	1,24

4° *Influence du gaz adsorbé :* L'étude que nous avons effectuée en « contaminant » la surface du métal dégazé, par l'argon, l'oxygène, l'hydrogène et l'hélium montre que le γ augmente plus ou moins avec la nature du gaz adsorbé.

Le tableau II donne pour l'aluminium les rapports des γ après « contamination » aux γ avant « contamination », à des incidences variables.

TABLEAU II.

	0°.	15°.	30°.	45°.	60°.	75°.
Argon	1,06	1,09	1,06	1,07	1,07	1,26
Hélium	1,09	1,09	1,11	1,10	1,14	–
Hydrogène	1,01	1,01	1,03	1,03	1,03	1,12
Oxygène	1,06	1,07	1,06	1,11	1,13	1,12

En résumé, cette étude montre qu'un certain nombre de facteurs physiques modifient l'émission électronique provoquée par l'impact des molécules rapides sur les surfaces métalliques. Il est vraisemblable qu'il en existe d'autres tels que la température et l'éclairement de la surface.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) F. M. DEVIENNE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1750 et 254, 1962, p. 1242; F. M. DEVIENNE, R. CLAPIER et J.-C. ROUSTAN, *Ibid.*, 254, 1962, p. 2733; F. M. DEVIENNE, J. SOUQUET et R. CLAPIER, *Ibid.*, 256, 1963, p. 2331.

(*Laboratoire méditerranéen de Recherches thermodynamiques, 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice.*)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Contribution à l'étude des propriétés photoélectriques du césium pur, préparé et conservé dans l'ultravide.* Note (*) de MM. **Georges-Albert Boutry**, **Robert Évrard** et **Jean-Claude Richard**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Une installation spéciale d'ultravide a permis de préparer et d'étudier, sous des pressions inférieures à 10^{-10} mm de mercure, des couches épaisses de césium pur dont les propriétés photoélectriques se sont montrées bien reproductibles. Le seuil de photoémission à 77°K se situe à 5 890 ± 30 Å et le travail de sortie d'un électron au zéro absolu, déterminé par la méthode de Fowler, est égal à 2,14 ± 0,05 eV.

Pour étudier la photoémission de couches alcalines rigoureusement pures, on a réalisé une installation d'ultravide suivant un modèle proposé par Vénéma et Bandringa [1]. La cellule de mesure est reliée à une pompe

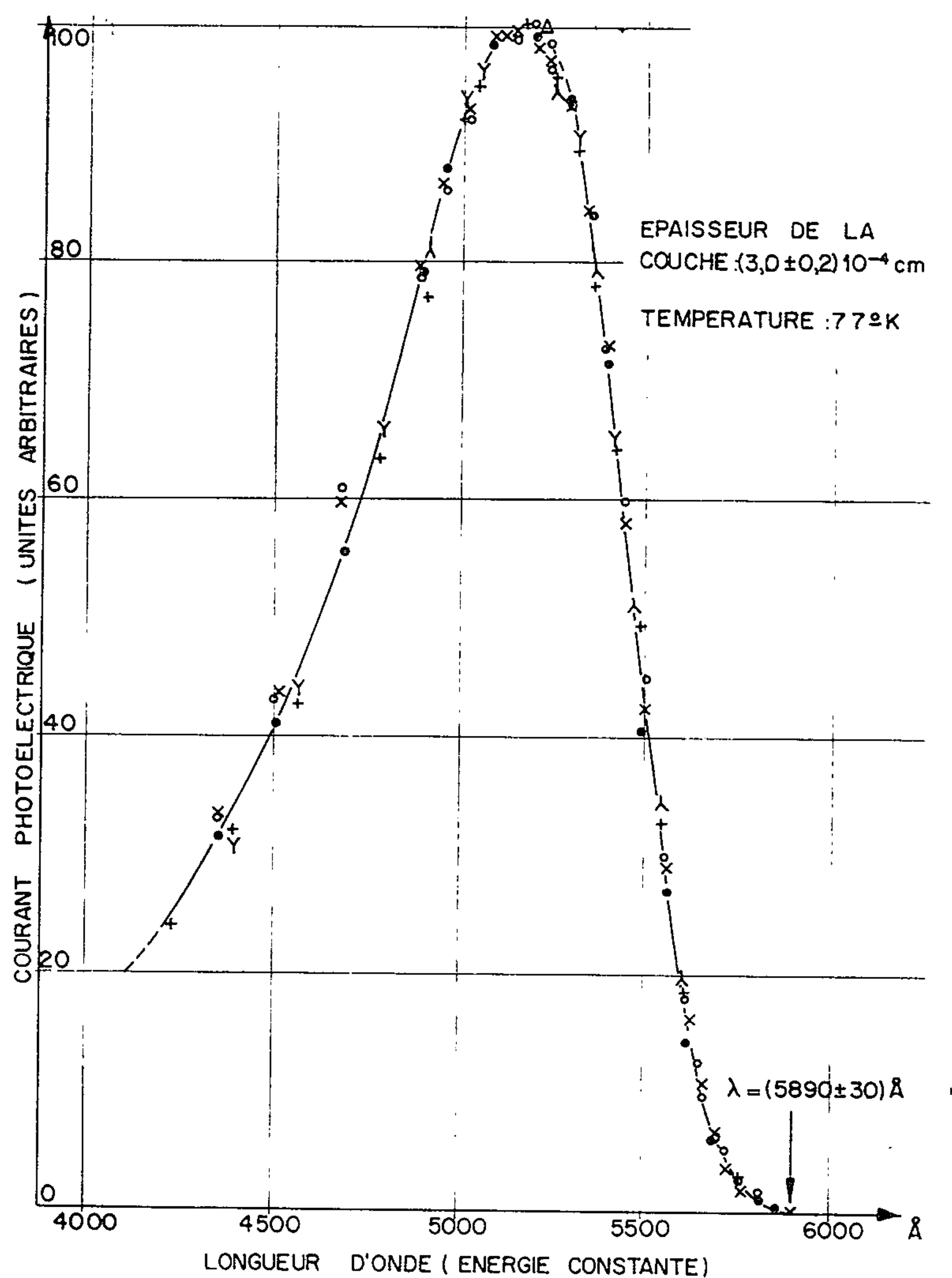


Fig. 1. — Répartition spectrale du césium massif.
Chaque type de point se rapporte à une photocathode.

à vapeur de mercure à deux étages par l'intermédiaire de trois pièges à condensation successifs, refroidis à la température de l'azote liquide. Avant chaque expérience, cet ensemble en verre complètement étuvable est dégazé selon un processus spécial pendant 50 h à 400°C sous un vide de 2.10^{-7} mm de mercure obtenu au moyen d'une pompe préliminaire à vapeur de mercure.

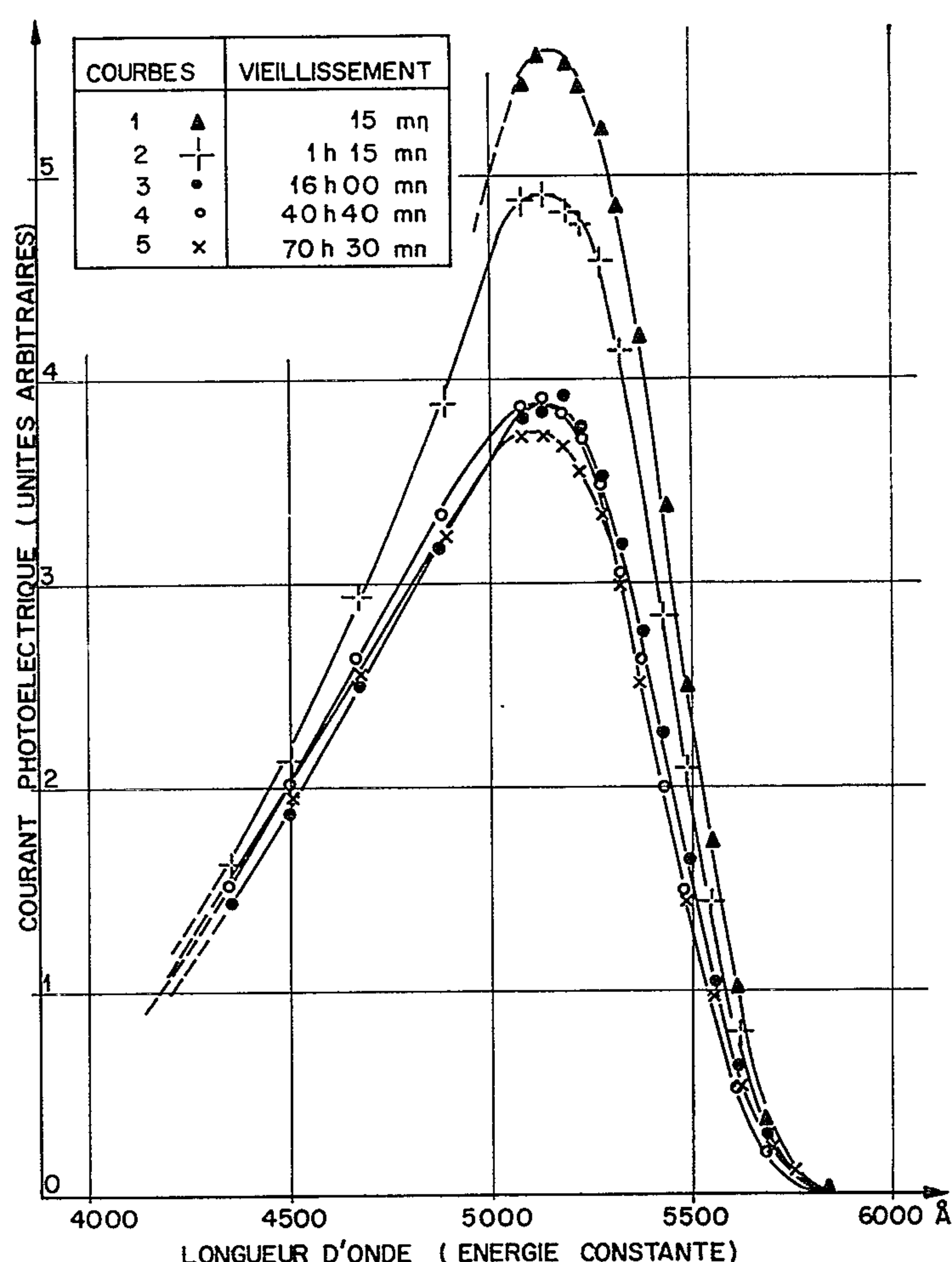


Fig. 2. — Évolution de la réponse spectrale en fonction du temps.

Le césium utilisé pour la préparation des photocathodes est préparé à partir du chlorure et du bichromate, réduits sous vide respectivement par le calcium et le silicium. On peut ainsi comparer des échantillons de métal d'origines distinctes. Le césium est ensuite dégazé pendant 7 h par une distillation à reflux, sous une pression inférieure à 2.10^{-10} mm de mercure. En fin d'opération, l'alcalin est séparé des impuretés non volatiles par pompage cryogénique.

Les photocathodes sont formées dans l'ultravide en évaporant à 110°C le césium en régime moléculaire, à travers deux diaphragmes. Le métal se condense sur un support de verre optiquement poli, maintenu à la

température de l'azote liquide. Deux fenêtres planes permettent d'éclairer la couche et d'étudier la lumière réfléchie sous des angles de 45° environ.

L'ensemble des mesures résumées par la figure 1 se rapporte aux propriétés de six photocathodes étudiées pendant les 30 mn qui suivent leur préparation. La pression résiduelle à laquelle nous avons travaillé, de l'ordre de 1.10^{-10} mm de mercure, est suffisamment basse pour que

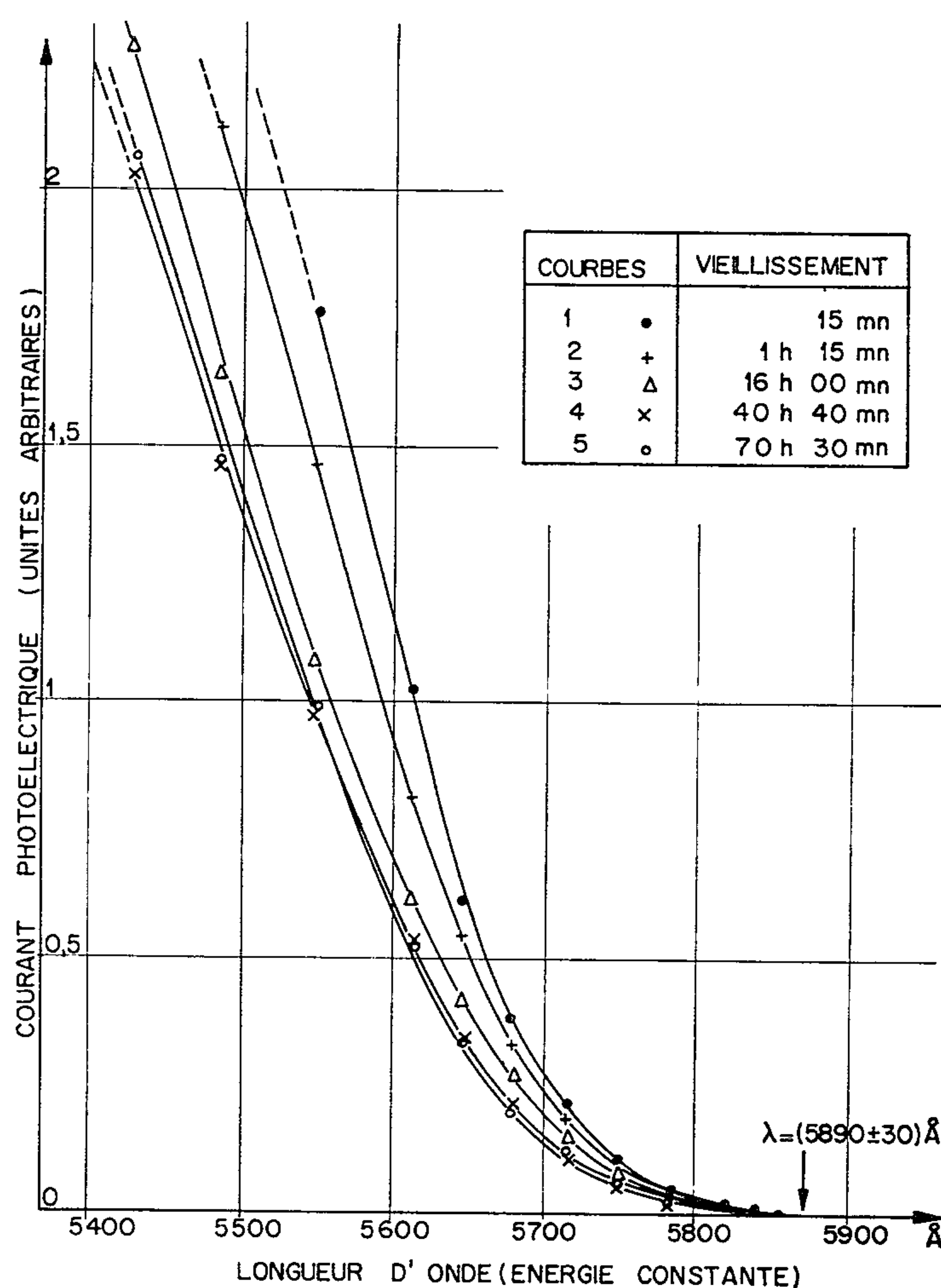


Fig. 3. — Position du seuil de photoémission du césium massif.

les couches préparées soient restées sans pollution décelable pendant cet intervalle de temps.

La distribution spectrale, aux erreurs de mesure près, semble d'ailleurs parfaitement reproductible d'une photocathode à l'autre et l'on est en droit de penser qu'elle est caractéristique du césium pur, massif : le mode de préparation chimique ne joue, en effet, aucun rôle.

Le seuil de photoémission à la température de 77°K est voisin de 5 890 ± 30 Å. Les valeurs précédemment publiées dépassent toutes 6400 Å : il semble donc qu'elles correspondent à des couches plus ou moins polluées.

On a déterminé par la méthode graphique de Fowler (2) le travail de sortie d'un électron du césium massif au zéro absolu. On trouve

$$W_s = eV_s = 2,14 \pm 0,05 \text{ eV}.$$

L'étude des propriétés des couches en fonction du temps, à la même pression résiduelle, met en évidence une évolution assez remarquable. Dans tous les cas, le courant photoélectrique diminue avec le temps dans la même proportion pour toutes les longueurs d'ondes, la forme de la courbe de distribution et la position du seuil restant invariables (*fig.* 2 et 3). Le courant semble d'ailleurs se stabiliser au bout de 20 à 30 h, durée qui paraît du même ordre de grandeur que celle qui correspondrait à la formation d'une couche monomoléculaire à la surface du métal.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) M. Vénéma et M. Bandringa, *Revue Technique Philips*, 20, n° 6, 1959, p. 153.
(2) R. H. Fowler, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquées.*)

LAMES ET COUCHES MINCES. — *Étude expérimentale des propriétés optiques de couches minces de gallium dans le visible et le proche infrarouge.* Note (*) de Mme **Cecylia Wesolowska** et M. **Jacques Richard**, présentée par M. Jean Laval.

On a mesuré les facteurs de réflexion côté air R et côté support R′ et la transmission T, de couches minces de gallium, sous le vide même où elles ont été obtenues, puis à l'air, dans le domaine de longueurs d'onde allant de 0,4 à 1,2 μ. On a mis en évidence l'existence d'un maximum d'absorption dans le proche ultraviolet.

Introduction. — Les propriétés optiques des couches minces de gallium sont peu connues. Tortosa (1) a mesuré le facteur de réflexion côté support R′ de couches minces de ce métal pour trois longueurs d'onde du spectre visible. Il a trouvé que R′ peut subir d'importantes variations lorsque les couches sont exposées à l'air. Les mesures de R, R′ et T, dans le cas de couches exposées à l'air, ont déjà été effectuées par l'un d'entre nous [(2), (3)], dans le domaine de longueurs d'onde s'étendant de 0,22 à 2 μ. Nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés optiques des couches minces de gallium, d'une part, sous le vide même où elles ont été obtenues, et, d'autre part, à l'air, dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

Étude expérimentale. Résultats. — Le dispositif expérimental a déjà été décrit (4). Le gallium, préparé par le procédé de la Bretèque (5), était pur à 99,9999 %. Nous avons utilisé le procédé d'évaporation mis au

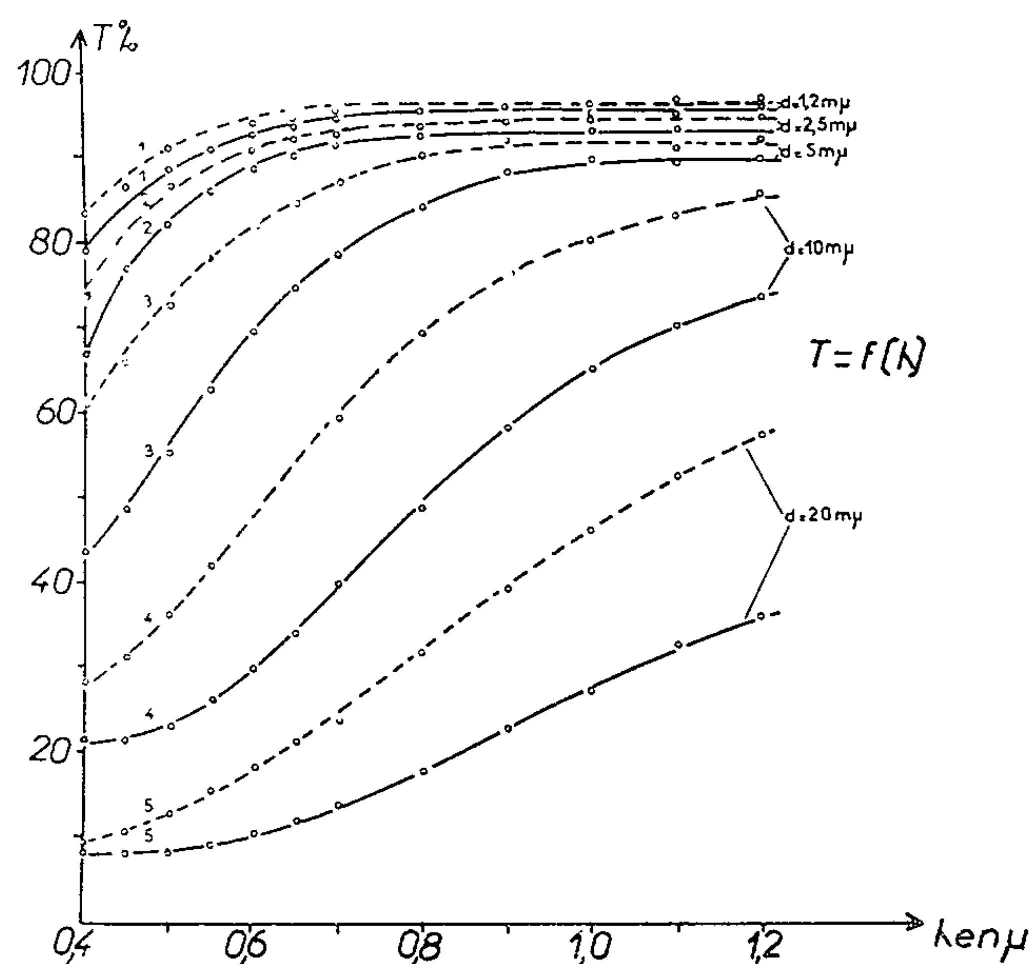


Fig. 1. — Variations, en fonction de la longueur d'onde, de la transmission T sous vide (en traits continus) et à l'air (traits discontinus).

point par C. Wesolowska [3]. Les figures 1 et 2 représentent les variations, en fonction de la longueur d'onde, du facteur de transmission T et des facteurs de réflexion R et R′, sous vide (en traits pleins) et à l'air (en traits interrompus). Les épaisseurs des couches, déterminées

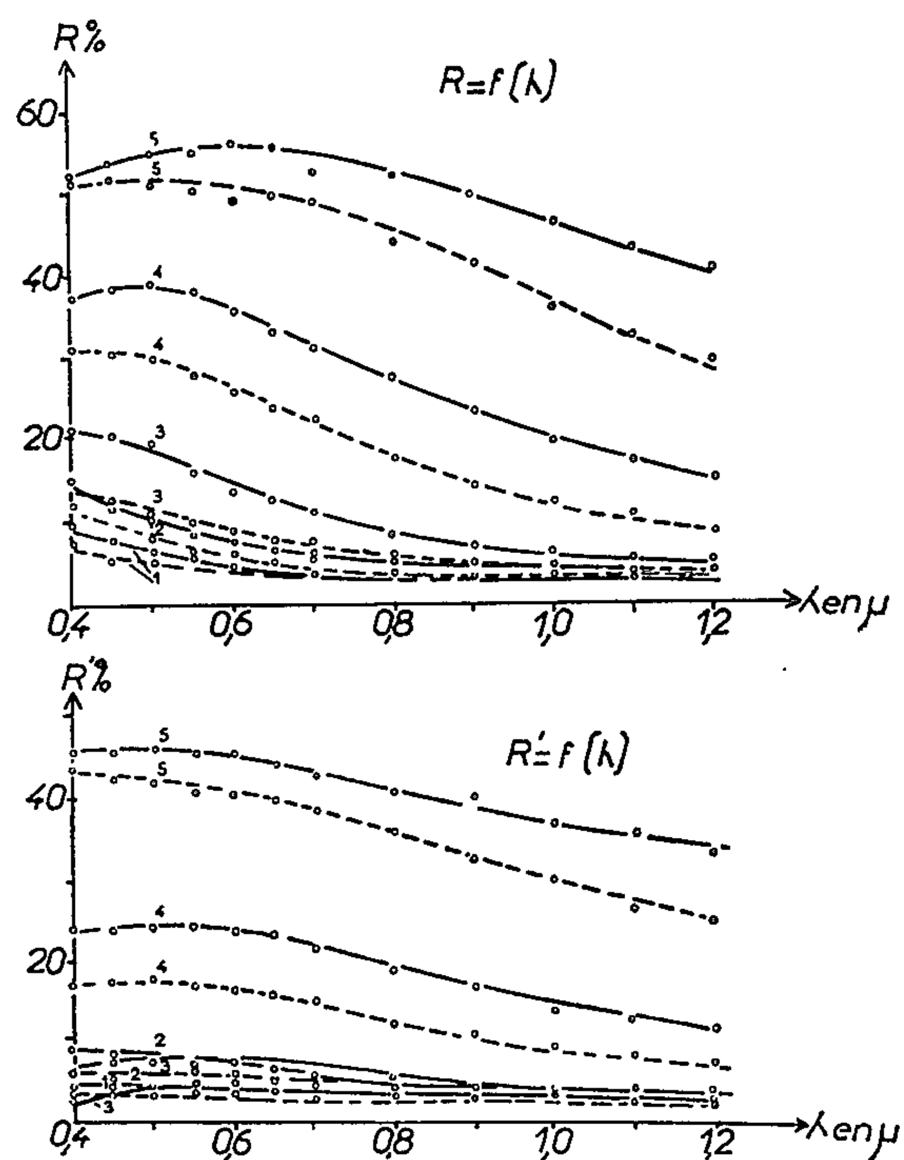


Fig. 2. — Variations, en fonction de la longueur d'onde, de R et R′.

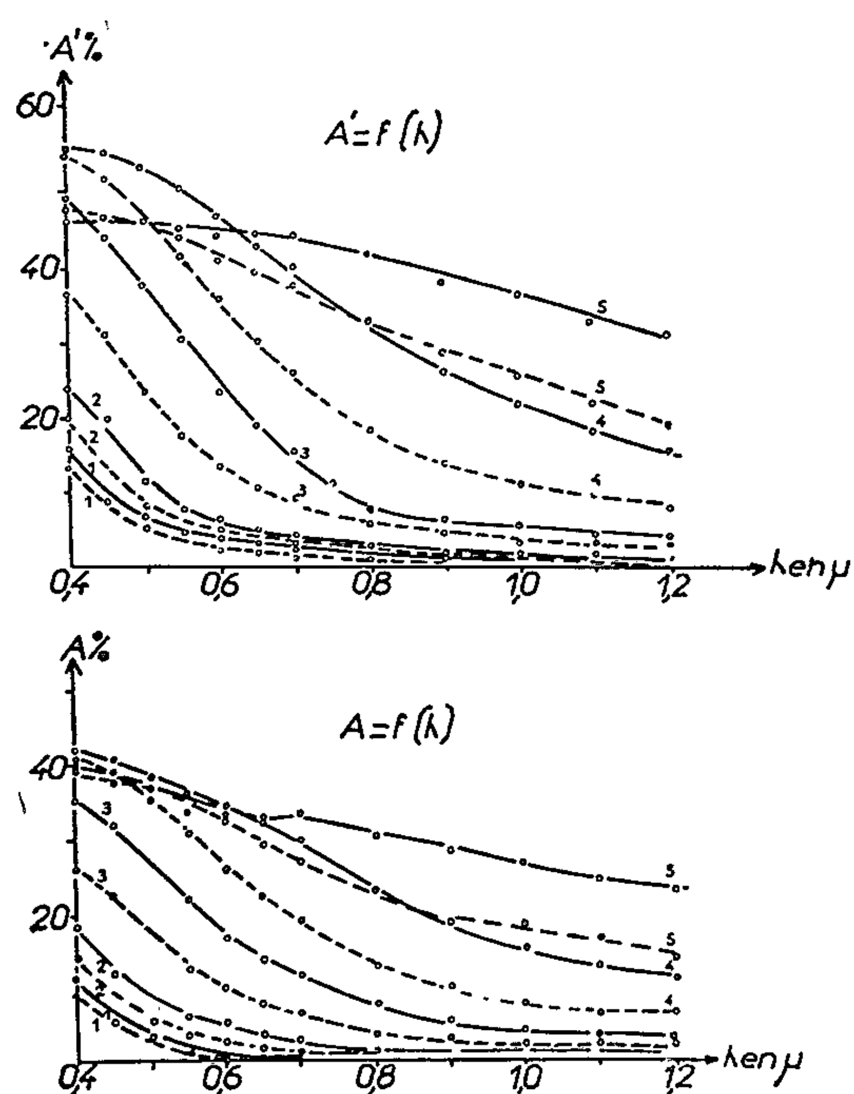


Fig. 3. — Variations, en fonction de la longueur d'onde, de A et A′.

par pesées, sont indiquées sur la figure 1. La figure 3 représente les variations, en fonction de la longueur d'onde, des absorptions $A = 1 - R - T$ et $A' = 1 - R' - T$ pour les cinq couches étudiées.

Conclusions. — 1° Comme on peut le constater, les résultats diffèrent suivant que les mesures sont faites sous vide ou à l'air. La transmission est toujours plus grande à l'air que sous vide et les facteurs de réflexion toujours plus faibles.

2° Les courbes représentant l'absorption, montrent que celle-ci diminue lorsque la longueur d'onde augmente, mettant en évidence la présence d'une bande d'absorption dans le proche ultraviolet. En ce qui concerne le gallium liquide Schulz (6) a trouvé que, dans le domaine de longueur d'onde compris entre 0,4 et 0,9 μ le produit $2\nu\chi$ (où ν est l'indice de réfraction du métal et χ son indice d'extinction) croissait avec la longueur d'onde, en accord avec la théorie de l'électron libre de Drude. Si l'on admet, comme l'ont montré certains travaux (2), (7), que les couches obtenues sont constituées par du gallium en surfusion, et si l'on compare nos résultats à ceux de Schulz, on constate la disparition de l'absorption par électrons libres lorsque le gallium est pris en couches minces. On peut se demander, en outre, si la bande d'absorption située dans le proche ultraviolet est une bande du type anormal analogue à celle qu'on trouve dans le cas de couches minces de cuivre, par exemple (8). Nous nous proposons en vue de répondre à cette question d'étendre notre étude au proche ultraviolet.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) J. Tortosa, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2031.

(2) C. Wesolowska, *Acta Physica Polonica*, 25, n° 3 (sous presse).

(3) C. Wesolowska, E. Dobierzewska et J. Jakubowski, *Acta Physica Polonica* 25, n° 4 (sous presse).

(4) J. Richard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1093.

(5) P. de la Bretèque, *Thèse*, Marseille, 1955.

(6) J. G. Schulz, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, n° 1, 1957, p. 64.

(7) S. Martinuzzi, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1314.

(8) J. Richard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1726.

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

RAYONS COSMIQUES. — *Sur les grandes gerbes photoniques atmosphériques.* Note (*) de MM. **Jerzy Gawin**, **Julius Hibner**, **Roland Maze** et **Alexandre Zawadzki**, présentée par M. Francis Perrin.

On démontre qu'il existe 0,6 % de grandes gerbes γ contenant 11 % de particules pénétrantes.
Ces valeurs relatives se rapportent aux gerbes normales de même taille.

Nous rappelons nos publications antérieures [(1), (2), (3)], concernant la recherche des grandes gerbes atmosphériques (G. G. A.) anormalement pauvres en particules pénétrantes (p. p.).

Nous présentons ici les résultats d'une analyse des enregistrements de l'hodoscope de Lodz, agrandi. La surface effective sous absorbant (30 cm Pb + 12 cm Fe) détectant les p. p. égale à 20,6 m^2 est divisée en 152 parties; la composante électronique est enregistrée au moyen de 108 détecteurs nus de 0,0125 m^2 chaque.

On a choisi les enregistrements de multiplicité m des p. p. tels que le nombre le plus probable de compteurs touchés sous absorbant m_f soit égal au moins à 13 (taille correspondante de G. G. A. : $N_{min} \simeq 2.10^5$, $\overline{N} \simeq 6.10^5$, $\bar{r} \simeq 20$ m); soit 25 000 événements (12 mois du fonctionnement effectif). Nous avons aussi ajouté les enregistrements du dispositif antérieur de surface plus petite, remplissant la même condition $m_f \geqq 13$, non analysés auparavant, soit 15 000 événements. Le choix d'une grande valeur de m_f détermine de manière beaucoup plus précise qu'antérieurement ($m_f \geqq 3$) le taux des faibles multiplicités anormales dans un fond de faible amplitude provenant des fluctuations normales.

Nous avons montré précédemment que nos histogrammes expérimentaux des m peuvent être calculés au moyen d'une fonction $f(x)$ de répartition de la densité pénétrante x (spectre)

$$L_m = \binom{M}{m} \int_0^{\infty} (1 - e^{-x})^m e^{-(M-m)x} f(x)\, dx, \qquad (1)$$

où

$$f(x) = \frac{\beta^{(\beta+1)}}{X_f \beta!} \left[\frac{x}{X_f} e^{-\frac{x}{X_f}} \right]^{\beta},$$

avec X_f, la valeur la plus fréquente de x; M, nombre total de détecteurs sous absorbant (M = 152) et β = Cte = 3.

Ainsi nous avons décelé :

1° qu'il existe un surplus de multiplicités $m = 0$ et $m = 1$ attribué à des gerbes anormales;

2° que ces gerbes contiennent une quantité non négligeable de particules pénétrantes.

Dans le présent travail, nous avons dû modifier notre méthode d'analyse pour tenir compte de multiplicités m anormales plus élevées que 0 et 1.

Nous avons admis une hypothèse de travail complète :

1° Il existe parmi n_ρ gerbes nucléaires (normales) n_γ gerbes photoniques (γ-anormales).

2° Les gerbes γ de taille donnée contiennent un nombre $N_{\mu\gamma}$ de particules pénétrantes.

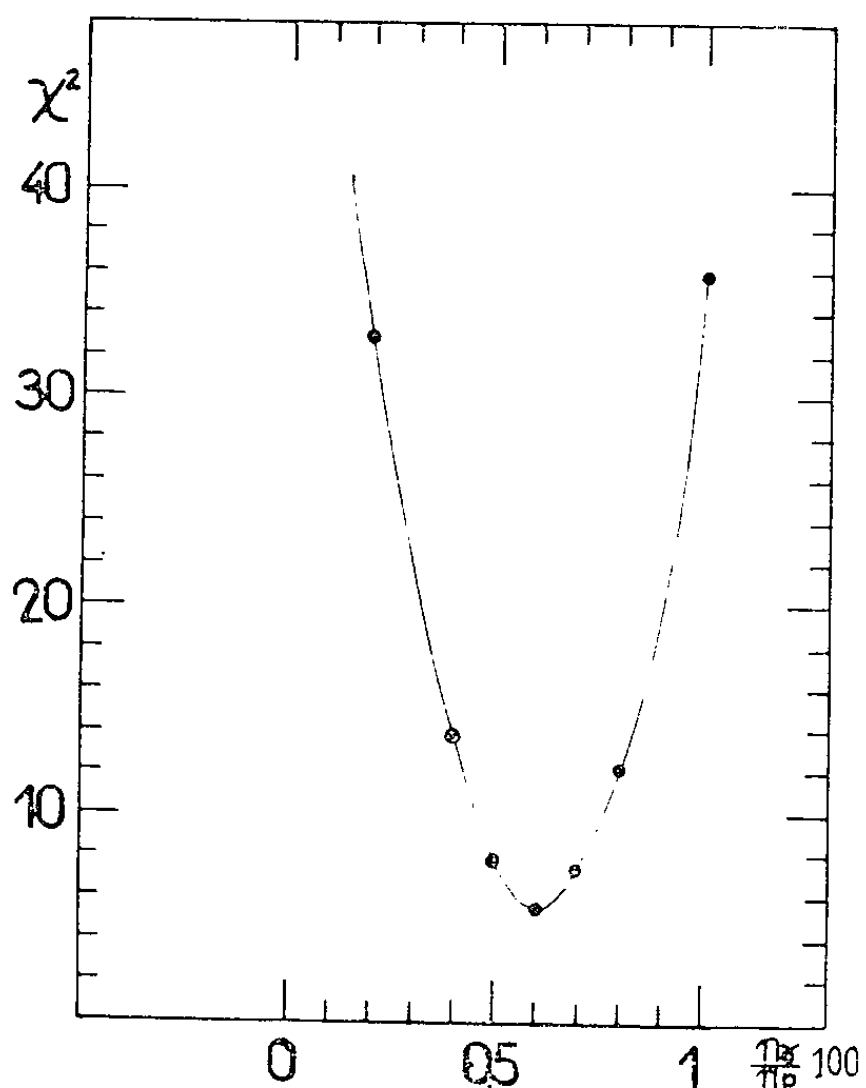


Fig. 1.

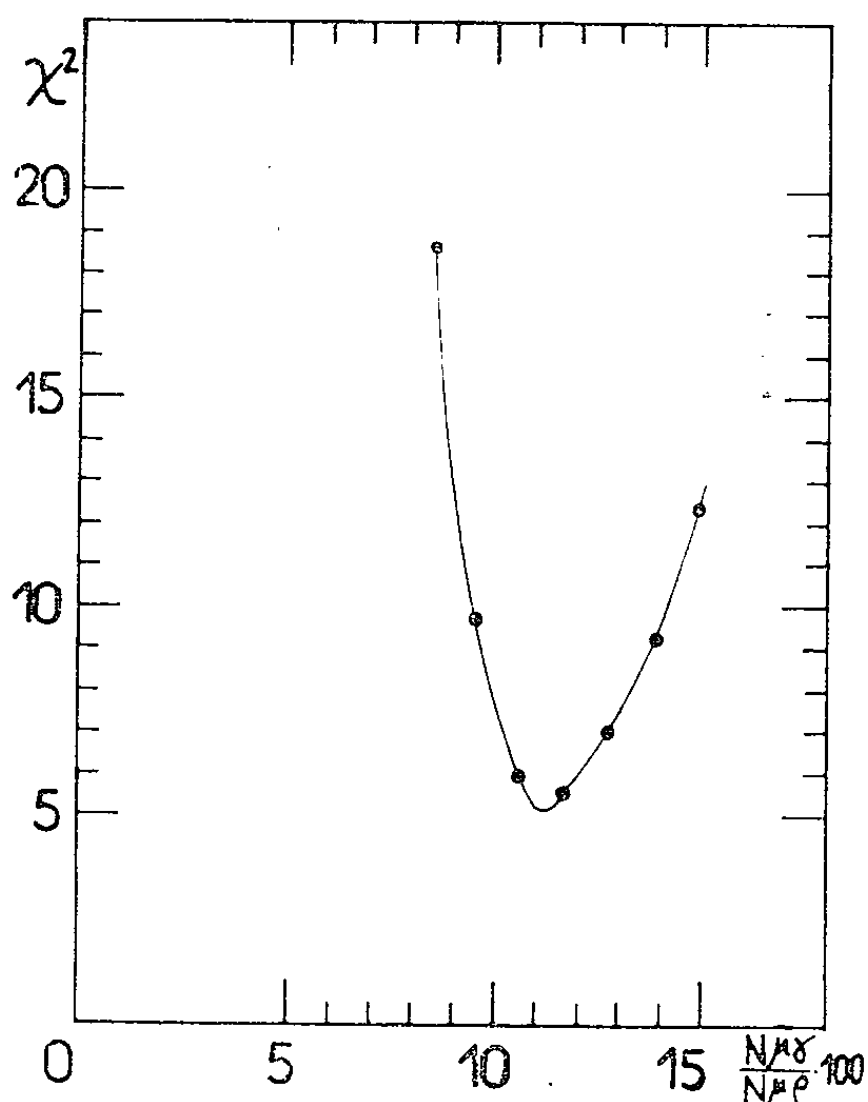


Fig. 2.

3° Le spectre de répartition de densités des particules pénétrantes dans les gerbes γ est du même type que 2°, mais avec une valeur $X_{f\gamma}$ plus petite que X_f. Si nous désignons par $N_{\mu\rho}$ le nombre total des particules pénétrantes dans une gerbe normale, on a

$$\frac{X_{f\gamma}}{X_f} = \frac{N_{\mu\gamma}}{N_{\mu\rho}}.$$

En vue de trouver les deux valeurs :

a. n_γ/n_ρ (le taux relatif des gerbes γ), et

b. $N_{\mu\gamma}/N_{\mu\rho}$ (le contenu relatif des p. p. dans les gerbes γ par rapport aux gerbes p),

nous avons appliqué le procédé d'une double minimalisation des valeurs χ^2.

L'histogramme (H) des valeurs m expérimentales après la soustraction des événements anormaux calculés (histogramme h) doit bien s'accorder avec un (H) calculé au moyen de la formule (1). On admet alors différentes hypothèses concernant d'une part le taux relatif des gerbes photoniques (n_γ/n_ρ) et d'autre part leur contenu en p. p. ($N_{\mu\gamma}/N_{\mu\rho}$). Pour chaque

paire d'hypothèses on calcule (h) et on le soustrait de (H) expérimental. On note les écarts φ entre les résultats ainsi obtenus et le H calculé et l'on calcule les χ^2 correspondants. Ce calcul est effectué pour différentes bandes de m_f et pour huit valeurs de m allant de 0 à 7. La courbe 1 reproduit les changements de la somme des χ^2 pour n_γ/n_ρ variable et $N_{\mu\gamma}/N_{\mu\rho}$ constant. La courbe 2 les changements des χ^2 pour $N_{\mu\gamma}/N_{\mu\rho}$ variable et n_γ/n_ρ constant.

La valeur optimale de n_γ/n_ρ est 0,006, celle de $N_{\mu\gamma}/N_{\mu\rho}$ est 0,11.

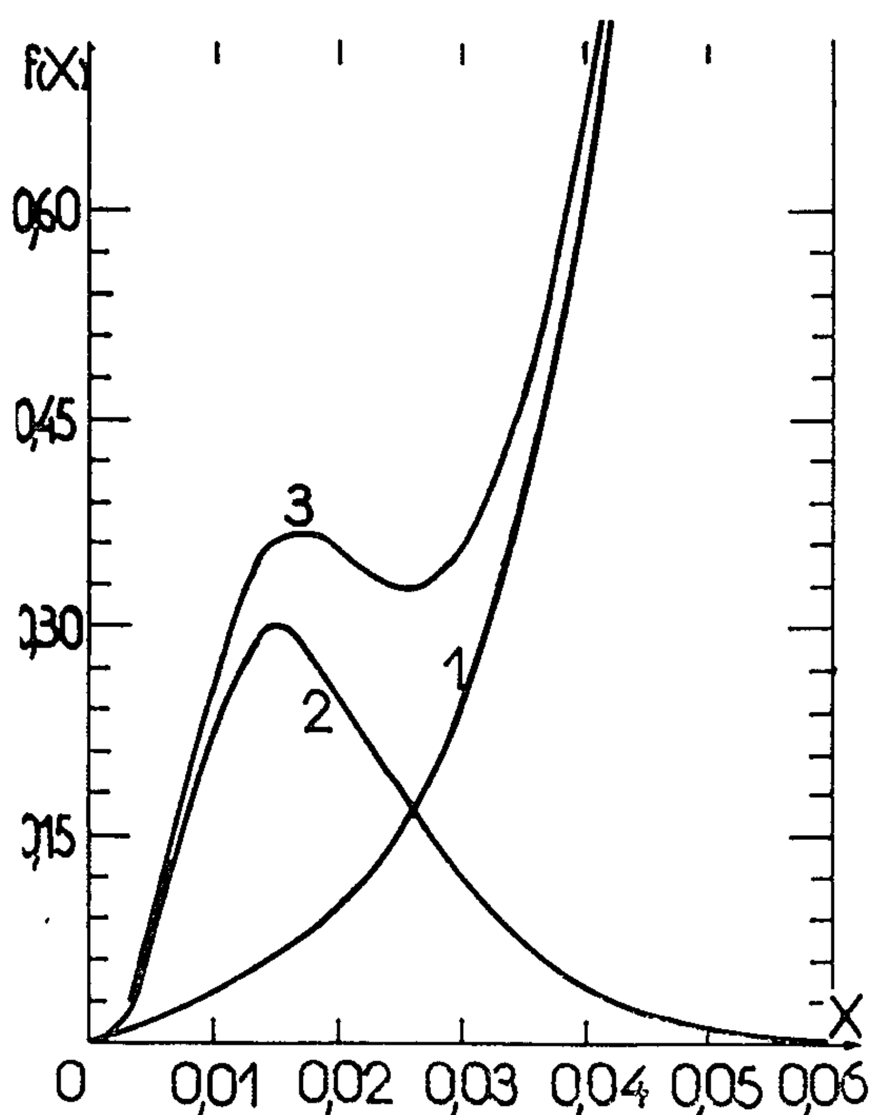


Fig. 3.

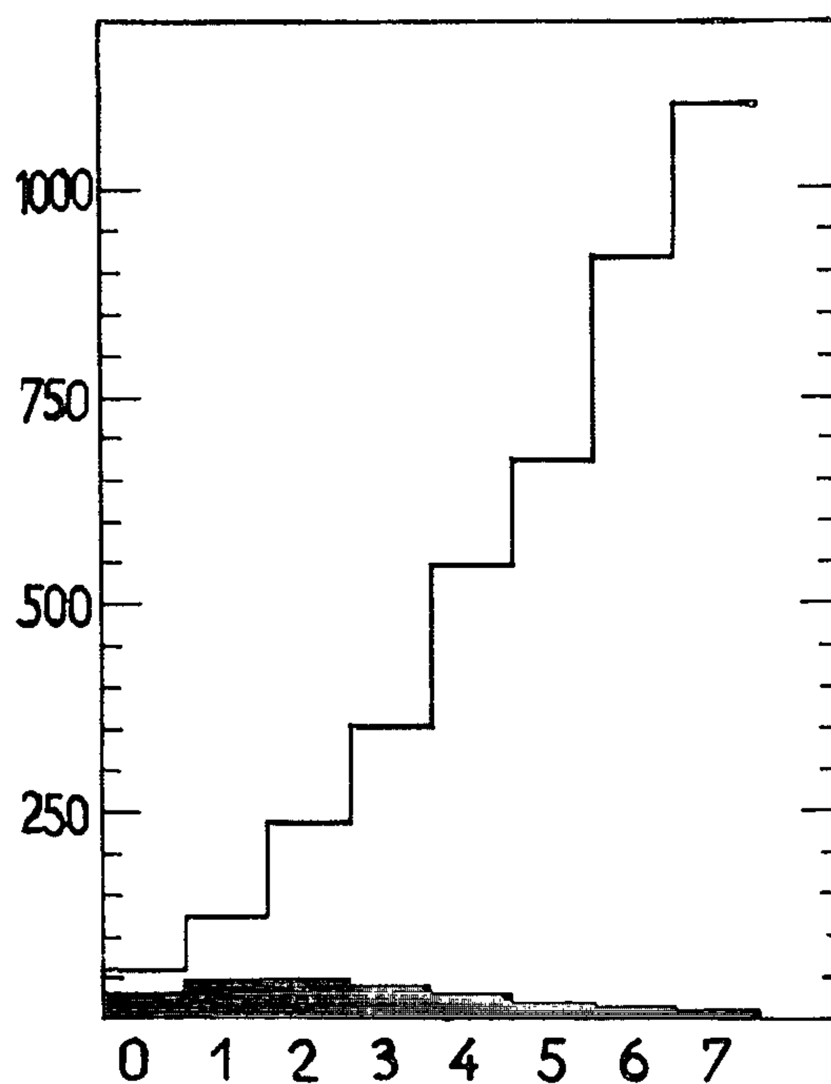


Fig. 4.

Conclusion. — On a ainsi démontré qu'il existe 0,6 % de gerbes contenant 11 % de p. p. Ces valeurs relatives se rapportent aux gerbes normales de même taille.

La courbe 1 de la figure 3 représente le spectre 2, la courbe 2 le spectre de densité pénétrante des gerbes γ, la courbe 3 le spectre total réel déterminant les histogrammes expérimentaux. La courbe 2 est déduite du spectre 1 en multipliant les abscisses par 0,11 et les ordonnées par 0,054. Ainsi l'aire totale de 2 constitue 0,006 de l'aire totale de 1.

La figure 4 représente (H) expérimental et au-dessous (h) calculé pour les conditions optimales citées.

Le contenu des p. p. dans les gerbes γ peut s'expliquer si l'on admet une section efficace σ_γ pour la photoproduction des pions aux grandes énergies de l'ordre de 0,3 mb par nucléon selon les estimations théoriques des auteurs ([4]). D'après ce travail le nombre de muons est proportionnel à σ_γ. [Pour une G. G. A. photonique contenant 2.10^5 électrons et

$\sigma_\gamma = 0{,}3$ mb, $N_{\mu\gamma} \simeq 4 . 10^3$, pour une G. G. A. nucléaire de même taille $N_{\mu\rho} \simeq 3{,}3 . 10^4$ selon (5).]

Sur la base de σ_γ citée, l'hypothèse d'une interaction nucléaire particulière dans l'air transférant une grande part de l'énergie d'un proton primaire à des photons ne paraît pas nécessaire.

Nous croyons que les γ ont une origine extra-atmosphérique.

Comme la méthode de double minimalisation de χ^2 donne une valeur $P (> \chi^2) = 0{,}37$ (pour 5 degrés de liberté) on peut tâcher d'évaluer les erreurs des résultats en cherchant sur les figures 1 et 2 les points correspondant au $P (> \chi^2) = 0{,}05$ qui sont liés à $\chi^2 = 11$ (c'est le double $\chi^2_{\min} = 5{,}4$).

On obtient ainsi les valeurs suivantes :

$$\frac{n_\gamma}{n_\rho} = (0{,}6^{+0{,}2}_{-0{,}1})\ \% \qquad \text{et} \qquad \frac{N_{\mu\gamma}}{N_{\mu\rho}} = (11^{+4}_{-2})\ \%.$$

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) R. MAZE et A. ZAWADZKI, *Nuovo Cim.*, 17, 1960, p. 625.

(2) R. FIRKOWSKI, J. GAWIN, A. ZAWADZKI et R. MAZE, *J. Phys. Soc. Japan*, suppl. A-III, 1962, p. 123.

(3) R. FIRKOWSKI, J. GAWIN, A. ZAWADZKI et R. MAZE, *Nuovo Cim.*, 26, 1962, p. 1422 et 29, 1963, p. 19.

(4) J. WDOWCZYK et S. KARAKULA, *Acta Phys. Polon.*, 24, 1963, p. 231.

(5) S. BENNETT et K. GREISEN, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 1982.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nouvelles propriétés structurales d'aciers inoxydables préparés à partir de métaux purifiés par zone fondue.* Note (*) de MM. **Jean Montuelle** et **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie.

La préparation d'aciers inoxydables 18/8 et 18/10 à partir de métaux très purs permet d'obtenir des aciers ayant des structures nouvelles en fonction des traitements thermiques. La température de transformation martensitique de ces alliages, a été déterminée; elle dépend de la haute pureté des métaux constituants. Il est possible de préparer un acier 18/10 qui présente une structure biphasée austéno-martensitique. A partir de cet alliage, de nouvelles études sur l'aptitude à la passivation sont en cours.

Au cours d'un Colloque international tenu à Paris [1], nous avions déjà indiqué les nombreuses propriétés particulières des métaux très purs.

L'utilisation de ces métaux pour l'élaboration des alliages s'est révélée d'un intérêt exceptionnel. Ainsi nous indiquons dans cette Note qu'un acier inoxydable à 18 % de chrome et 8 % de nickel présente à la température ordinaire une structure totalement martensitique (ou α) au lieu de la structure austénitique (ou γ) bien connue dans les alliages de pureté courante.

Dans cette étude, nous avons utilisé deux alliages obtenus à partir de fer et de nickel [2] purifiés par le procédé de la zone fondue et de chrome électrolytique dont le titre conventionnel est 99, 997 %. Ces alliages sont d'une part, un acier dit « 18/8 » (74 % de fer, 18 % de chrome et 8 % de nickel) et d'autre part un acier dit « 18/10 » (72 % de fer, 18 % de chrome et 10 % de nickel).

La fusion est effectuée dans un creuset d'alumine très pure sous un vide de 10^{-5} mm de mercure. La coulée est réalisée sous le même vide grâce à un four à induction à self basculante; la lingotière est un bloc de cuivre dont la masse est environ 10 fois celle du lingot d'acier. On évite ainsi toute pollution par le cuivre.

Les microanalyses des métalloïdes dans les deux alliages décèlent une concentration en carbone qui est comprise entre 20 et 25.10^{-6}; mais par suite de l'utilisation de chrome électrolytique, la concentration en azote est plus élevée : elle est de l'ordre de 100.10^{-6} pour l'acier 18/8 et de 250.10^{-6} pour l'acier 18/10.

Pour étudier les propriétés de ces nouveaux alliages, des bandes sont laminées à froid jusqu'à une épaisseur de 0,5 mm. Les éprouvettes sont ou bien recuites sous vide à 850°C et refroidies lentement, ou bien elles sont trempées jusqu'à la température ordinaire à partir du domaine austénitique (1150°C).

L'alliage 18/8 est totalement martensitique [3]. L'examen est réalisé soit par micrographie à la température ambiante, soit par diffraction des rayons X : on ne met en évidence que la phase martensitique cubique

centrée. Les analyses dilatométriques et thermomagnétiques ont permis de déterminer la température Ms de la transformation martensitique $\gamma \to \alpha$ qui se produit au cours du refroidissement de l'alliage 18/8 de haute pureté; cette température est de 120°C. Cette phase α ainsi obtenue est stable jusqu'aux environs de 770°C.

Au contraire, l'alliage 18/10 contenant plus de nickel que le précédent, est totalement constitué par de l'austénite lorsqu'on l'étudie à la température ambiante, à condition toutefois de ne l'avoir pas trempé au-dessous de l'ambiante. En effet, cet alliage possède également une transformation martensitique, mais la température Ms est, dans ce cas, de — 51°C. On remarquera que cette valeur dépend de la pureté de l'alliage et que, d'autre part, la transformation n'est pas totale, même après une trempe prolongée dans l'hydrogène liquide. Il en résulte que l'acier 18/10 de haute pureté présente une structure biphasée austéno-martensitique $(\alpha + \gamma)$ s'il a subi un refroidissement à une température inférieure à — 51°C. L'apparition de la martensite est accompagnée d'une diminution de la densité de l'alliage : celle-ci passe en effet de 8,011 à l'état purement austénitique à 7,986 à l'état biphasé provoqué par un séjour dans l'azote liquide. Les paramètres cristallins respectifs de l'austénite et de la martensite sont de 3,588 et $2,869 \cdot 10^{-8}$ cm, valeurs identiques à celles publiées par d'autres auteurs ([4]).

Nous avons envisagé l'influence de la structure des aciers de haute pureté sur leurs propriétés mécaniques (tableau I). A titre de comparaison, nous avons fait figurer dans ce tableau les valeurs relatives à un acier 18/10 commercial à 0,04 % de carbone, et qui possède donc uniquement la structure austénitique.

TABLEAU I.

Propriétés mécaniques des aciers inoxydables après un recuit de 1 h *à* 850°C.

Aciers.	Charge de rupture (kg/mm²).	Limite élastique (kg/mm²).	Allongement (%).
Acier 18/8 martensitique haute pureté.	81	54	6,5
Acier 18/10 de haute pureté; état austénitique	59	24	53
Acier 18/10 de haute pureté; état austéno-martensitique (*)	63	29	50
Acier 18/10 commercial à 0,04 % de carbone (**) austénitique	67	36,5	45

(*) Cet état structural est obtenu par recuit de 1 h à 850°C suivi d'un refroidissement lent jusqu'à l'ambiante, puis d'une trempe dans l'azote liquide.

(**) Ces valeurs relatives à un acier commercial 18/10 sont données à titre de comparaison.

Pour compléter cette étude des propriétés mécaniques, nous avons également mesuré la dureté des différents alliages; nous avons envisagé en particulier l'influence d'un traitement de revenu de la martensite dans le cas où cette phase est présente dans les alliages étudiés (tableau II).

L'acier 18/8 de haute pureté est susceptible d'acquérir une très grande dureté par revenu à 450°C; la valeur de la dureté dans ces conditions est tout à fait comparable à celle d'un acier 18/8 de pureté courante très fortement laminé.

TABLEAU II.

Dureté Vickers sous charge de 300 g.

Aciers.	Traitements thermiques. Recuit 1 h à 850°C.	Recuit 1 h-850°C + trempe à l'azote liquide	Recuit 1 h-850°C + trempe à l'azote liquide + revenu de 70 h à 450°C.
Acier 18/10 commercial	160 (austénitique)	160 (austénitique)	160 (austénitique)
Acier 18/10 de haute pureté	120 (austénitique)	223 (austéno-martensitique)	230 (austéno-martensitique)
Acier 18/8 de haute pureté	247 (martensitique)	260 (martensitique)	366 (martensitique)

Nous montrons donc dans ce travail l'influence importante d'une faible teneur en atomes étrangers de type métalloïdique sur la structure des aciers au nickel-chrome, et par suite sur les propriétés mécaniques. Il faut remarquer que l'alliage 18/10, de pureté très élevée, peut être étudié à volonté soit à l'état purement austénitique, soit à l'état austéno-martensitique, selon la nature des traitements thermiques. Cette possibilité permet l'examen du rôle de la structure sur les propriétés chimiques, par exemple l'aptitude à la passivation, tout en maintenant constante la haute pureté de l'alliage.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de haute pureté*, Publication C. N. R. S., Colloque international, Paris, 1960 et aussi : G. Chaudron, *New Light on Metallurgical Problems through the use of High-Purity Metals*, Seminar of the American Society for Metals, 21 octobre 1961.

(2) B. Dubois et O. Dimitrov, *Revue de Métallurgie* (sous presse).

(3) Phu Sy Uy, J. Montuelle et J. Talbot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1058.

(4) H. C. Fiedler, B. L. Averbach et Morris Cohen, *Trans. A. S. M.*, 47, 1955, p. 267.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur le pouvoir thermoélectrique des milieux fondus.* Note (*) de Mme **Josette Dupuy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le but de définir les mécanismes thermoélectriques nous étudions le comportement du pouvoir thermoélectrique des milieux fondus par rapport à celui des cristaux ioniques et l'influence de la température.

Des études antérieures (1) nous avaient conduits à un rapprochement possible entre la physique des solides et celle des électrolytes liquides. Ceci nous a amenée à examiner les propriétés thermoélectriques des sels fondus, propriétés liées en particulier aux échanges électroniques à l'interface de deux milieux portés à deux températures différentes.

En effet, à la suite d'Eyring, Ubbelohde et Bockris, nous considérons, qu'au moins dans un intervalle de température pas trop éloigné du point de fusion, l'état liquide garde une structure quasi cristalline avec prédominance de « trous » analogues aux sites vacants. Par suite ces défauts cristallins, créés thermiquement, doivent jouer un rôle au même titre que les ions, dans les mécanismes de base.

L'influence de la structure et des « éléments de structure » a été envisagée dans le solide [(2), (3), (4)] mais ne paraît pas avoir été, à ce jour, étudiée dans le cas des liquides. Les travaux de ces auteurs ont montré en particulier que le pouvoir thermoélectrique des cristaux ioniques est fortement influencé par la structure et les défauts du milieu et décroît avec la température; Il varie avec la concentration en impuretés, mais aux températures élevées proches de la température de fusion, le pouvoir thermoélectrique des éléments dopés et purs tend vers une limite caractéristique des vacances du réseau.

Le mécanisme de fusion étant essentiellement lié à un accroissement de sites vacants (8) dans le réseau du cristal, le pouvoir thermoélectrique des milieux fondus doit être plus faible que celui du même milieu à l'état solide. En particulier, les variations doivent suivre les variations de volume liées au taux de lacune (4). Les résultats donnés par Pitzer (5) sur AgCl et AgBr paraissent bien confirmer ces conclusions.

Pour notre part, dans une première expérience, nous avons étudié les variations du pouvoir thermoélectrique du nitrate d'argent avec la température au moyen d'un thermostat à bain fondu fonctionnant dans un domaine de température : 200-300°C et dont la régulation nous a permis d'assurer la précision du 1/10e dans le tube en U contenant le nitrate d'argent. Les mesures sont parfaitement reproductibles. Pour chaque température, la force électromotrice recueillie est bien proportionnelle au gradient de température appliquée. Toutefois, nous avons constaté une force électromotrice résiduelle de quelques dizaines de microvolts

pour $\Delta T = 0$. Ce point délicat fait d'ailleurs l'objet d'une étude en cours. Le signe du pouvoir thermoélectrique est identique à celui des cristaux ioniques et contraire à celui des métaux (*fig.* 1).

Nous avons mesuré des pouvoirs thermoélectriques à partir de températures initiales comprises entre 222 et 280°C. Ils sont identiques, sauf pour des températures initiales de l'ordre de 235°C et 280°C pour lesquelles θ passe par un maximum parfaitement reproductible

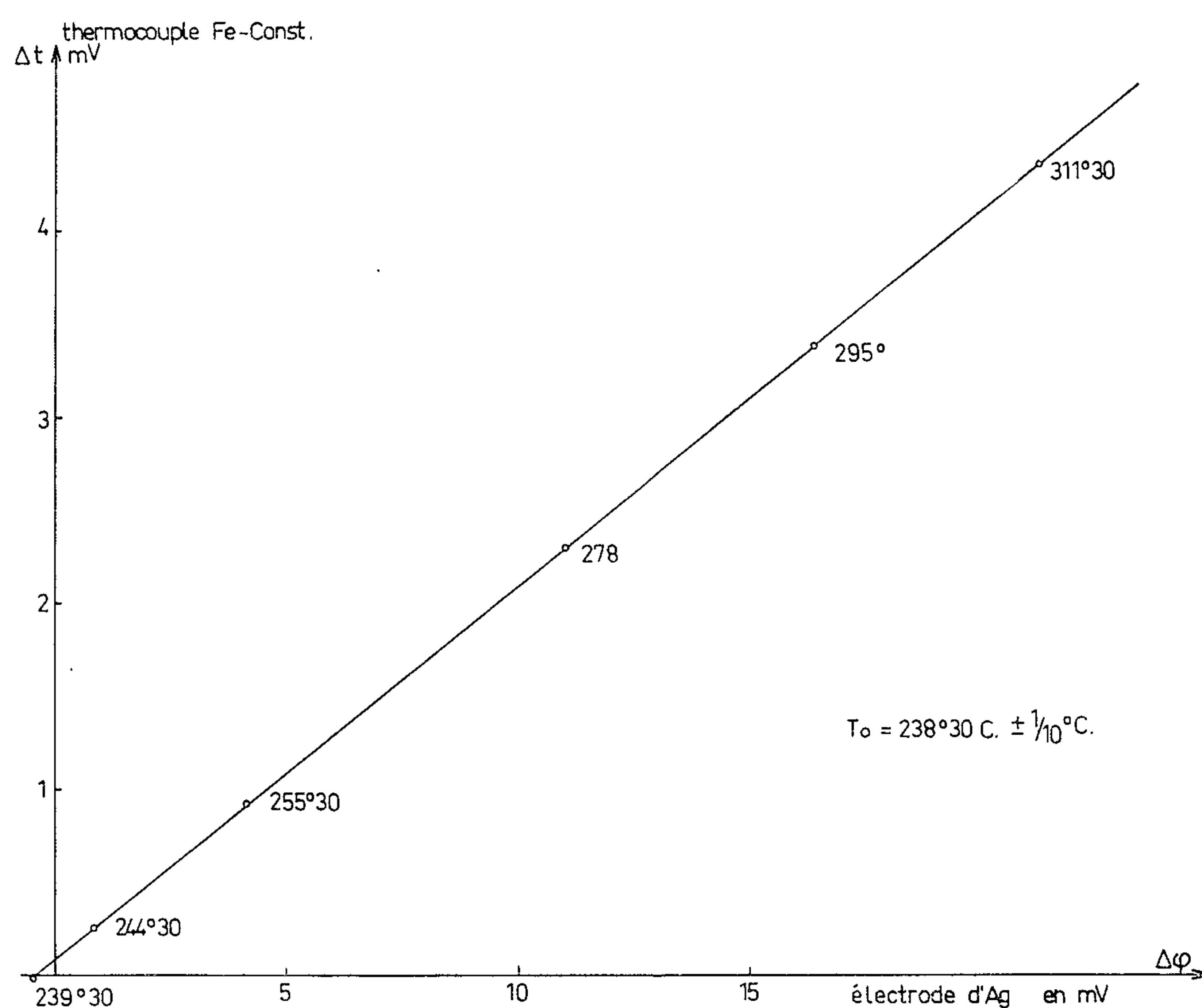


TABLEAU I.

	T (°C).							
	222,30.	229,30.	238,30.	247.	261.	368.	273,30.	281,30.
$\theta = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T}$ (μV/°C)...	302	301	311	305	303	306	306	315

Or, à ces deux températures, nous avons par ailleurs ([6]) déjà observé des anomalies électrochimiques. Nous avons en particulier envisagé l'hypothèse, au moins à la température de 235°C, d'une évolution structurale du pseudo-réseau liquide vers un système possédant un nombre supérieur d'éléments de symétrie.

La non-influence de la température et les analogies de comportement thermoélectrique des cristaux ioniques dans le domaine de conductivité intrinsèque, et des mêmes milieux fondus dans un domaine de température où ils conservent une structure pseudo-ordonnée ([7]), nous conduisent à penser que la diffusion des particules des régions de plus haute énergie cinétique, donc de température plus élevée, vers les régions froides n'est pas le seul mécanisme responsable du phénomène. Par contre, les mécanismes dont résulte le pouvoir thermoélectrique hétérogène doivent jouer un rôle important.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) M. ABRAHAM, J. DUPUY, J. GUION et J.-P. BRENET, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 125-141.
([2]) R. E. HOWARD et A. B. LIDIARD, *Disc. Faraday Soc.*, 23, 1957, p. 113.
([3]) A. R. ALLNATT et D. W. M. JACOBS, *Proc. Roy. Soc.*, 260 A, 1961, p. 350-369.
([4]) R. W. CHRISTY, *J. Chem. Phys.*, 34, n° 4, 1961, p. 1148-1155.
([5]) K. S. PITZER, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 147.
([6]) M. BAKES, J. DUPUY et J. GUION, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2376.
([7]) M. BIZOUARD, *Thèse*, octobre 1960.
([8]) D. FRENKEL, *Kinetic Theory of Liquids*.

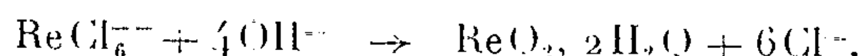
(*Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'hydrolyse des rhénihexachlorures.* Note (*) de MM. **Pierre Gibart** et **Georges Perrault**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le mécanisme et la cinétique de l'hydrolyse de l'ion rhénichlorure ont été étudiés par conductimétrie. L'allure des courbes obtenues peut s'expliquer par l'existence d'un composé intermédiaire ReO_2H^+ aq.

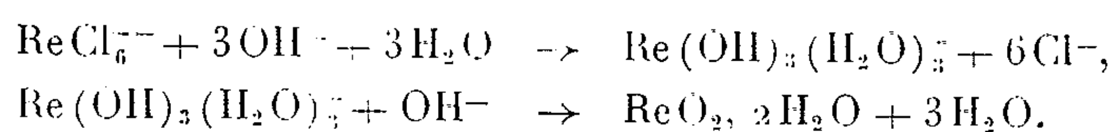
Le bioxyde de rhénium hydraté est souvent préparé par hydrolyse des rhénihexachlorures [(1), (2), (3)] au moyen d'une base ou par action de la chaleur. Nous avons étudié à la fois l'hydrolyse du rhénihexachlorure de potassium et de l'acide rhénihexachlorhydrique par la potasse et par action de la chaleur.

Lors de l'hydrolyse par une base, la réaction globale s'écrit



$$ReCl_6^{--} + 4OH^- \rightarrow ReO_2,\ 2H_2O + 6Cl^-.$$

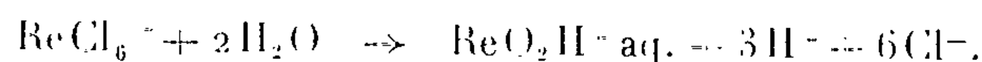
C. L. Rulfs et R. J. Meyer (4) ont étudié le mécanisme de l'hydrolyse de K_2ReCl_6 en mesurant la conductibilité d'une solution de K_2ReCl_6 à laquelle ils ajoutent des quantités croissantes de base. Ils observent deux changements de pente dans la courbe, après addition de 3 et 4 équiv de base. Ils proposent comme mécanisme :



$$ReCl_6^{--} + 3OH^- + 3H_2O \rightarrow Re(OH)_3(H_2O)_3^+ + 6Cl^-,$$
$$Re(OH)_3(H_2O)_3^+ + OH^- \rightarrow ReO_2,\ 2H_2O + 3H_2O.$$

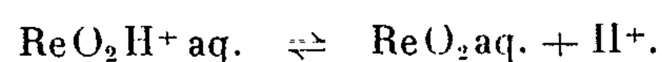
Nous avons repris ces expériences en utilisant des solutions de K_2ReCl_6 allant de 0,5 à 0,01 N. Toutes nos manipulations ont été conduites sous atmosphère d'azote très pur, les solutions utilisées ont été présaturées par de l'azote, les produits de l'hydrolyse étant très oxydables même en présence de traces d'oxygène. L'allure des courbes obtenues est sensiblement différente de celles obtenues par ces auteurs : en effet, l'hydrolyse se produit dès addition d'une fraction très faible de base (0,1 équiv environ), cette hydrolyse se traduit par une forte augmentation de la conductibilité ainsi qu'une diminution du pH (*fig.* 1). La seconde phase de l'hydrolyse se traduit par une diminution de la conductibilité jusqu'à 3 équiv de base. De 3 à 4 équiv, la conductibilité reste sensiblement constante. Au-delà de 4, elle augmente régulièrement.

L'augmentation de la conductibilité et la diminution du pH impliquent la libération d'ions H^+ dans le milieu réactionnel, et ceci dès addition d'une très faible quantité de base. Nous avons pu mettre en évidence la libération des ions H^+ et des ions Cl^-. Il en résulte que la réaction envisagée par C. L. Rulfs et R. J. Meyer a lieu sans intervention directe des ions OH^-, suivant le schéma

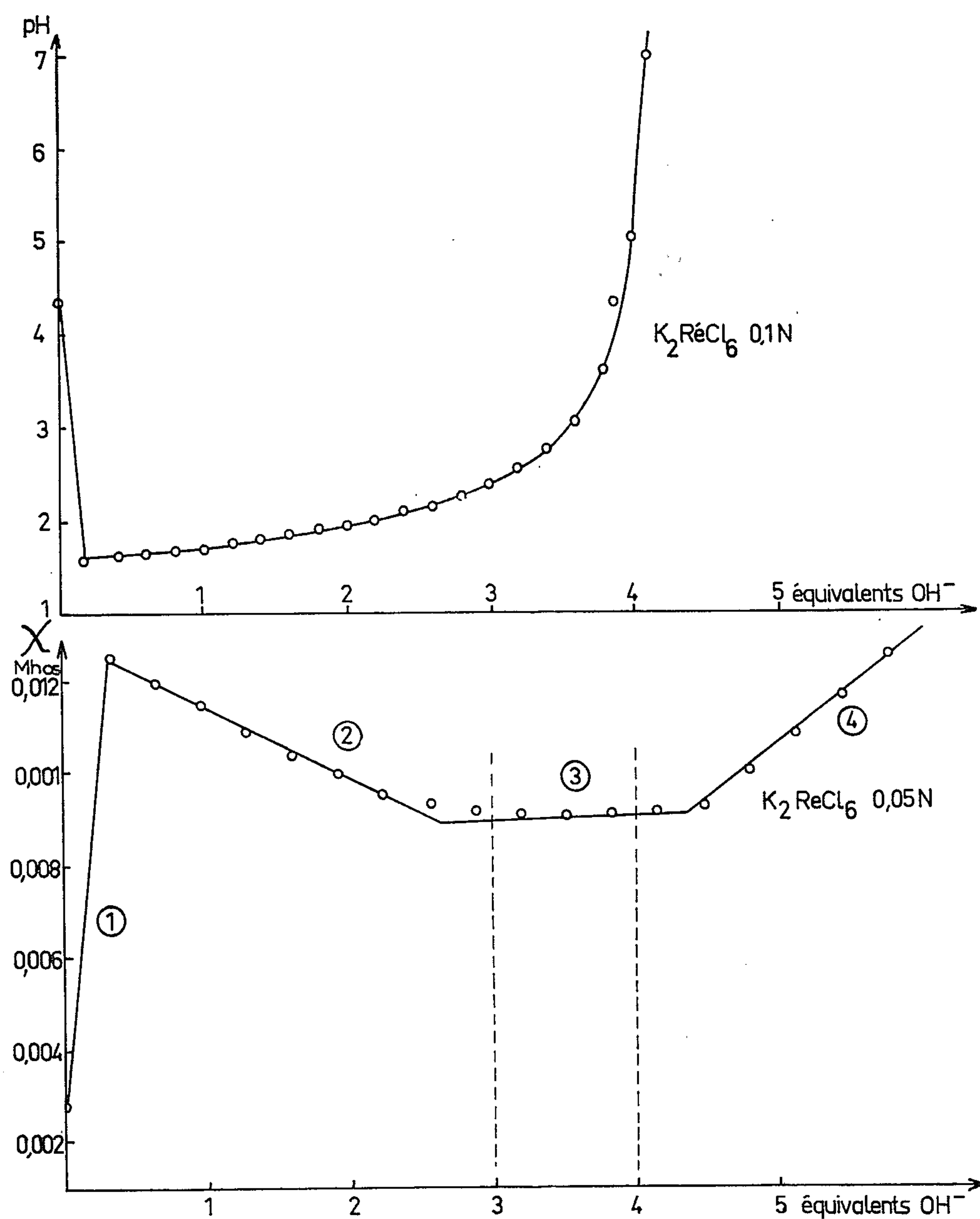


$$ReCl_6^{--} + 2H_2O \rightarrow ReO_2H^+\ aq. + 3H^+ + 6Cl^-.$$

A ce stade de la réaction nous observons déjà l'apparition d'un précipité d'oxyde de rhénium hydraté, mis en évidence par l'analyse. Nous aurions donc l'équilibre



$$ReO_2H^+ aq. \rightleftharpoons ReO_2 aq. + H^+.$$



Cette première phase de l'hydrolyse s'effectue suffisamment lentement pour en étudier la cinétique. La mesure de la conductibilité en fonction du temps conduit à une cinétique d'ordre 2.

Lors de la deuxième phase de l'hydrolyse, la décroissance de la conductibilité est due à la neutralisation des ions H^+ libérés au cours de la première

phase. Et finalement au cours de la troisième phase, il y aurait destruction du complexe ReO_2H^- sans variation notable de la conductibilité.

Ce processus réactionnel permet également d'interpréter le fait que des complexes du type $Re(OH)_3Cl_3^-$ [(1), (2)] ne peuvent se former au cours de l'hydrolyse des rhénihexachlorures. En effet, dans ce cas, nous aurions libération d'ions Cl^- et augmentation de la conductibilité. D'ailleurs, Jezowska, Trzebiatowska et Wajda (6) ont montré que les liaisons Re—Cl dans K_2ReCl_6 étaient purement covalentes : lorsqu'on met en solution K_2ReCl_6 et $NaCl^{36}$ on n'observe pas d'échange isotopique. Ces auteurs aboutissent à la même conclusion.

Dans l'hydrolyse de l'acide rhénihexachlorhydrique par une base, il se forme d'abord le rhénichlorure correspondant, ensuite l'hydrolyse est identique au cas précédent.

Enfin nous avons suivi l'hydrolyse du rhénichlorure de potassium 0,05 N à 60°C et de l'acide correspondant 0,03 N à 70°C en mesurant la conductibilité en fonction du temps. De l'allure de ces courbes nous aboutissons aux mêmes conclusions : formation du complexe $ReO_2H^+aq.$ se traduisant par une augmentation très brutale de la conductibilité, puis précipitation du bioxyde suivant une cinétique d'ordre 1. Cette dernière méthode nous a permis d'obtenir le bioxyde de rhénium hydraté exempt de KCl absorbé, qui par déshydratation, conduit à la forme monoclinique ou orthorhombique suivant les conditions de température. Cette déshydratation représente une nouvelle méthode de préparation du bioxyde monoclinique.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) H. SCHMID, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212, 1933, p. 187-197.
(2) I. et W. NODDACK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 215, 1933, p. 129-184.
(3) S. TRIBALAT, *Rhénium et Technétium*, Gauthier-Villars, 1957.
(4) C. L. RULFS et R. J. MEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4505-4507.
(5) E. K. MAUN et N. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2254-2260.
(6) B. JEZOWSKA, TRZEBIATOWSKA, J. NAWOWSKA et S. WAJDA, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Class III, 5, 1957, p. 1181-1184.

(Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude du système* P_2O_5, Tl_2O, H_2O *à* 25°C. Note (*) de M. **Lucien Le Donche** et Mlle **Anne de la Fouchardière**, présentée par M. Jean Lecomte.

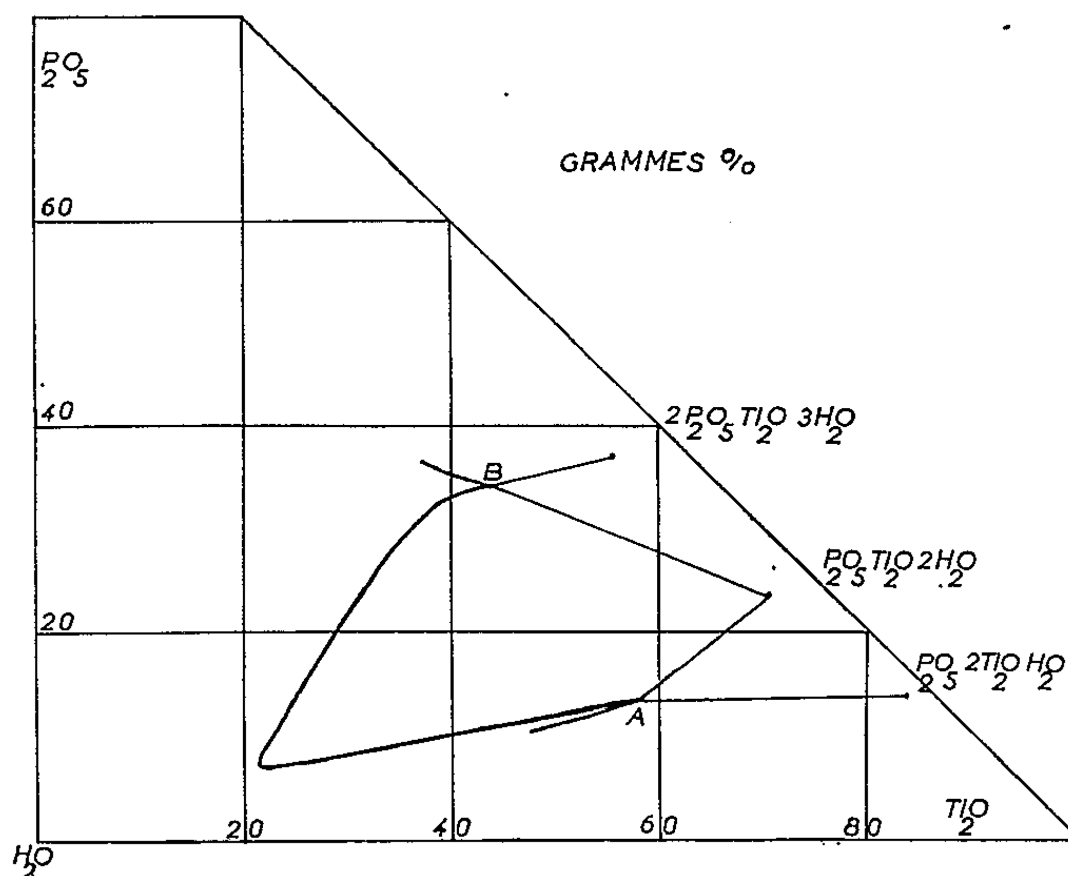
Le diagramme de solubilité a été tracé, précisant les domaines d'existence des trois phases solides : P_2O_5, Tl_2O, $2H_2O$; $2P_2O_5$, Tl_2O, $3H_2O$ et P_2O_5, $2Tl_2O$, H_2O.

Dans une Note précédente, nous signalions les propriétés ferroélectriques du monoarséniate double d'ammonium et de thallium ou *Atlas*, $(NH_4)_4Tl_3(H_2AsO_4)_7$ [(1), (2)]. Des mesures préliminaires nous permettaient d'envisager une propriété analogue dans des précipités de solutions mixtes de phosphate monoammonique et monothallique [(3), (4)]. Il devenait dès lors indispensable, pour préciser la nature de la phase responsable de la ferroélectricité, d'étudier le diagramme quaternaire $(NH_4)_2O$, Tl_2O, P_2O_5, H_2O et de connaître, en premier lieu, les deux diagrammes ternaires P_2O_5, $(NH_4)_2O$, H_2O et P_2O_5, Tl_2O, H_2O.

Si le premier est classique [(5), (6)], aucune étude ne semble avoir été faite pour le second, et nous en avons entrepris le tracé, en nous limitant au domaine d'existence du phosphate monothallique et à ceux des phases adjacentes à la température de 25°C.

P_2O_5 s'utilise sous forme soit d'acide orthophosphorique cristallisé, soit d'acide phosphorique anhydre.

L'oxyde Tl_2O s'introduit sous forme de carbonate de thallium, l'anhydride carbonique étant éliminé grâce au pH acide. Le système à étudier, placé dans un thermostat maintenu à 25°C ± 0,1, est soumis à une agitation mécanique et nous estimons l'équilibre thermodynamique atteint lorsque la masse spécifique de la phase liquide ne varie plus. Les pesées



étant effectuées à 0,1 mg, l'emploi de la pipette de Cornec permet la détermination des masses spécifiques à $1,5.10^{-4}$ près.

L'équilibre étant réalisé, les compositions de la phase solution et de la phase solide, lorsqu'elle est unique, se déterminent par analyse chimique. Nous avons mis en évidence trois phases solides dans la région étudiée; la figure 1 en donne les domaines d'existence respectifs.

1° Le phosphate monothallique PO_4H_2Tl ou (P_2O_5, Tl_2O, $2H_2O$) coexiste avec des solutions comprises entre 13,6 % P_2O_5 et 58,4 % Tl_2O (*fig.* 1, point A), d'une part; 36,4 % P_2O_5 et 44 % Tl_2O (*fig.* 1, point B), d'autre part; ce produit est à solubilité congruente.

2° Le pyrophosphate acide $P_2O_7H_3Tl$ ou $2P_2O_5$, Tl_2O, $3H_2O$ coexiste avec des solutions plus riches en P_2O_5.

3° $PO_4H\,Tl_2$ ou P_2O_5, $2Tl_2O$, H_2O coexiste avec des solutions plus pauvres en P_2O_5.

Les spectres de diffraction X ont été déterminés pour les trois phases solides obtenues dans le diagramme et le tableau suivant donne les distances réticulaires (dÅ ± 0,01 Å)

P_2O_5, $2Tl_2O$, H_2O.		P_2O_5, Tl_2O, $2H_2O$.			$2P_2O_5$, Tl_2O, $3H_2O$.			
4,83	1,81	4,76	2,18	1,45	4,83	2,59	1,71	1,40
3,23	1,69	4,61	2,07	1,44	4,68	2,42	1,68	1,37
3,17	1,58	3,50	2,03	1,42	4,25	2,36	1,65	1,35
2,92	1,55	3,19	1,83	1,39	3,79	2,27	1,64	1,32
2,67	1,52	2,90	1,81	1,37	3,71	2,24	1,59	1,30
2,59	1,47	2,86	1,77	1,31	3,53	2,21	1,56	1,27
2,51	1,45	2,79	1,64	1,29	3,24	2,04	1,54	1,25
2,43	1,35	2,55	1,61	1,26	3,03	1,99	1,52	1,21
1,97	1,30	2,41	1,57	1,23	2,94	1,90	1,49	1,19
1,90	1,28	2,34	1,53	1,22	2,89	1,85	1,46	1,15
1,85	–	2,25	1,51	1,21	2,69	1,82	1,45	1,13
1,83	–	2,22	1,48	–	2,64	1,78	1,43	–

La détermination de ce diagramme ternaire nous a permis d'entreprendre l'étude du diagramme quaternaire $(NH_4)_2O—Tl_2O—P_2O_5—H_2O$, travail qui fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) L. Le Donche et S. Le Montagner, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4406.
(2) G. Grosvald, P. Hagenmuller et J. Le Bot, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1655.
(3) S. Le Montagner, J. Le Bot et M. Pasquet, *Arch. Sc., Genève*, 10, 1957, p. 18.
(4) J.-C. Petit, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1956.
(5) J. D'Ans et O. Shreiner, *Z. Physik. Chem.*, 75, 1911, p. 95.
(6) Parker, *J. Phys. Chem.*, 18, 1914, p. 653.

(*Laboratoire de Ferroélectricité, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Volume spécifique du tellure solide de* 298 *à* 729°K. *Variation de volume à la fusion.* Note (*) de MM. **Étienne Bonnier**, **Pierre Hicter** et Mme **Suzanne Aléonard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont déterminé par diffractométrie le volume spécifique du tellure de 298 à 729°K et déduit, en utilisant les données les plus récentes de sa densité à l'état liquide, la valeur $\Delta V/V = 4,9\ \%$.

L. D. Lucas et G. Urbain (1) ont étudié la densité du tellure à l'état liquide et classé celui-ci dans le groupe des semi-métaux, avec le gallium, le silicium, le germanium, l'antimoine et le bismuth. Ces six éléments présentent tous une entropie de fusion ΔS_F élevée, en accord avec les critères donnés par P. Desré (4), et une variation relative de résistance électrique à la fusion $\Delta r/r$ négative. Mais, si les cinq derniers sont caractérisés par une variation relative de volume à la fusion $\Delta V/V$ négative, il n'en va pas de même pour le tellure. Toutefois, un doute pouvait subsister en raison des désaccords régnant entre les données expérimentales connues. Ainsi Klemm (2) indique pour $\Delta V/V$: $+ 2\ \%$ et D. L. Ball (3) : $+ 5,4 \pm 0,2\ \%$.

Nous avons repris cette détermination en utilisant d'une part les données de L. D. Lucas et G. Urbain sur le volume spécifique du tellure à l'état liquide et en procédant d'autre part à une nouvelle mesure du volume spécifique à l'état solide au voisinage du point de fusion, exempte des difficultés inhérentes aux méthodes picnométriques employées par les précédents auteurs, mais conduisant à une valeur théorique de cette grandeur : nous avons choisi de déterminer la variation des paramètres du réseau hexagonal du tellure par diffractométrie aux rayons X à différentes températures.

M. Straumanis (5) a étudié cette variation entre 293 et 341,5°K, et constaté un coefficient de dilatation de $27,51.10^{-6}$ perpendiculairement à l'axe c et de $-1,70.10^{-6}$ parallèlement à cet axe.

Nous avons utilisé la radiation de Cu_{α} dans une chambre Unicam S 150 modifiée par J. Laugier (6). Le tellure étudié titre 99,9 g Te %, l'ensemble des impuretés principales Se, Cu, Pb et Si n'atteint pas 0,08 %.

Les capillaires de silice renfermant la poudre de tellure ont été scellés sous vide après introduction d'un getter, en l'occurrence du magnésium.

Nous avons effectué 17 déterminations de 298 à 701°K; au-delà de cette température les clichés deviennent inexploitables en raison de l'évanescence des raies, par suite de l'accroissement de l'agitation thermique.

Nous avons fait deux types d'essais :

— d'une part, des mesures à diverses températures en utilisant pour chacune d'elles un capillaire différent;

— d'autre part, des séries de mesures à températures croissantes et décroissantes avec le même capillaire.

TABLEAU I.

T (°K).	a (Å).	c (Å).	V (cm³.g⁻¹).
298	4,4543	5,9261	0,1602
383	4,4670	5,9217	0,1610
459	4,4780	5,9212	$0,1617_7$
526	4,4880	5,9235	$0,1625_6$
544	4,4900	5,9211	$0,1626_4$
568	4,4932	5,9211	0,1629
568	4,4932	5,9203	$0,1628_6$
579	4,4932	5,9203	$0,1628_5$
602	4,4967	5,9211	0,1631
610	4,5001	5,9181	0,1633
610	4,4974	5,9215	0,1632
629	4,5008	5,9211	$0,1634_2$
651	4,5053	5,9203	$0,1637_3$
667	4,5072	5,9203	$0,1638_7$
671	4,5072	5,9203	$0,1638_7$
693	4,5124	5,9203	$0,1642_5$
701	4,5131	5,9193	$0,1642_7$

Les résultats des deux types d'essais sont concordants, montrant ainsi que le produit ne s'est pas altéré au cours du chauffage. Ceux-ci sont reportés dans le tableau et sur les figures 1, 2 et 3. Ils mettent en évidence :

— l'absence de transformations allotropiques dans tout le domaine de température, ce qui confirme les observations de L. G. Dowdell et J. Orndoff (7);

— une forte augmentation du paramètre a, avec un coefficient de dilatation pratiquement constant et égal à $31,9.10^{-6}$, en assez bon accord avec les données de Straumanis;

— une faible diminution du paramètre c, entre 298 et 373°K, avec un coefficient de dilatation d'environ $-8,3.10^{-6}$, le paramètre restant ensuite sensiblement constant jusqu'aux environs de la température de fusion;

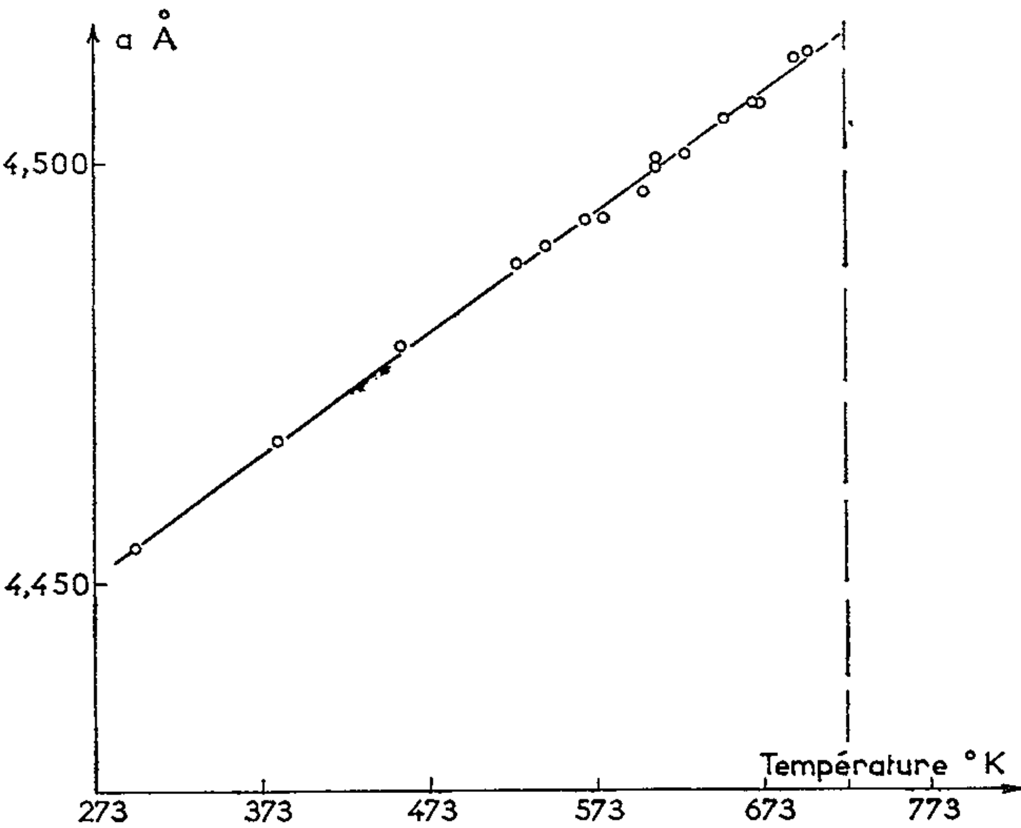


Fig. 1. — Variation de a.

— une variation pratiquement linéaire du volume spécifique. Les 17 points expérimentaux se répartissent sur une droite moyenne dont l'équation déterminée par la méthode des moindres carrés est

$$V_{\langle Te \rangle} = 0,1601_5 + 10,03.10^{-6}\,[T^{\circ K} - 298],$$

d'où

$$V_{\langle Te \rangle}^{724} = 0,1644_2.$$

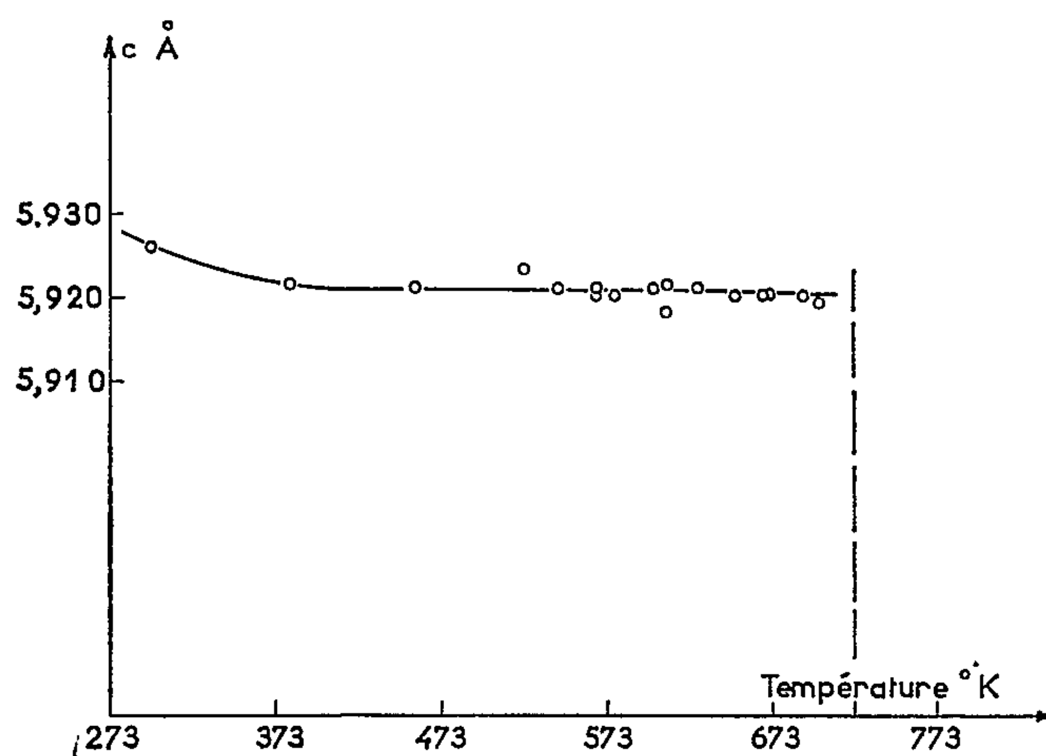


Fig. 2. — Variation de *c*.

Si l'on admet pour la distribution des points expérimentaux autour de la droite une loi normale de Gauss, l'écart quadratique moyen est

$$\sigma_V = 7,1.10^{-5}.$$

D'après L. D. Lucas et G. Urbain, pour le tellure liquide :

$$V_{(Te)} = 0,1725 + 16,5.10^{-6}\,(T^{\circ K} - 724)$$

et

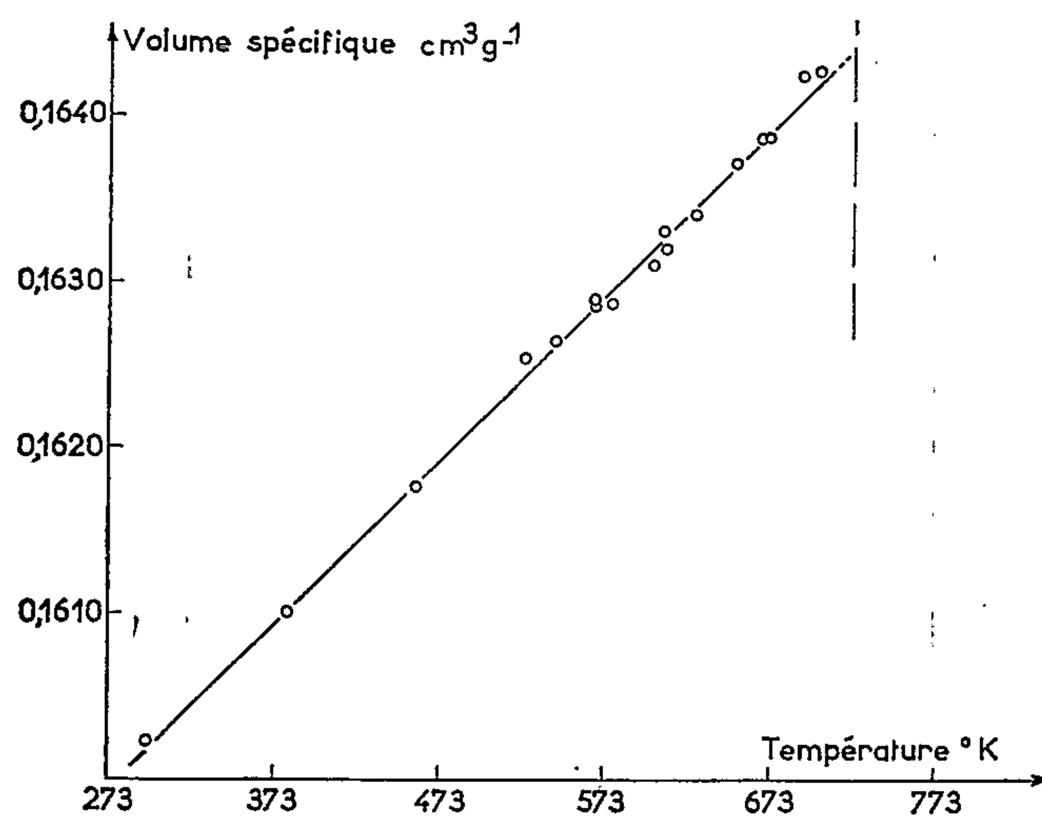


Fig. 3. — Variation du volume spécifique.

$$V_{\mathrm{Te},}^{724} = 0,1725, \quad \text{avec} \quad \sigma_V = 6.10^{-5}$$

Ce qui nous conduit à admettre

$$\Delta V = 0,0081 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta V}{V} = +4,9\%.$$

Ainsi se trouve confirmé le signe positif de la variation relative de volume à la fusion du tellure qu'on était cependant tenté de mettre en doute et précisée, outre la valeur de celle-ci, celle de son volume spécifique théorique dans l'état solide.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) L. D. LUCAS et G. URBAIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3406.
(2) KLEMM, *All. Monatsh. Chem.*, 83, 1962, p. 629.
(3) D. L. BALL, *J. Chem. and Engin. Data*, 8, n° 1, 1963, p. 61.
(4) P. DESRÉ, *Thèse*, Grenoble, 1962.
(5) M. STRAUMANIS, *Z. Krist.*, 102, 1940, p. 432.
(6) J. LAUGIER, Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Note C. E. A. (à paraître).
(7) L. G. DOWDELL et J. ORNDOFF, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 55, 1945, p. 165.

(*École Nationale supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étalonnage d'un microcalorimètre type E. Calvet en vue de son utilisation en analyse thermique différentielle quantitative par emploi des chaleurs de changement d'état.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bros**, **Edouard Calvet** et **Claude Prunier**, présentée par M. Georges Champetier.

Durant ces dernières années, de nombreux travaux nous ont montré que les calorimètres type E. Calvet pouvaient être employés avec succès en analyse thermique différentielle quantitative.

Si, à température fixe, l'étalonnage d'un microcalorimètre est relativement facile, il n'en est plus de même lorsque la température évolue au cours du temps. L'étude des chaleurs de fusion nous a permis d'établir une nouvelle méthode d'étalonnage.

Les microcalorimètres type E. Calvet sont, en réalité, des fluxmètres thermiques différentiels de grande sensibilité qui mesurent à chaque instant le flux total de chaleur Φ sortant de la cellule-laboratoire. Un galvanomètre, placé dans le circuit de la pile thermoélectrique détectrice, donne des déviations Δ proportionnelles à E, force électromotrice de la pile, elle-même proportionnelle à Φ.

L'étalonnage de ces appareils, en régime permanent, consiste à produire un flux de chaleur constant et connu Φ et à mesurer la valeur correspondante de Δ. Ce flux de chaleur Φ est habituellement produit par effet Joule dans une résistance logée dans la cellule-laboratoire ou au moyen d'un corps radioactif. L'équation de A. Tian :

$$W = \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt} \quad (^1)$$

devient alors

$$(a) \qquad W = \frac{p}{g}\Delta;$$

W étant la puissance dégagée — ou, si l'expérience dure un temps t, nous aurons

$$(b) \qquad Q = \frac{p}{g}A;$$

A étant l'aire enregistrée correspondant à la chaleur dégagée Q. Donc, l'étalonnage d'un microcalorimètre — ou mesure de p/g — revient à mesurer W et Δ ou Q et A.

Nos différentes méthodes d'étalonnage présentent certains défauts tels que :

— Danger d'utilisation des corps radioactifs à plus de 800°C;

— Drainage important de la chaleur par les fils de sortie de la résistance.

Ces défauts disparaissent si le flux thermique est créé par un changement d'état, tel que la fusion.

Pour des raisons matérielles, nous avons scindé notre travail en deux parties, dépendant du type de microcalorimètre utilisé :

— de 0 à 250°C, emploi d'un microcalorimètre dit basse température;

— de 250 à 1000°C, emploi d'un microcalorimètre haute température.

Mais le principe de la méthode reste toujours le même.

Mode opératoire. — Pour transformer un microcalorimètre basse température en un appareil utilisable en analyse thermique différentielle quantitative, il suffira de lui adjoindre une programmation linéaire (²).

Pour ce travail, la sensibilité de notre appareil est de l'ordre de $9,30.10^{-6}$ cal/s et par millimètre de déviation du spot galvanométrique à 1 m.

Le contrôle permanent de la variation de la température du calorimètre se fait au moyen d'un voltmètre enregistreur et de deux thermocouples chromel-constantan placés dans les deux cellules montées en différentiel — ceci pour avoir des fuites thermiques identiques. Pour chacune de ces deux cellules, nous constatons que la loi de variation de T en fonction du temps est linéaire. La vitesse de chauffe V_{ch} est de l'ordre de 2°C/h.

Avec un appareil de cette sensibilité et certaines précautions, telles que montages identiques dans les deux éléments en différentiel, contacts thermiques aussi bons que possible au niveau des thermocouples (cellules en acier Inox), nous n'avons constaté aucune dérive lors des variations de température.

Les figures suivantes représentent les thermogrammes correspondant à l'échauffement d'une masse *m* de métal dans un intervalle de température qui comprend le point de fusion T_F.

Ces courbes se décomposent ainsi (*fig.* 1) : AB, zéro expérimental; B, la cellule a atteint T_F; BC, fusion; C, fin de la fusion; CD, retour au zéro expérimental DE.

La surface du triangle BCD correspond au déséquilibre thermique créé par la fusion. Le phénomène étant endothermique, un flux de chaleur Φ ira de l'enceinte externe E_e vers l'enceinte interne E_i. Une démonstration mathématique nous amène à décomposer ce thermogramme en deux parties BC et CD bien distinctes :

a. BC est une droite de pente P. On constate qu'il y a proportionnalité entre P et la vitesse de chauffe V_{ch} (*fig.* 2).

b. CD est une exponentielle. La température de la cellule-laboratoire tend exponentiellement vers la température du bloc.

Toujours aussi rigoureusement nous pouvons démontrer que la surface du thermogramme correspond à la chaleur de fusion du corps; contrairement aux autres méthodes calorimétriques, les chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide n'interviennent pratiquement pas puisque, pendant toute l'expérience, la température de la cellule reste constamment égale à T_F; d'après (*b*) nous aurons $(p/g)\,A = Q$; ici $Q = -\Delta H_F$.

Cette démonstration, ainsi que les détails expérimentaux de cette méthode, feront l'objet d'une prochaine publication.

Pour nos premières expériences, nous avons utilisé du gallium de très grande pureté qui nous a été fourni par M. Pierre de la Bretèque, de la Société française pour l'Industrie de l'Aluminium. Évidemment, chacun des métaux employés nécessite une enveloppe et une atmosphère appropriées.

Après avoir étalonné notre microcalorimètre par les méthodes électriques habituelles, nous avons pu calculer la chaleur de fusion du gallium.

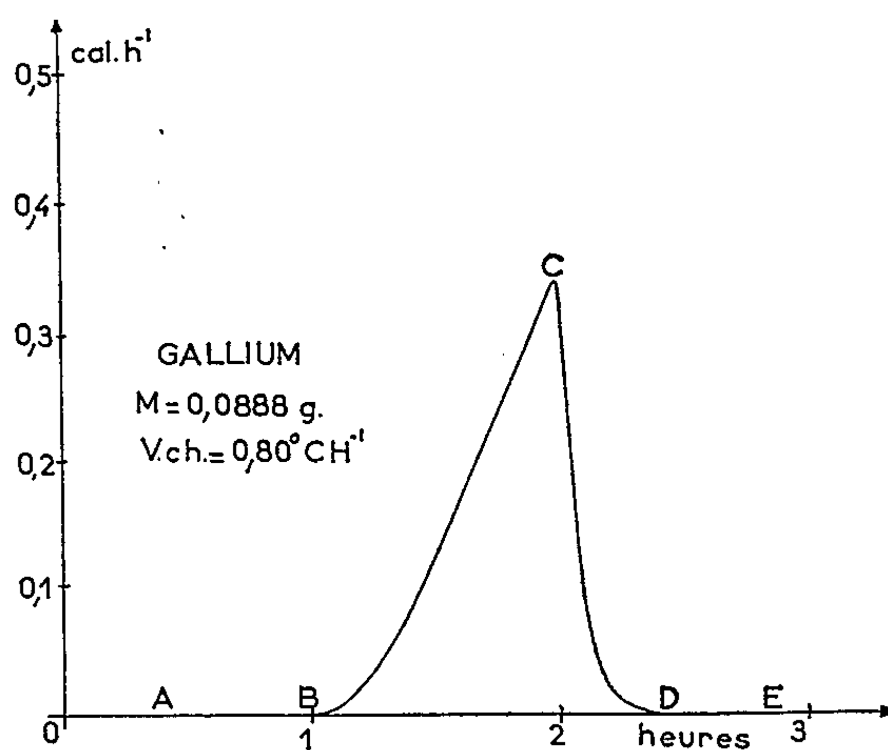


Fig. 1.

Notre valeur — 19,20 cal/g — et celles de la littérature — 19,11 ([3]), 19,16 ([4]) et 19,14 ([5]) — concordent à 1 % près.

De la même manière, nous avons étudié la fusion du potassium et de l'indium. Ici encore, les résultats trouvés sont en accord avec ceux relevés dans les tables.

Supposons maintenant que plusieurs métaux soient réunis dans une même cellule, nous aurions, pour chacun d'eux : $p/g = \Delta H_F/S$ (S, aire

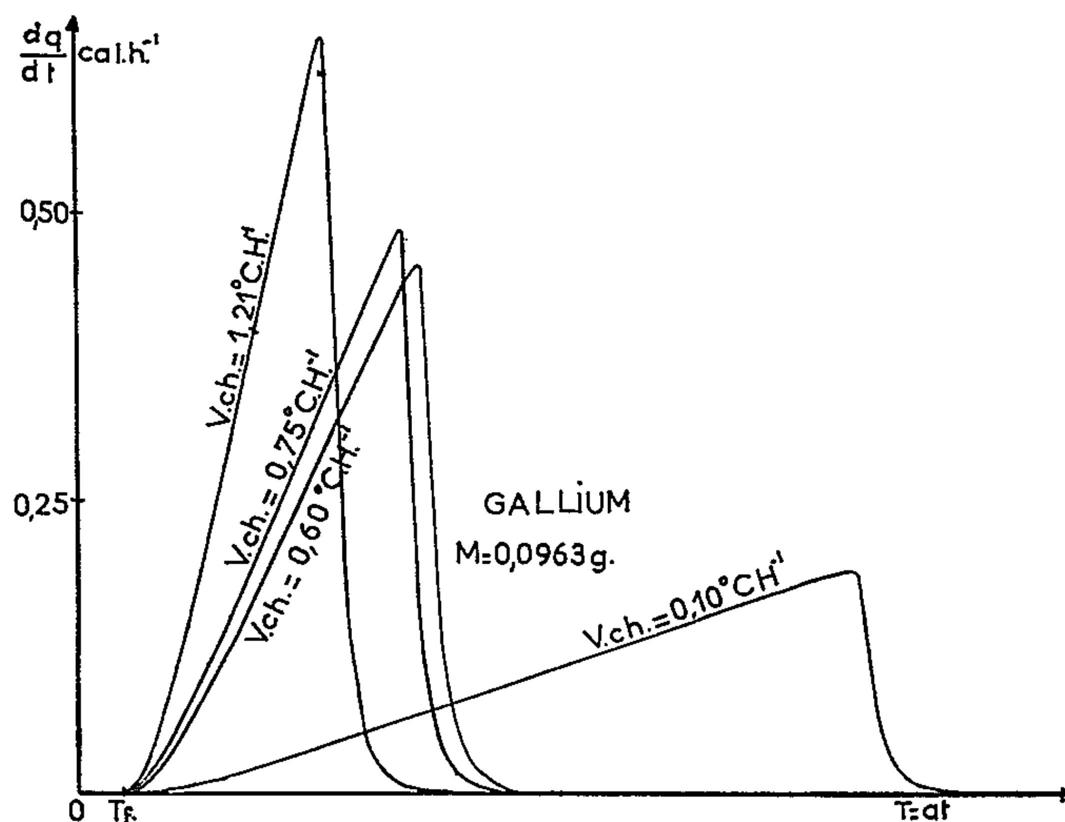


Fig. 2.

correspondant à la fusion de 1 g de métal) c'est-à-dire, une série d'étalonnages à des températures rigoureusement fixes.

Pratiquement, pour l'analyse thermique différentielle quantitative, nous avons réalisé la cellule suivante (*fig.* 3) : dans un métal très bon conducteur, nous avons fait percer six alvéoles; chacun d'eux peut recevoir un petit tube scellé contenant une masse m, rigoureusement déterminée, de métal. Entre 0 et 250°C, gallium, rubidium, potassium, sodium, indium, étain peuvent être employés.

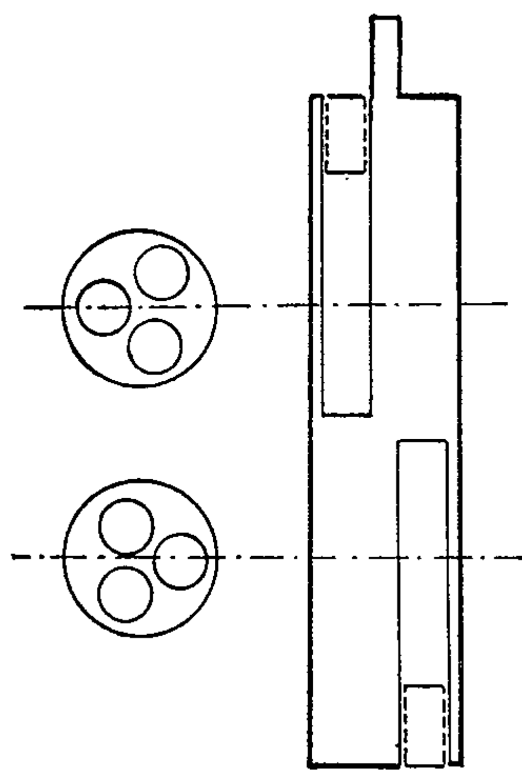


Fig. 3.

Cet ensemble d'étalonnages, d'un emploi facile, ne nécessite aucun appareil de mesure électrique de précision, ne présente pas de fuite vers le haut et ne doit pas varier dans le temps.

Nous pensons étendre maintenant ce travail à l'intervalle 250-1000°C en suivant exactement le même principe.

De tout ceci, nous pouvons conclure qu'étant donnée la précision avec laquelle nous connaissons les chaleurs de fusion, un étalonnage de ce type — toujours très facile — est aussi précis, si ce n'est davantage, que ceux utilisés jusqu'à ce jour.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956; Dunod, Paris, 1958; Pergamon Press, 1963.

(2) Nous avons utilisé un programmateur linéaire dont la réalisation est due à notre collègue Maurice Coten. La description de cet appareil fera prochainement l'objet d'une publication de son auteur.

(3) Berthelot, *Comptes rendus*, 86, 1878, p. 786.

(4) G. B. Adams, H. L. Johnston et E. C. Kerr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952 p. 4784.

(5) W. A. Roth, I. Meyer et H. Zeumer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 214, 1933, p. 309; 216, 1934, p. 303.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, 26, rue du 141e R. I. A., ex-rue de Turenne, Marseille, 3e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation de la variation de la viscosité dans les solutions aqueuses sursaturées de saccharose.* Note (*) de MM. **Nicolas Tikhomiroff** et **Georges Pidoux**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons exposé dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)] les différents phénomènes que nous avions observés au cours de la période de précristallisation dans les solutions aqueuses sursaturées de saccharose.

La loi d'Einstein relative aux suspensions colloïdales, légèrement modifiée, explique la variation de la viscosité et la relie au processus de la nucléation.

A. Structure des solutions de saccharose. — *a. Solution saturée.* — Les anomalies de viscosité des solutions de sucre sont telles que la solvatation ne suffit pas à les expliquer; il faut admettre que les molécules sont associées en « essaims » (4). Le degré d'association varie avec la concentration et la température. Ces essaims sont hydratés, car un changement de solvant se traduit par un changement dans la viscosité intrinsèque. Par exemple, avec la diméthylformamide à la place d'eau, la viscosité intrinsèque augmente.

Les solutions de saccharose peuvent être considérées comme des suspensions colloïdales d'essaims de saccharose hydraté. On peut appliquer à de telles solutions les lois des suspensions colloïdales et particulièrement la loi d'Einstein :

$$\eta_s = \eta_e(1 + k\varphi), \quad (1)$$

avec η_s, viscosité de la solution; η_e, viscosité du solvant; k, coefficient de proportionnalité; φ, volume moléculaire du saccharose dissous.

On calcule la valeur de k à chaque concentration. Sa variation en fonction de la concentration est exponentielle et suit l'allure de la variation de la viscosité en fonction de la concentration.

On constate également une variation exponentielle du nombre des molécules de saccharose composant des sphères de rayon égal à des multiples du rayon moléculaire.

On peut inférer que la croissance des « essaims » avec la concentration est elle-même exponentielle.

b. Solution sursaturée. — Dans une solution sursaturée on doit considérer trois fractions :

1. le solvant libre;
2. le saccharose associé formant la solution saturée;
3. le saccharose en excédent.

B. Hypothèse relative a la précristallisation. — La structure des essaims d'une solution sursaturée est modifiée par la présence de molécules excédentaires de saccharose, provoquant un état de contrainte.

Les molécules en excédent tendent à s'agglomérer aux essaims existants, selon le hasard des rencontres.

L'essaim normal, dans lequel s'insinue une molécule étrangère, réagit en expulsant une ou plusieurs molécules d'eau pour essayer de retrouver un état d'équilibre (*cf.* chromatographie radiale).

Il y a augmentation de la cohésion moléculaire de certains essaims. Nous appellerons ces essaims privilégiés des « protonucléi ».

Ces protonuclei plus fortement condensés que les essaims hydratés normaux, possèdent une force d'attraction accrue et peuvent capter des molécules de saccharose. Le diamètre des protonucléi croît au fur et à mesure du captage des molécules de saccharose. En conséquence, on observe un accroissement de la viscosité des solutions sursaturées pendant la précristallisation [3]; il y a retour d'eau dans le solvant libre [*cf.* chromatographie radiale [1]].

Dans le début du captage des molécules, l'effet de l'accroissement du diamètre est plus important que celui de la restitution des molécules d'eau, et l'on observe un accroissement de la viscosité. Après un certain temps, on arrive à un équilibre entre la fixation de molécules de sucre et l'expulsion de molécules d'eau, car la fixation des molécules de saccharose produit un accroissement relatif du volume d'autant plus faible que le nombre de molécules fixées est plus important.

Lorsque le nombre sera suffisant, la déhydratation du protonucléus sera totale et l'on aura ainsi formé un « nucléus » à partir duquel la cristallisation va se produire aux dépens du sucre en excédent, accompagné d'une diminution de viscosité de la solution.

C. Expression mathématique de l'hypothèse. — Reprenons la relation

$$\eta_s = \eta_e(1 + k\varphi), \qquad \text{où} \quad \varphi = \varphi_s - \varphi_e,$$

avec φ_s, volume du sucre dissous seul et φ_e, volume de l'eau associée, d'où

$$\eta_s = \eta_e[1 + k(\varphi_s + \varphi_e)]. \tag{2}$$

Appelons x la fraction de protonucléi par rapport au total des essaims. Les volumes respectifs des constituants d'une solution sursaturée étant

$$\varphi_s,\ \varphi_e \text{ et } \varphi^* = x(\varphi_s - \varphi_e),$$

on peut écrire

$$\eta_s = \eta_e \{1 - k[(1 - x)(\varphi_s - \varphi_e) + \varphi^*]\}. \tag{3}$$

Écrivons l'équation de viscosité aux temps o et t.

Au temps $t = o$:

$$\eta_0 = \eta_e \{1 + k[(1 - x)(\varphi_s + \varphi_e) + \varphi^*_0]\}, \tag{3'}$$

au temps t la viscosité est devenue $\eta_t > \eta_0$:

$$\eta_t = \eta_e \{1 + k[(1 - x)(\varphi'_s + \varphi_e) + \varphi^*_t]\}. \tag{3''}$$

La fixation de molécules de saccharose sur les protonucléi produit un accroissement de volume $\Delta\varphi^* = \varphi_t^* - \varphi_0^*$ supérieur à la somme des volumes des molécules captées, représentées dans les équations par la quantité $(\varphi_s - \varphi'_s)$. La variation relative de volume due à la migration des molécules d'eau étant très petite, nous l'avons négligée.

On peut appliquer une équation, dérivée de celle d'Einstein :

$$(4) \qquad \eta_t = \eta_0(1 + k' \Delta\varphi^*),$$

où η_t, viscosité de la solution mesurée au temps t; η_0, viscosité de la solution au temps origine; $\Delta\varphi^*$, variation de volume des protonuclei; k' coefficient de proportionnalité.

Dans cette équation on remplace la viscosité de l'eau par celle de la solution sursaturée au temps origine, cette solution étant considérée comme solvant. Tout se passe comme si l'on avait un solvant contenant des micelles de volume variable. Les micelles sont les protonucléi, seules responsables de la variation de la viscosité que l'on observe au cours de l'évolution des solutions.

D. Détermination de l'accroissement en molécules des protonucléi. — En utilisant la chromatographie sur papier et les mesures des viscosités, on détermine l'accroissement moyen de volume des protonucléi pendant la période de précristallisation, ainsi que le nombre moyen de molécules de saccharose entrant dans la composition des protonucléi à l'origine et à la fin de la période de précristallisation.

La chromatographie sur papier permet de calculer, à l'origine, la quantité M_0 de sucre sous forme de protonucléi et leur volume total φ_0^*. Elle permet également de connaître, à la fin de la période de précristallisation, la quantité finale M_f des nucléi. Connaissant la masse volumique du saccharose, on calcule le volume correcpondant φ_f^*.

D'autre part, en appliquant l'équation (4) on détermine un rapport $\Delta\varphi_t^*/\Delta\varphi_1^*$ entre l'augmentation du volume des protonucléi à la fin de la période de précristallisation et au temps t_1 très près du temps origine. On connaît ainsi les valeurs des rapports M_f/M_0, φ_f^*/φ_0^* et $\Delta\varphi_f^*/\Delta\varphi_1^*$.

Dans nos expériences, nous avons trouvé, pour une solution à la sursaturation 1,43 à 30°C que

$$\frac{M_f}{M_0} = 4,3; \qquad \frac{\varphi_f^*}{\varphi_0^*} = 4,9 \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta\varphi_f^*}{\Delta\varphi_1^*} = 4.$$

Nous avons calculé, à partir du diamètre d'une molécule de saccharose les volumes des sphères ayant pour diamètres des multiples du diamètre moléculaire et le nombre de molécules formant ces sphères.

En utilisant ces données, nous trouvons que, pour satisfaire statistiquement aux rapports mentionnés plus haut, il faut qu'il y ait, à l'origine,

des protonucléi formés d'environ 34 mol, donnant un nucléus final renfermant environ 147 mol. (Ces nombres sont donnés avec une approximation de 30 %.)

E. CONCLUSION. — Les phénomènes qui prennent naissance pendant la période de précristallisation, sont les suivants :

1. Captage aléatoire par les essaims d'une ou plusieurs molécules de saccharose en excédent (formation des protonucléi).

2. Grossissement des protonucléi.

3. Restitution du solvant associé au solvant libre.

4. Grossissement des nucléi, à partir desquels se construira l'édifice cristallin.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) N. TIKHOMIROFF, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1944.

(2) N. TIKHOMIROFF, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1346.

(3) N. TIKHOMIROFF, G. PIDOUX et R. FILIPPI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 9671.

(4) E. CALVET, P. BOIVINET, H. THIBON et A. MAILLARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 402.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, C. N. R. S., 26, rue du 141e R. I. A., ex. rue de Turenne, Marseille, 3e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par infrarouge de l'interaction des colorants sensibilisateurs et des halogénures d'argent.* Note (*) de Mlle **Simone Boyer**, présentée par M. Georges Champetier.

L'adsorption de colorants sensibilisateurs sur les halogénures d'argent provoque un déplacement bathochrome du maximum d'absorption, par rapport au maximum observé en solution ([1]). D'autre part, une partie des colorants adsorbés est irréversiblement liée au bromure d'argent; celle-ci a été en conséquence considérée comme chimiquement adsorbée ([2]). Une étude des liaisons pouvant exister entre les colorants sensibilisateurs et les halogénures d'argent a été entreprise par spectroscopie infrarouge.

La plupart des mesures ont été faites au Laboratoire de Physique moléculaire et cristalline de Montpellier qui possède un appareil infrarouge particulièrement dispersif ([3]).

Les premiers essais ont été effectués avec du chlorure de diéthyl-1.1' cyanine déposé sur des lames de chlorure de sodium ou de chlorure d'argent dans un domaine de longueurs d'onde allant de 12 à 17 μ. Malgré l'épaisseur de la couche déposée (environ 5 000 couches monomoléculaires), l'influence du support a pu nettement être mise en évidence sur plusieurs bandes d'absorption (tableau I), les mesures étant effectuées à ± 0,005 μ près.

Tableau I.

	Colorant déposé	
	sur ClNa. (μ).	sur ClAg. (μ).
B_1	13,67	13,635
B_2	12,985	12,910
B_3	12,080	12,145

Ces résultats ont été confirmés par Kwong-Cheong ([4]) qui attribue ce déplacement à une action orientante du support qui serait transmise à un nombre important de couches.

Afin de préciser si le déplacement observé est bien dû au phénomène d'adsorption, ces expériences ont été répétées sur du colorant adsorbé en couche monomoléculaire sur du bromure d'argent. Les échantillons ont été obtenus en pastillant des microcristaux de bromure d'argent ayant adsorbé une couche monomoléculaire de colorant. Trois bandes d'absorption (B_1, B_4 et B_5) ont été plus particulièrement étudiées.

Pour éliminer l'effet éventuel de la pression exercée pendant le pastillage sur la position des bandes d'absorption, nous avons comparé les pastilles précédemment obtenues avec des pastilles préparées à partir d'un mélange de colorant et de bromure d'argent et d'un mélange de colorant et de bromure de potassium.

Les résultats sont groupés dans le tableau II.

TABLEAU II.

	Colorant		
	dans BrK (μ).	dans BrAg (μ).	adsorbé sur BrAg (μ).
B_1	13,665	13,655	13,62
B_4	7,82	7,82	7,79
B_5	Doublet	Doublet	Bande unique

Les mesures étant faites à 0,005 μ, on peut considérer que la position de la bande B_1 est la même lorsque le colorant est pastillé soit avec du bromure de potassium soit avec du bromure d'argent. Les déplacements hypsochromes de 0,04 et 0,03 μ constatés respectivement pour les bandes B_1 et B_4 lorsque le colorant est adsorbé sont très largement supérieurs aux erreurs d'expérience.

La bande B_5 se trouvant au voisinage de la bande d'absorption de l'eau située à 7,464 μ, la détermination exacte des maximums est très difficile à évaluer avec la même précision que les autres bandes. Cette bande B_5 qui est un doublet dans le cas du mélange du colorant avec le bromure de potassium ou le bromure d'argent, se transforme en bande unique lorsque le colorant est à l'état adsorbé. Le déplacement est net et dans le même sens que les précédents bien qu'il soit difficile à évaluer à cause de la largeur de la bande. L'intensité de cette bande B_5 par rapport aux bandes voisines, et en particulier la bande B_4 est beaucoup plus grande dans le cas du colorant adsorbé que dans le cas des mélanges.

En rapprochant les résultats obtenus à partir de colorant déposé sur lames ou à partir des pastilles on constate que le déplacement hypsochrome de la bande B_1 est du même ordre lorsque le colorant est adsorbé sous forme de dépôt sur une lame de chlorure d'argent ou adsorbé en couche monomoléculaire sur du bromure d'argent.

D'autre part, des enregistrements effectués avec l'iodure de diéthyl-3.3' thiacarbocyanine ont montré qu'une bande d'absorption supplémentaire apparaît dans le spectre du colorant adsorbé. Cette bande est située aux environs de 7,5 μ.

Les résultats montrent que l'adsorption modifie ou fait apparaître, certaines vibrations dans la molécule de colorant, mettant ainsi en évidence une interaction chimique entre les colorants sensibilisateurs et les halogénures d'argent sur lesquels ils sont adsorbés. La nature de cette interaction est toutefois impossible à préciser pour l'instant : les bandes étudiées n'étant pas encore attribuées de façon certaine à une vibration déterminée.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) S. BOYER, *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 381.
(2) S. BOYER et J. CAPPELAERE, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1123

(3) Mlle Vergnoux ainsi que M. Deloupy, nous ont aider pour la réalisation de ce travail.

(4) R. KWONG-CHEON, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences, Montpellier, octobre 1962.

(*Laboratoire de Recherches physicochimiques de la Société Kodak-Pathé*, 30, *rue des Vignerons, Vincennes, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption par les tamis moléculaires d'hydrocarbures et d'alcools aliphatiques en solution.* Note (*) de MM. **André Laurent** et **Lucien Bonnetain**, transmise par M. Marcel Prettre.

Le volume adsorbé de différents alcools et hydrocarbures aliphatiques normaux sur une zéolite artificielle est constant pour les molécules de longueurs inférieures ou égales à celle du pentane, puis décroît lorsque la longueur de celles-ci augmente. Cette décroissance est attribuée à des empêchements stériques.

Depuis que les propriétés adsorbantes particulières de certains cristaux naturels ou artificiels du type zéolite appelés « tamis moléculaires » sont connues, l'adsorption sur ces corps a fait l'objet de nombreuses recherches en phase gazeuse. Par contre, un nombre restreint de travaux a été effectué en phase liquide [(1) à (4)]. La présente Note est relative à l'adsorption en phase liquide sur une zéolite artificielle (type 5 A) fabriquée par la Compagnie Linde en granulés cylindriques de diamètre 1,6 mm.

La texture poreuse de cette zéolite — analogue à celle de la chabazite — comporte des cavités sphériques de 11,4 Å de diamètre qui communiquent entre elles par des ouvertures circulaires de 4,2 Å (5). Dans ces pores peuvent pénétrer les molécules ayant jusqu'à 5 Å de diamètre effectif, ce qui correspond sensiblement aux diamètres des hydrocarbures normaux.

Les tamis moléculaires utilisés dans toutes nos expériences ont été préalablement portés à 400°C sous courant d'azote sec pour dégazer les substances (essentiellement l'eau) adsorbées au contact de l'atmosphère. La reproductibilité des dégazages a été contrôlée par adsorption d'azote à — 195°C, la quantité adsorbée étant de 140 ± 1 cm^3 NTP par gramme.

Nous avons étudié l'adsorption d'alcools et d'hydrocarbures aliphatiques normaux (4,9 Å de diamètre effectif maximal) en solution dans le toluène (6,3 Å de diamètre) et le tétrachlorure de carbone (environ 7 Å de diamètre). Pour la détermination expérimentale des isothermes complètes d'adsorption, nous avons fait appel à deux techniques. Aux faibles concentrations d'alcools ou d'hydrocarbures (titre molaire de 10^{-5} à 10^{-1}), les quantité adsorbées sont déduites des variations des concentrations de la solution mesurées par chromatographie gazeuse. Aux fortes concentrations (titre molaire de 10^{-2} à 1), les quantités adsorbées sont évaluées à partir des variations de poids apparent de l'échantillon de zéolite dans la solution. A titre d'exemple, la figure 1 montre l'isotherme d'adsorption à 20°C de l'octane normal en solution dans le tétrachlorure de carbone dans un très large domaine de concentrations. La quantité d'octane adsorbé atteint déjà aux faibles concentrations (titre molaire de 10^{-4} à 10^{-5}) les deux tiers de la quantité totale adsorbée à saturation; cette dernière reste constante pour tous les titres molaires supérieurs à 10^{-2}, ce qui est d'ailleurs normal pour un corps poreux lorsque tout le volume des pores

est rempli. Des isothermes d'adsorption très semblables ont été obtenues avec d'autres corps adsorbés (hydrocarbures et alcools).

Nous avons porté notre attention sur les quantités adsorbées à la saturation. *A priori*, pour différentes substances, les volumes adsorbés devraient être identiques quelle que soit la taille des molécules (dans la mesure où celles-ci peuvent pénétrer dans les pores). A ce propos, nous avons calculé les volumes occupés par les quantités adsorbées en supposant que la densité et le volume moléculaire V_m de la phase adsorbée sont

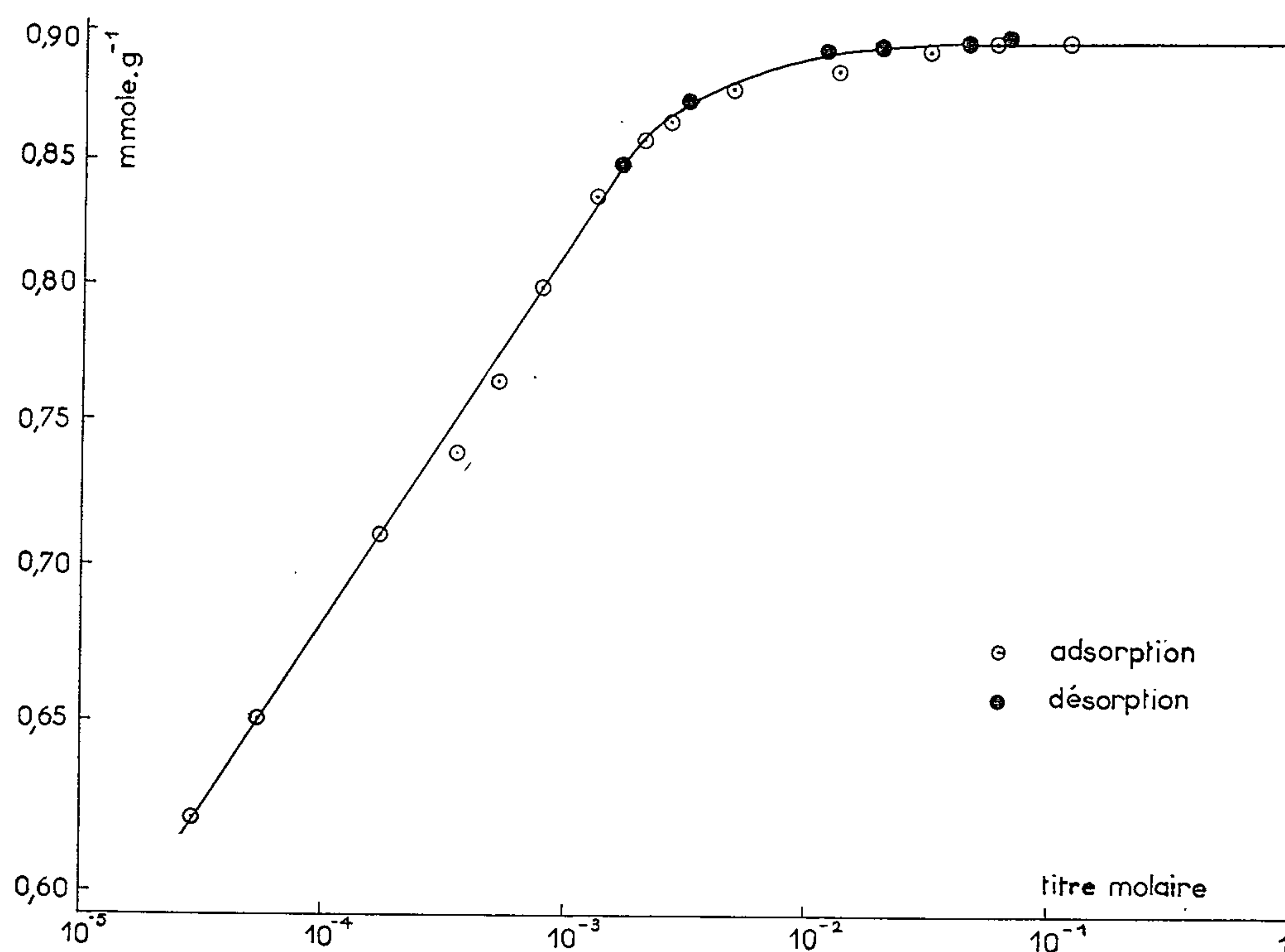


Fig. 1. — Isotherme d'adsorption de C_8H_{18} normal en solution dans CCl_4 à 20°C.

identiques à ceux du corps considéré à l'état liquide à la même température. La courbe A de la figure 2 représente ces volumes adsorbés en fonction du volume moléculaire V_m à l'état liquide. On constate que le volume adsorbé est effectivement constant et égal à 0,200 $cm^3.g^{-1}$ environ pour les molécules de faible volume moléculaire, ou autrement dit de faible longueur, puisque les molécules sont linéaires; ensuite le volume adsorbé décroît et finalement n'atteint pour l'hexadécane qu'environ la moitié du volume poreux accessible aux petites molécules. On voit donc que le volume moléculaire à l'état liquide n'est pas un paramètre satisfaisant pour prévoir les quantités adsorbées à saturation, le volume d'une longue molécule n'étant sans doute pas le même à l'état liquide et à l'état adsorbé.

Barrer et Ibbitson ([6]) avaient suggéré que le nombre n de molécules adsorbées à la saturation était lié à la longueur L de ces molécules, supposées étirées, par la relation nL = Cte. En fait, le volume adsorbé porté en ordonnées sur la courbe A de la figure 2 est égal à nV_m. Or, pour des molécules linéaires, V_m est sensiblement proportionnel à L, donc le produit nL a la même variation relative que nV_m et par suite n'est pas constant dans nos expériences. La suggestion de Barrer et Ibbitson serait rigoureuse dans le cas de pores cylindriques d'un diamètre uniforme

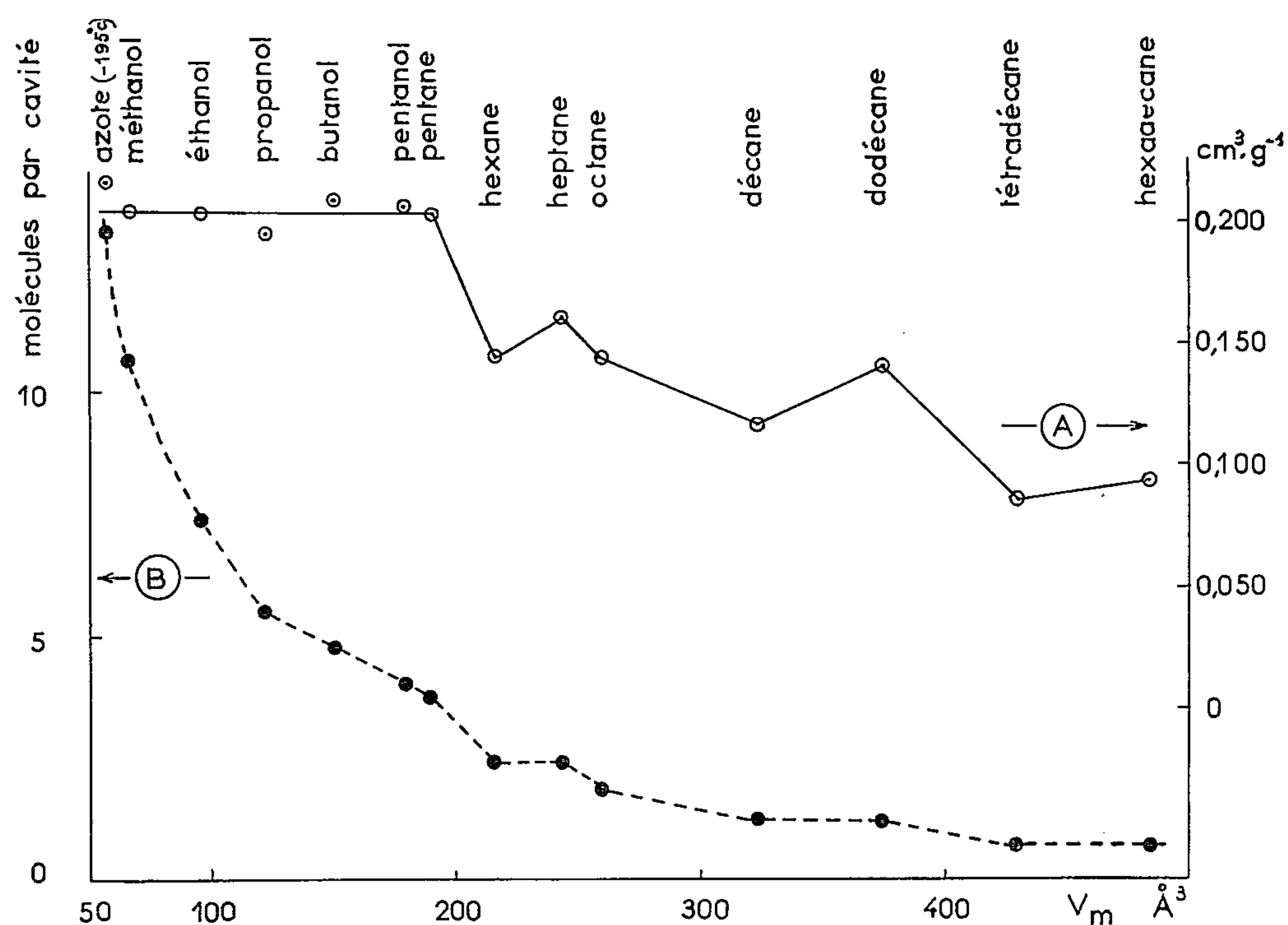


Fig. 2.

(A) Volume adsorbé par gramme de tamis moléculaire.
(B) Nombre de molécules adsorbées par cavité.

égal à celui des molécules adsorbées, ce qui ne correspond pas à la texture de la zéolite type 5 A.

On peut remarquer également que la décroissance du volume adsorbé présente certains accidents : par exemple, le volume de dodécane adsorbé est supérieur à celui du décane. Nous avons utilisé une autre représentation de nos résultats pour essayer d'expliquer ces variations. La courbe B de la figure 2 montre le nombre moyen de molécules adsorbées à saturation par cavité en fonction du volume moléculaire V_m. Nous constatons que les différents accroissements accidentels du volume adsorbé correspondent ici à des paliers indiquant un nombre moyen constant de molécules adsorbées par cavité, bien que les volumes moléculaires (ou les longueurs) soient légèrement différents. On peut interpréter ce résultat de la manière

suivante : les cavités ne sont pas complètement remplies par des longues molécules adsorbées sans doute par suite d'empêchements stériques et il est possible que l'espace libre restant soit suffisant pour loger quelques groupements $—CH_2$, ce qui permettrait l'adsorption d'un même nombre de molécules ayant des longueurs légèrement différentes.

En conclusion, lorsqu'il s'agit de petites molécules, il est possible de prévoir de façon satisfaisante la quantité adsorbée à saturation à partir du volume moléculaire ou de la longueur des chaînes. Par contre, pour de longues molécules, l'absence de données relatives à la forme des molécules absorbées et au degré de remplissage des cavités ne permet pas de prévoir avec précision la quantité adsorbée à saturation.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) J. J. KIPLING et E. H. M. WRIGHT, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1185.
(2) A. V. KISELEV et L. F. PAVLOVA, *Kinetika i Kataliz*, 2, 1961, p. 599.
(3) A. V. KISELEV, YN. A. EL'TEKOV et B. N. SEMENOVA, *Ibid.*, 3, 1962, p. 421.
(4) D. L. PETERSON et O. REDLICH, *J. Chem. Eng. Data*, 7, 1962, p. 570.
(5) T. B. REED et D. W. BRECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5972.
(6) R. M. BARRER et D. A. IBBITSON, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 195.

(*Service de Génie chimique
de l'Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Synthèse à l'état solide du chromite de magnésium.* Note (*) de MM. **Henri Charcosset**, **Pierre Turlier** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

A l'aide des résultats obtenus sur la décomposition du chromate de magnésium ([5]), nous étudions le mécanisme très complexe de la formation à l'état solide du chromite de magnésium. Cette réaction est en partie autoaccélérée et fait appel à la formation intermédiaire de chromate. Nous retrouvons ici les caractères principaux que nous avons mis en évidence dans la formation du chromite cuivrique ([1]).

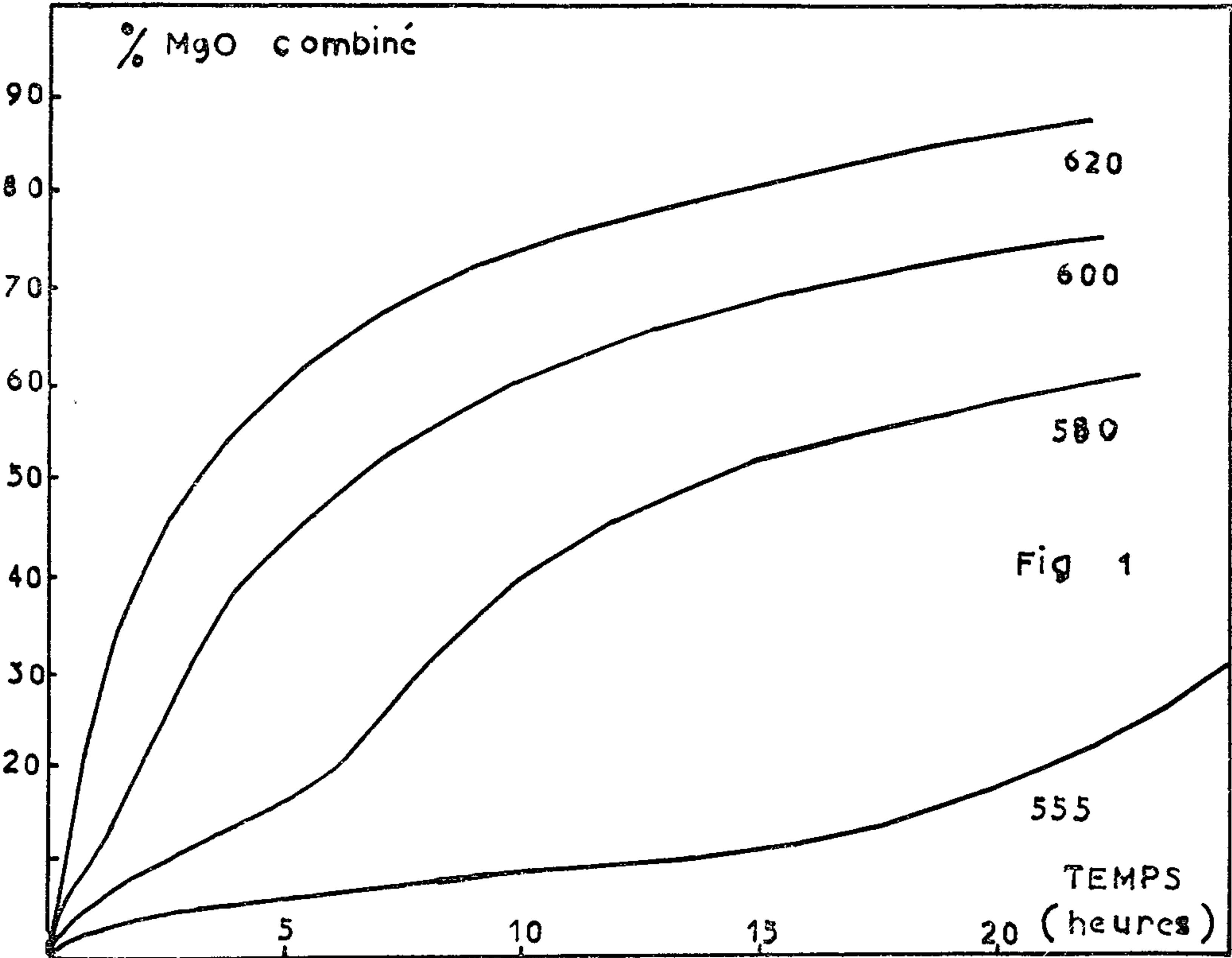
Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié la réaction entre l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et l'oxyde de cuivre CuO et montré que le caractère autocatalytique de la réaction s'expliquait en faisant intervenir le chromate $CuCrO_4$. Il était tentant d'essayer de généraliser les résultats de cette étude en appliquant les mêmes méthodes à un autre système. La réaction entre l'oxyde de chrome et l'oxyde de magnésium a été choisie à cause de l'unique valence du cation, ce qui laissait espérer une simplification des interprétations.

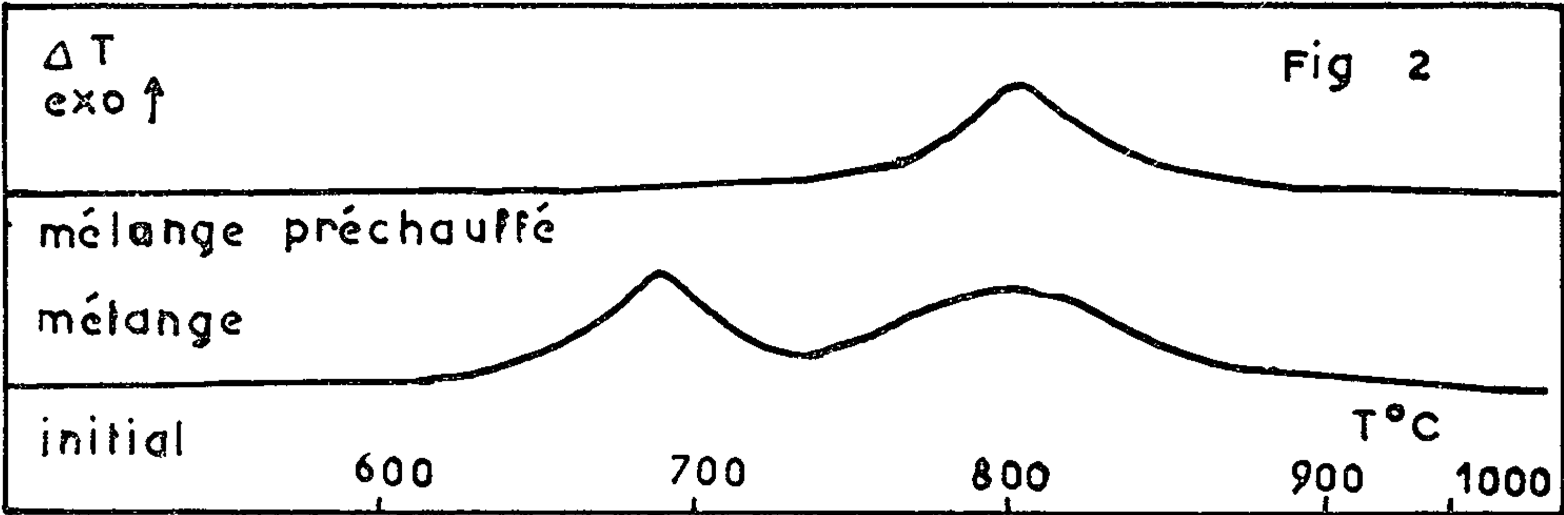
L'oxyde de chrome utilisé dans cette étude est l'oxyde cristallisé utilisé précédemment ([1]). L'oxyde de magnésium est un produit R. P. chauffé 30 h à l'air à 700°, de surface spécifique 25 m²/g. Un mélange stœchiométrique des deux oxydes a été préparé et broyé dans un broyeur rotatif en agate. Les traitements thermiques sont effectués sur ce mélange pulvérulent en couche de 1 mm environ d'épaisseur de façon à assurer un contact aussi bon que possible entre l'échantillon et l'atmosphère. Les produits obtenus sont traités avec de l'acide chlorhydrique dilué qui dissout la magnésie non combinée et la faible quantité de chromate pouvant se former (Henrich) ([2]).

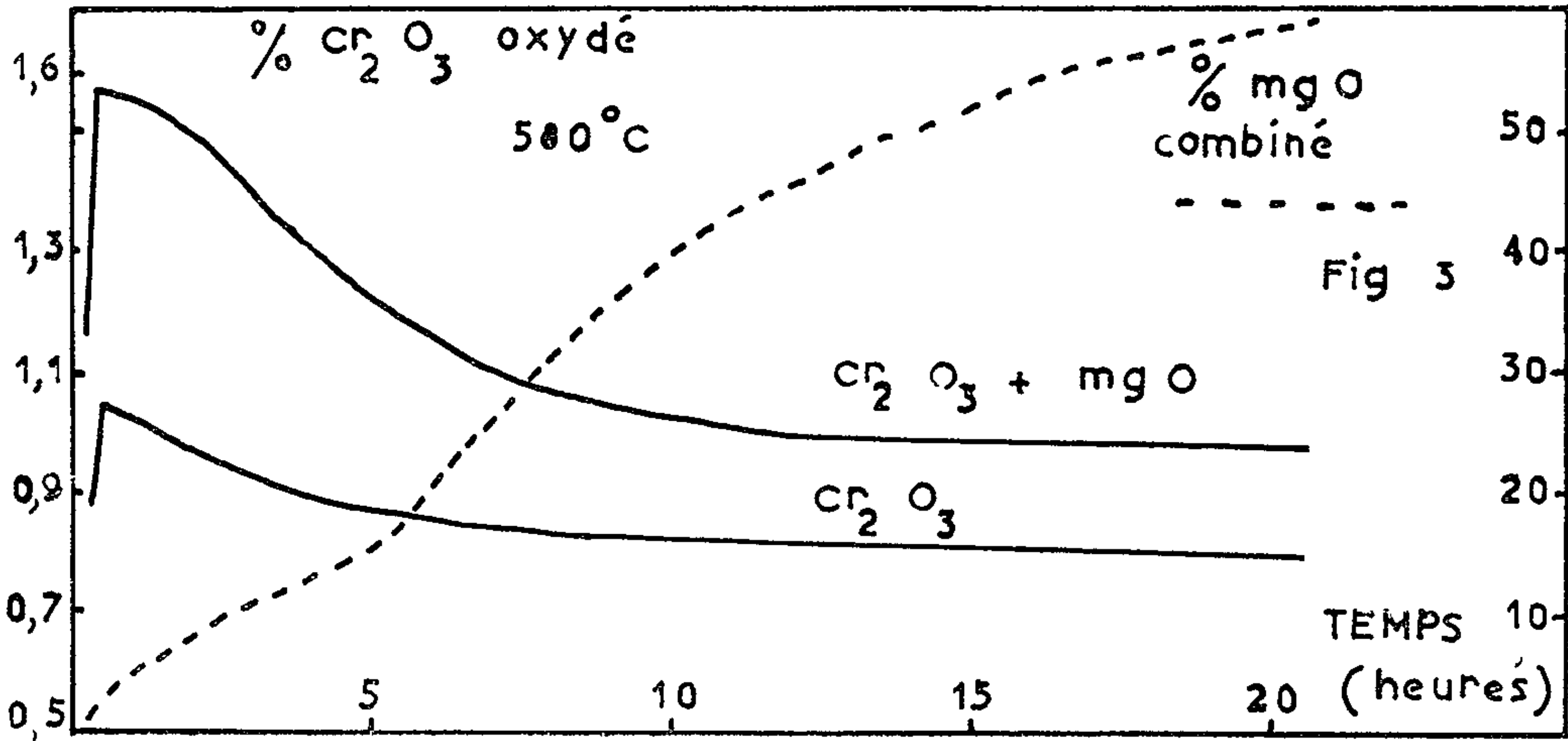
Le magnésium ainsi extrait est dosé volumétriquement en milieu faiblement ammoniacal par l'EDTA en présence de noir Eriochrome T. De ce dosage est déduit le pourcentage de magnésie combinée. La faible teneur des échantillons en Cr^{6+} est déterminée par colorimétrie à l'aide de la diphénylcarbazide. Le résultat de ce dosage est exprimé en pour-cent de Cr_2O_3 oxydé.

Les isothermes de réaction du mélange initial de MgO et Cr_2O_3 sont représentées par la figure 1. Une accélération de la formation du chromite est visible à partir d'un taux de transformation de 12 %. Or l'analyse thermique différentielle du mélange à une vitesse de chauffe de 10° par minute révèle deux pics exothermiques : le premier à 690, le deuxième à 800°C (*fig.* 2). Si avant l'expérience, l'échantillon est chauffé 6 h à 580°, ce qui donne un taux de transformation de 20 %, il n'apparaît plus que le second pic. Le début de la réaction est donc associé au pic à 690°, tandis que le pic à 800° correspond au phénomène d'accélération du processus noté sur les isothermes de la figure 1.

Dans la figure 3, nous donnons la courbe d'oxydation en fonction du temps à 580°C, du Cr^{3+} en Cr^{6+}, dans le cas de l'oxyde de chrome seul et dans celui du mélange. La courbe en pointillés reproduit l'isotherme 580° de la figure 1. On observe que pendant les premières heures de chauffage,


% MgO combiné
90
80
70
60
50
40
30
20
620
600
580
Fig 1
555
TEMPS (heures)
5
10
15
20


Δ T
exo ↑
Fig 2
mélange préchauffé
mélange
initial
T °C
600
700
800
900
1000


% Cr2 O3 oxydé
580 °C
% mg O combiné
Fig 3
Cr2 O3 + mg O
Cr2 O3
TEMPS (heures)
1,6
1,3
1,1
0,9
0,7
0,5
50
40
30
20
10
5
10
15
20

la teneur en chromate de l'oxyde pur et du mélange évolue de la même façon puis diminue plus rapidement dans le système réactionnel au moment où apparaît la période d'autoaccélération.

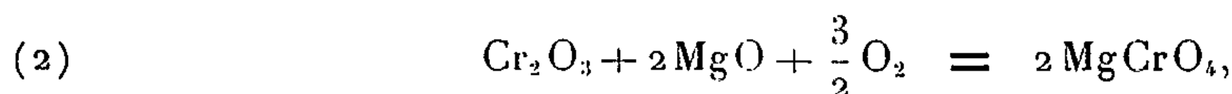
Dans ces conditions, il est logique de penser que le début de la réaction a lieu par combinaison directe des deux oxydes selon



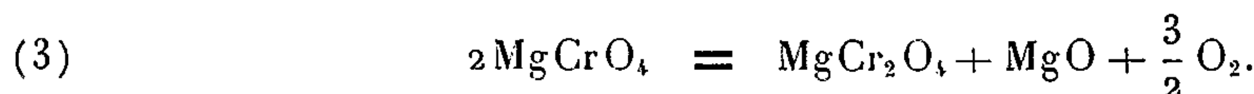
$$(1)\qquad Cr_2O_3 + MgO = MgCr_2O_4$$

et qu'intervient ensuite un mécanisme à préciser mettant en jeu la phase intermédiaire $MgCrO_4$.

Selon Henrich [2], le chromate apparaîtrait selon (2) et donnerait ensuite $MgCrO_4$ par la réaction (3) :

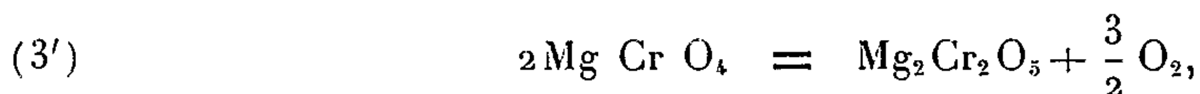


$$(2)\qquad Cr_2O_3 + 2MgO + \frac{3}{2}O_2 = 2MgCrO_4,$$

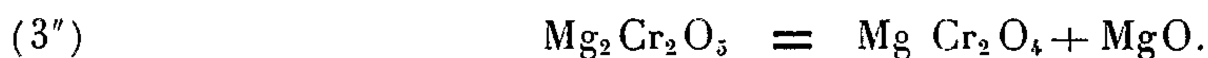


$$(3)\qquad 2MgCrO_4 = MgCr_2O_4 + MgO + \frac{3}{2}O_2.$$

Dans la Note précédente [5] nous avons précisé le mécanisme de décomposition du chromate de magnésium et confirmé que (3) se décomposait, comme le propose Ryss [3], en deux étapes (3') et (3'') :



$$(3')\qquad 2MgCrO_4 = Mg_2Cr_2O_5 + \frac{3}{2}O_2,$$

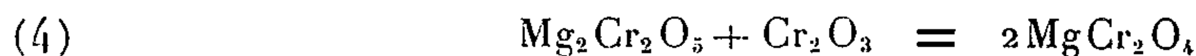


$$(3'')\qquad Mg_2Cr_2O_5 = MgCr_2O_4 + MgO.$$

Nous avons également montré que la présence d'oxyde de chrome provoque un retard dans la décomposition du chromate. Une interprétation des phénomènes qui ont lieu au cours de la réaction entre MgO et Cr_2O_3 est dès lors possible :

Au début, la décomposition de la phase intermédiaire $MgCrO_4$ est inhibée par Cr_2O_3, il n'apparaît de chromite en quantité notable que par combinaison directe des deux oxydes. Le produit ainsi formé s'interpose entre le chromate et l'oxyde de chrome dont il gêne l'action inhibitrice. Cela permet une accélération de la réaction due à la formation de chromite par l'intermédiaire du chromate et selon les réactions (2), (3') et (3'').

Il se peut que $Mg_2Cr_2O_5$ soit un produit de réaction aux côtés de $MgCr_2O_4$; amorphe aux rayons X, il n'est pas décelable par cette technique. Mais il est également possible que $Mg_2Cr_2O_5$ ne soit qu'une phase intermédiaire supplémentaire dans la formation du chromite. En effet, $Mg_2Cr_2O_5$ peut disparaître par la réaction (3''). Cette réaction, très incomplète à 700°, l'est à plus forte raison dans le domaine 555-620° des isothermes de la figure 1 : elle ne suffit pas à éliminer $Mg_2Cr_2O_5$ du milieu réactionnel. Mais nous avons déjà montré (*loc. cit.*) l'intervention de la réaction



$$(4)\qquad Mg_2Cr_2O_5 + Cr_2O_3 = 2MgCr_2O_4$$

qui a lieu facilement dans le domaine de température étudié.

Ainsi, au cours de la réaction entre la magnésie et l'oxyde de chrome, $Mg_2Cr_2O_5$ formé est éliminé au fur et à mesure de sa formation, un peu par la réaction (3″) mais surtout par la réaction (4) qui est d'autant plus facile que nous sommes en présence d'un grand excès de Cr_2O_3. Le produit de la réaction est donc le seul chromite $MgCr_2O_4$, $Mg_2Cr_2O_5$ devant être considéré comme une phase intermédiaire au même titre que le chromate. Nos résultats sont, en ce sens, en accord avec ceux de Henrich (*loc. cit.*) et de Bielanski ([4]). Toutefois, l'introduction de la phase supplémentaire $Mg_2Cr_2O_5$ et la découverte de la réaction (4) donnent du mécanisme réactionnel une représentation plus précise que celle suggérée par ces auteurs. Enfin, nous retrouvons ici, bien que plus complexe, le caractère autocatalytique que nous avons déjà mis en évidence dans une réaction du même type ([1]) et qui n'avait pas été antérieurement signalé dans la réaction entre deux solides.

Nous poursuivons actuellement l'étude de systèmes identiques dans le but de généraliser le phénomène.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) H. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1924.

([2]) G. Henrich, *Z. Elektrochem.*, 58, 1954, p. 183.

([3]) I. Ryss et Owritska, *Conférences Acad. Sc. U. R. S. S.*, 4, 1934, p. 213.

([4]) A. Bielanski et J. Deren, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 305, 1960, p. 169 et 316, 1962, p. 75.

([5]) H. Charcosset, P. Turlier et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2473.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S., 30, boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Anomalies thermiques, à basse température, du nitrate de cobalt hydraté et des solutions de nitrate de cobalt dans l'eau.* Note (*) de Mlle **Paulette Pouillen** et M. **Jean Saurel**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude, à basse température, des anomalies thermiques du nitrate de cobalt en fonction du degré d'hydratation ([1]) a été continuée pour des cristaux de plus en plus hydratés, ainsi que pour des solutions de ce sel dans l'eau. Elle précise les caractéristiques de la composition eutectique.

Si l'on ajoute au sel normal hexahydraté, x molécules d'eau par molécule de sel, on observe des modifications des anomalies thermiques. Pour $0 < x < 1$ les résultats déjà publiés ([1]) se résument ainsi (*fig.* 1).

Au refroidissement, décroissance, et disparition, pour $x = 1$, du dégagement de chaleur A, observé à -75°C, sur l'hexahydrate et apparition, aux environs de -42°C, d'un dégagement de chaleur H, croissant avec x.

Au réchauffement, l'absorption de chaleur B, constatée pour l'hexahydrate de -34 à -31°C, décroît lorsque x croît, puis disparaît pour $x = 1$, tandis que deux nouvelles absorptions de chaleur E et F apparaissent, respectivement à -31 et -22°C, et croissent avec x. Le pic endothermique C, observé de $+18$ à $+20^{\circ}$C pour l'hexahydrate, diminue d'importance, mais sans disparaître complètement pour $x = 1$. Il semble alors être en corrélation avec l'effet exothermique G, vers -50°C, qui se manifeste dès que A et B diminuent d'importance.

Cette étude, pour les valeurs de x supérieures à 1, a été effectuée par analyse thermique différentielle.

On constate pour $x > 1$, l'apparition d'une phase liquide, qui s'ajoute à la phase solide à la température ordinaire. La solution saturée est obtenue pour $x \neq 4$. Funk ([2]) l'a située à $x = 4,16$ à $+20^{\circ}$C.

Refroidissement. — Des phénomènes de sursaturation et la formation d'états métastables rendent l'étude purement qualitative.

a. Le dégagement de chaleur H devient assez important pour s'accompagner d'une élévation de température de l'échantillon. Toutefois, son amplitude ne croît plus que lentement après $x = 1$.

b. Pour $x = 4$, il apparaît un nouveau dégagement de chaleur S, qui correspond à la solidification. Pour une même valeur de x, l'amplitude et l'étalement en température de S varient beaucoup suivant les échantillons, le dégagement de chaleur étant d'autant plus rapide qu'il commence à une température plus basse (retard à la solidification plus important). A titre d'exemple, la solidification qui est toujours terminée à -3°C, peut commencer à des températures comprises entre $+8$ et 0°C.

c. Quand x croît au-delà de 4, la température de S diminue rapidement, ce qui provoque, à partir de $x = 5,5$ environ, la superposition des deux

effets thermiques S et H. Le dégagement de chaleur s'accompagne alors d'une élévation de température pouvant atteindre une dizaine de degrés.

d. On observe, de nouveau, deux effets thermiques nettement distincts, qu'on notera S' et H', pour $x > 10$. Si la dilution augmente au-delà, H' a toujours lieu à une température voisine de — 50°C et son amplitude diminue; l'amplitude de S' augmente et sa température se rapproche

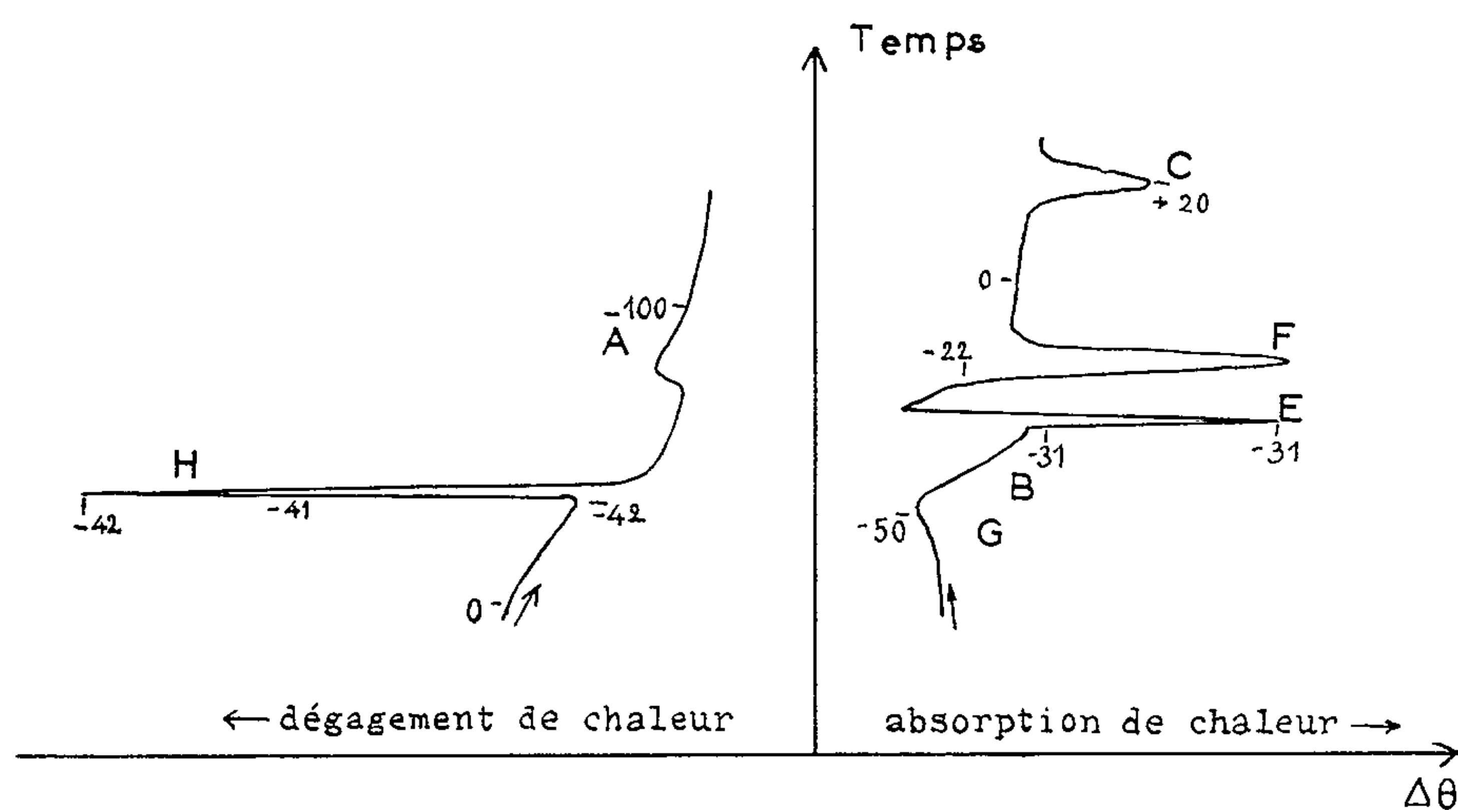


Fig. 1.

de 0°C. S' correspond à un dépôt de glace tandis que S s'accompagnait d'un dépôt de sel.

Réchauffement. — La figure 2 est une partie de la courbe d'analyse thermique différentielle établie pour $x = 16$. Elle porte deux anomalies thermiques désignées par E et F'.

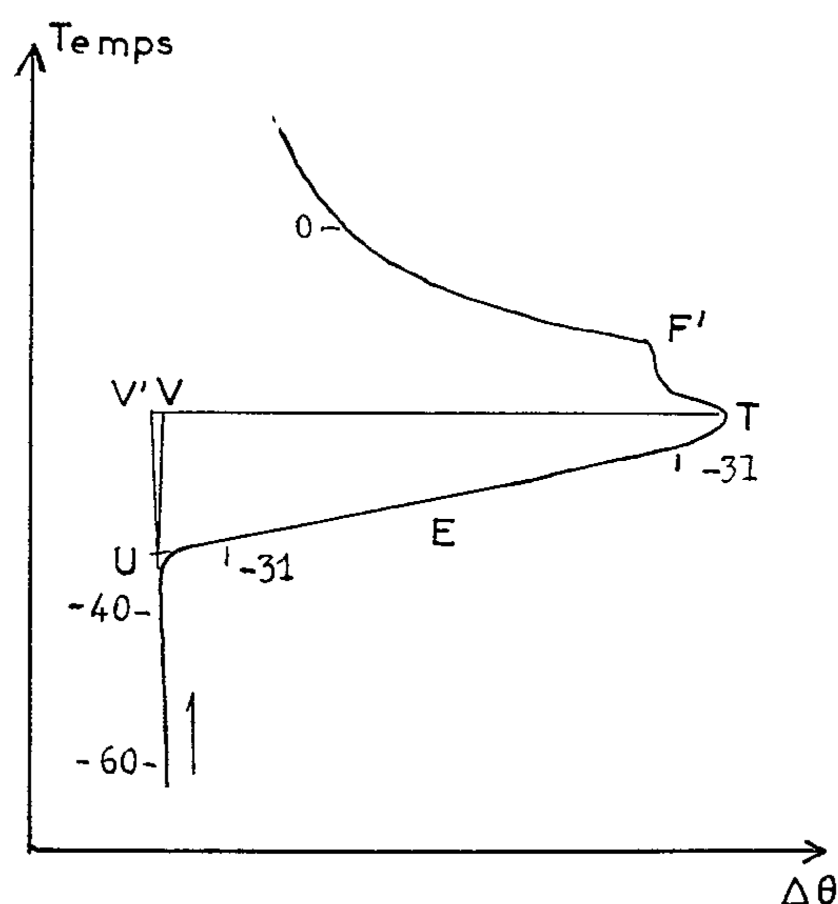


Fig. 2.

a. Les deux anomalies C et G de l'hexahydrate décroissent, quand x croît et disparaissent complètement pour $x \geq 5$.

b. La température de l'absorption de chaleur E reste rigoureusement constante et égale à — 31°C, quelle que soit la valeur de x (fusion eutectique). L'importance de cette anomalie peut être caractérisée, soit par la

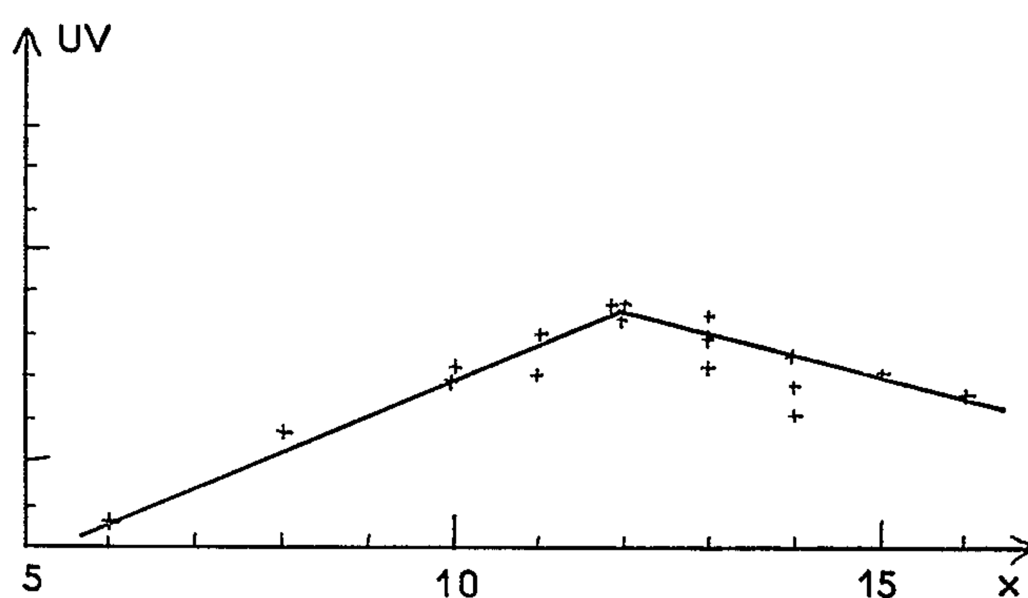


Fig. 3.

valeur de l'élongation maximale $\Delta\theta_M$, représentée par la longueur TV′ (*fig.* 2), soit par la durée de l'absorption de chaleur ou longueur du palier d'invariance, représentée par UV (*fig.* 2), soit par la surface du triangle TUV; elle est proportionnelle à la chaleur de fusion de la phase qui disparaît.

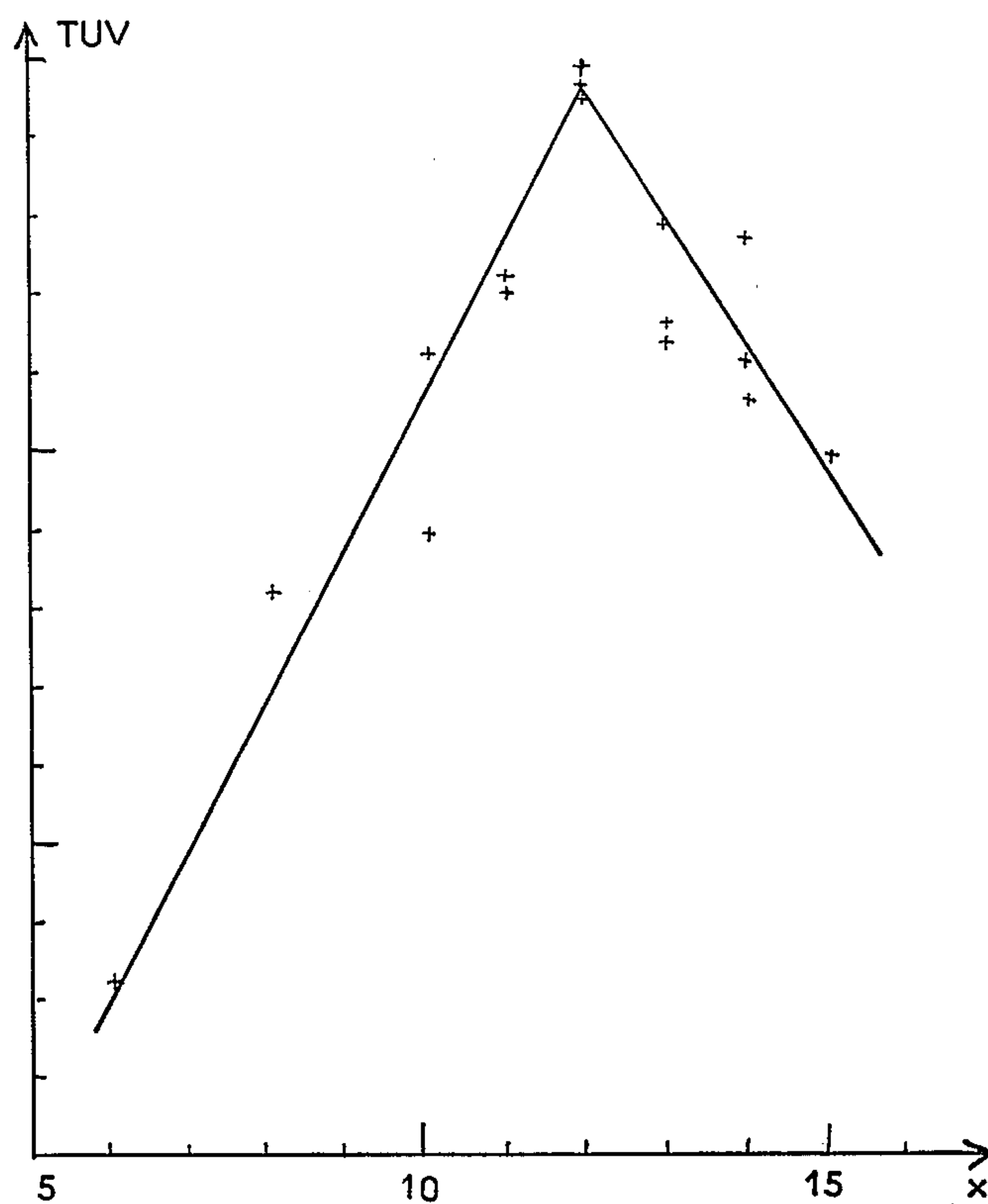


Fig. 4.

Les figures 3 (graphique de Tammann) et 4 qui représentent respectivement la longueur du palier d'invariance UV en fonction de x, et la surface TUV, également en fonction de x, ont permis de déterminer la composition de l'eutectique. Sur ces deux figures, le maximum a lieu pour $x = 12$, ce qui correspond à une solution qui contient 36,1 % de sel anhydre Co $(NO_3)_2$.

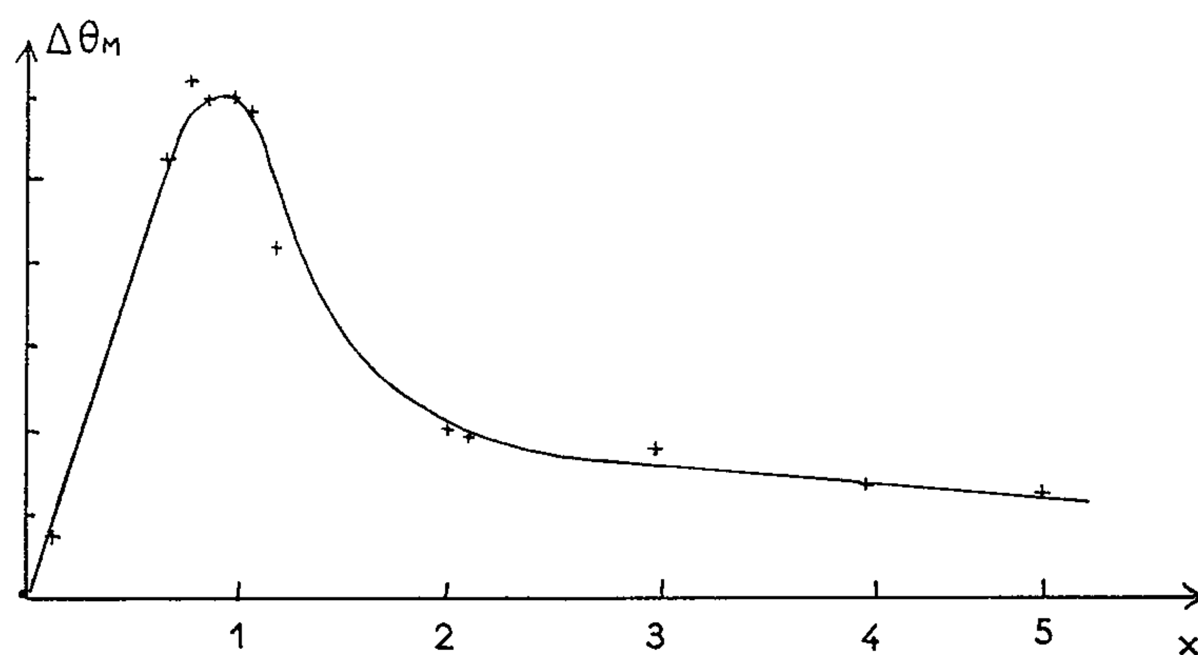


Fig. 5.

c. L'amplitude $\Delta\theta_M$ de F, en fonction de x, est représentée sur la figure 5. F, qui apparaît dès l'addition d'une très petite quantité d'eau à l'hexahydrate, est maximale pour $x = 1$ et a complètement disparu pour $x = 12$. Pour $x = 12$, E est la seule anomalie thermique observée sur les courbes d'échauffement.

d. Pour $x > 12$, E est suivi d'un deuxième accident endothermique, noté F', qui correspond à la fin de la fusion. F' est visible sur la figure 2. L'amplitude de F' augmente avec la dilution, tandis que sa température se rapproche de 0°C.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) P. Pouillen et J. Saurel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 61.

(2) Funk, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 20, 1899, p. 393; Pascal, *Traité de Chimie minérale*, X, 1933.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'observation, en microscopie électronique, des dépôts électrolytiques de nickel.* Note (*) de M. **Michel Froment**, présentée par M. Jean Wyart.

L'examen au microscope électronique de lames minces de nickel, préparées à partir de dépôts électrolytiques, permet d'étudier le rôle des adjuvants organiques dans une solution de Watts. On distingue nettement les alcools acétyléniques des sulfonates alcalins ou de la saccharine, par leur action sur la densité de dislocations des dépôts de nickel.

Pour étudier l'action de composés organiques sur le processus d'électrocristallisation du nickel, nous avons considéré jusqu'ici deux critères : l'inhibition de la vitesse de décharge des ions métalliques et le nivellement microscopique du dépôt ([1]). A l'aide de méthodes décrites en détail par ailleurs ([2]), nous avons établi des corrélations entre la structure d'alcools non saturés et ces deux critères [([3]), ([4])]. Cependant nous avons constaté que les sulfonates alcalins et la saccharine n'avaient qu'une influence faible, sans commune mesure avec l'importance qu'on leur attribue dans la littérature.

Dans cette Note, nous utilisons un autre critère relatif à l'action des composés organiques sur la structure des dépôts électrolytiques de nickel. Il consiste à observer au microscope électronique des lames minces provenant de dépôts massifs.

Nous préparons, sur du laiton poli mécaniquement, des dépôts de nickel d'une épaisseur voisine de 20 μ. Après détachement de leur support, ces dépôts sont amincis par dissolution anodique dans un mélange d'acide perchlorique (10 % en volume) et de butylcellosolve. Les lames recueillies sont observées avec un microscope électronique O. P. L., travaillant à 100 kV. L'addition des substances organiques étudiées a lieu dans une solution de Watts ([1]), de pH 4,5, maintenue à une température de 50°C.

Lorsqu'on ajoute à la solution électrolytique de faibles quantités d'alcools acétyléniques, on observe une augmentation sensible de la densité de dislocations des dépôts de nickel. Ainsi les figures 1 et 2 présentent l'aspect de dépôts obtenus à une même densité de courant de 9 A/dm^2; partant de la solution de Watts (*fig.* 1) nous y avons ajouté 0,5 mmol/l (*fig.* 2) d'un alcool acétylénique déjà étudié, le butyne-2 diol-1.4. Nous avons évalué à 10^9/cm^2 la densité de dislocations des dépôts préparés à 9 A/dm^2 et en absence d'adjuvant.

L'addition de 0,1 mmol/l de butyne-2 diol-1.4 conduit à une densité de dislocations de 3.10^9/cm^2; cette dernière s'élève à 6.10^9/cm^2 pour une concentration en butyne-2 diol-1.4 de 0,5 mmol/l et dépasse 10^{11}/cm^2 lorsque la concentration atteint 5 mmol/l. Une telle augmentation de la densité de dislocations serait à l'origine des tensions internes élevées que

présentent les dépôts de nickel obtenus à partir de solutions contenant uniquement des alcools acétyléniques et en particulier du butyne-2 diol-1.4.

Il est à remarquer que l'action du butyne-2 diol-1.4 sur la structure des dépôts est notable dès que sa concentration atteint 0,1 mmol/l, alors qu'on ne détecte une influence sur le nivellement microscopique qu'à une concentration de 1 mmol/l [*voir* (1), *fig.* 1 B].

L'introduction dans la solution de Watts de sulfonates alcalins et de saccharine conduit à des dépôts dont la densité de dislocations semble rester constante. On décèle malgré tout une action de ces adjuvants sur la structure des dépôts, à des concentrations dix fois plus faibles que celles nécessaires pour modifier le nivellement microscopique. Cette action

Fig. 1 à 4. — Dépôts électrolytiques de nickel observés au microscope électronique (G × 30 000).

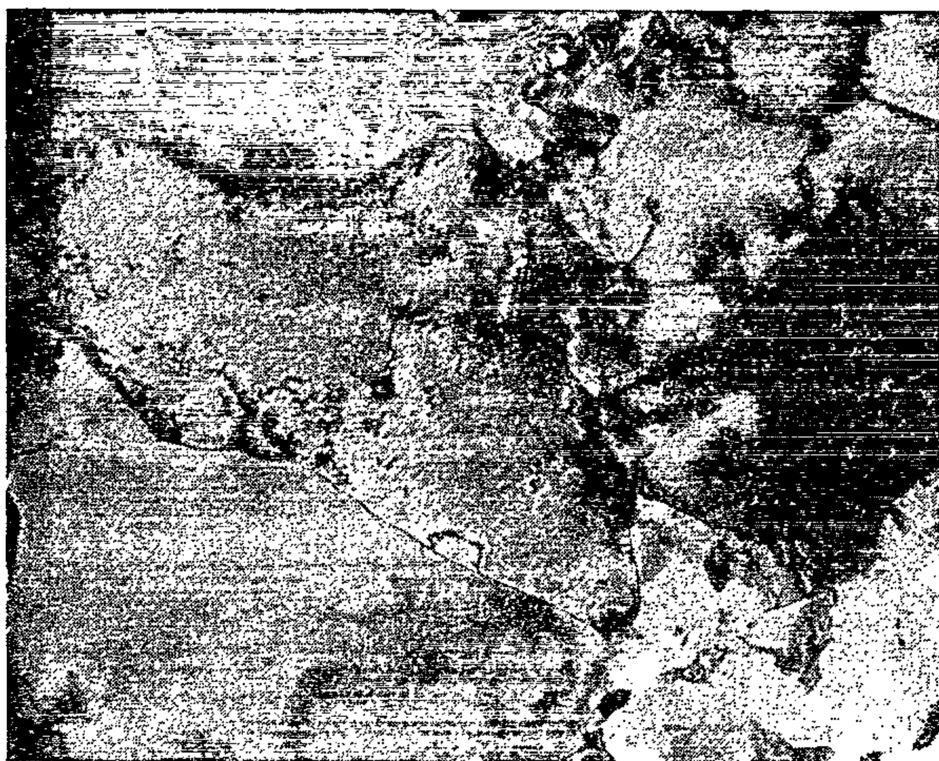


Fig. 1. — Solution de Watts; J = 9 A/dm².



Fig. 2. — Addition de 0,5 mmol/l de butyne-2 diol-1.4; J = 9 A/dm².



Fig. 3. — Addition de 0,04 mmol/l de saccharine; J = 3 A/dm².



Fig. 4. — Addition de 0,04 mmol/l de saccharine et de 0,5 mmol/l de butyne-2 diol-1.4; J = 9 A/dm².

se traduit par l'apparition de macles d'autant plus nombreuses que la densité de courant est plus faible. La figure 3 est relative à un dépôt de nickel préparé à partir d'une solution contenant 0,04 mmol/l de saccharine, la densité de courant ayant été maintenue à 3 A/dm² pendant l'électrolyse.

La saccharine a une action identique lorsqu'elle est ajoutée à une solution contenant déjà un alcool acétylénique. La figure 4 correspond à un dépôt de nickel obtenu après addition à la solution de Watts de 0,04 mmol/l de saccharine et deo, 5 mmol/l de butyne-2 diol-1.4. Si l'on compare les figures 2 et 4 on constate que la saccharine a provoqué une diminution de la densité de dislocations et donc des tensions internes du dépôt. On explique ainsi l'utilisation de la saccharine, en synergie avec un

alcool acétylénique, pour améliorer la tenue mécanique des dépôts de nickel (5).

Nous avons obtenu des résultats analogues avec des sulfonates alcalins, ce qui confirme que le rôle spécifique de ces substances et de la saccharine est lié à la présence dans la molécule de l'enchaînement $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-SO_2-$.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) I. Epelboin, M. Froment et R. Wiart, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4021.

(2) M. Froment et R. Wiart, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 481.

(3) C. Georgoulis, M. Froment et I. Epelboin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5555.

(4) M. Froment, C. Georgoulis et R. Wiart, Communication à la 3e Section de la Société française des Électriciens, *Bull. Soc. franç. Électr.* (sous presse).

(5) T. Shimuzu et K. Azada, *Electroplating and Metal finishing*, 14, 1961, p. 126.

(*C. N. R. S., Laboratoire de Chimie physique, E.S.P.C.I.,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

PHOTOCHIMIE. — *Réaction photochimique réversible de la cytosine en solution alcoolique*. Note (*) de MM. **Claude Hélène** et **Pierre Douzou**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié le cycle photochimique réversible présenté par la cytosine en solution alcoolique. Nous avons tenté de déterminer l'énergie d'activation de la réaction thermoréversible et certaines des conditions de photoréversibilité.

Les tests optiques jouent un rôle important dans l'étude physicochimique des acides nucléiques. Ce rôle pourrait être plus important si les variations spectrales pouvaient être rapportées à des transitions de structure spécifiques de leur constitution.

Dans cet ordre d'idées, nous sommes intéressés par l'étude des processus photochimiques réversibles et nous avons étudié l'évolution spectrale de la cytosine en solution alcoolique.

Conditions expérimentales. — La cytosine utilisée est un produit sigma. La source d'irradiation est un arc à mesure H. P./B. T. 70 W. L'évolution spectrale est suivie à l'aide d'un spectromètre Cary 15 muni d'un dispositif de régularisation de la température.

Résultats. — 1° La cytosine en solution alcoolique (méthanol, éthanol ou butanol) 10^{-4} M environ, optiquement excitée, subit une modification spectrale représentée sur la figure 1 (points isobestiques à 230 et 277 mμ). Le coefficient d'extinction du photoproduit à 305 mμ est environ $1,2.10^4$. A température normale cette évolution n'est pratiquement pas réversible. Une élévation de température accroît la vitesse de restauration du produit initial. Les cinétiques de ces réactions sont du premier ordre :

Température (°K).	Constante de vitesse $k.10^{+5}$ (s^{-1}).
333	1,6
338	2,2
343	4,6
353	8,9

L'énergie d'activation (calculée après report de Log k en fonction de $1/T$) est d'environ 20,5 kcal/mole.

Par dessiccation sous vide des solutions alcooliques dont la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde se situe à 305 mμ (*fig.* 1), puis par dissolution du résidu sec dans l'eau, on obtient un spectre voisin du précédent ($\lambda_{max} = 300$ mμ). La thermorestauration de cette solution aqueuse est très sensiblement accélérée ($k = 27.10^{-5}\ s^{-1}$ à 353°K). En outre, cette solution aqueuse est dès lors très sensible à la photorestauration par les radiations centrées sur 313 mμ.

2° Des variations spectrales réversibles ont été observées déjà sur certains constituants nucléotidiques en solution aqueuse [(1), (2)] et, notam-

ment sur la cytidine. Dans le cas de la cytosine la réversibilité est loin d'être totale (inférieure à 60 %). Cependant, l'analyse spectrométrique différentielle de la cytosine optiquement excitée (à faible dose) en solution aqueuse non tamponnée (pH 6) nous montre une double évolution du spectre d'absorption (avec points isobestiques à 250 et 285 mμ) (*fig.* 2).

Cette évolution réversible semble indiquer que le premier processus de la photochimie de la cytosine est analogue à celui de la cytidine. D'autre part, un réseau de courbes analogues peut être obtenu par élévation de température (au lieu d'excitation optique).

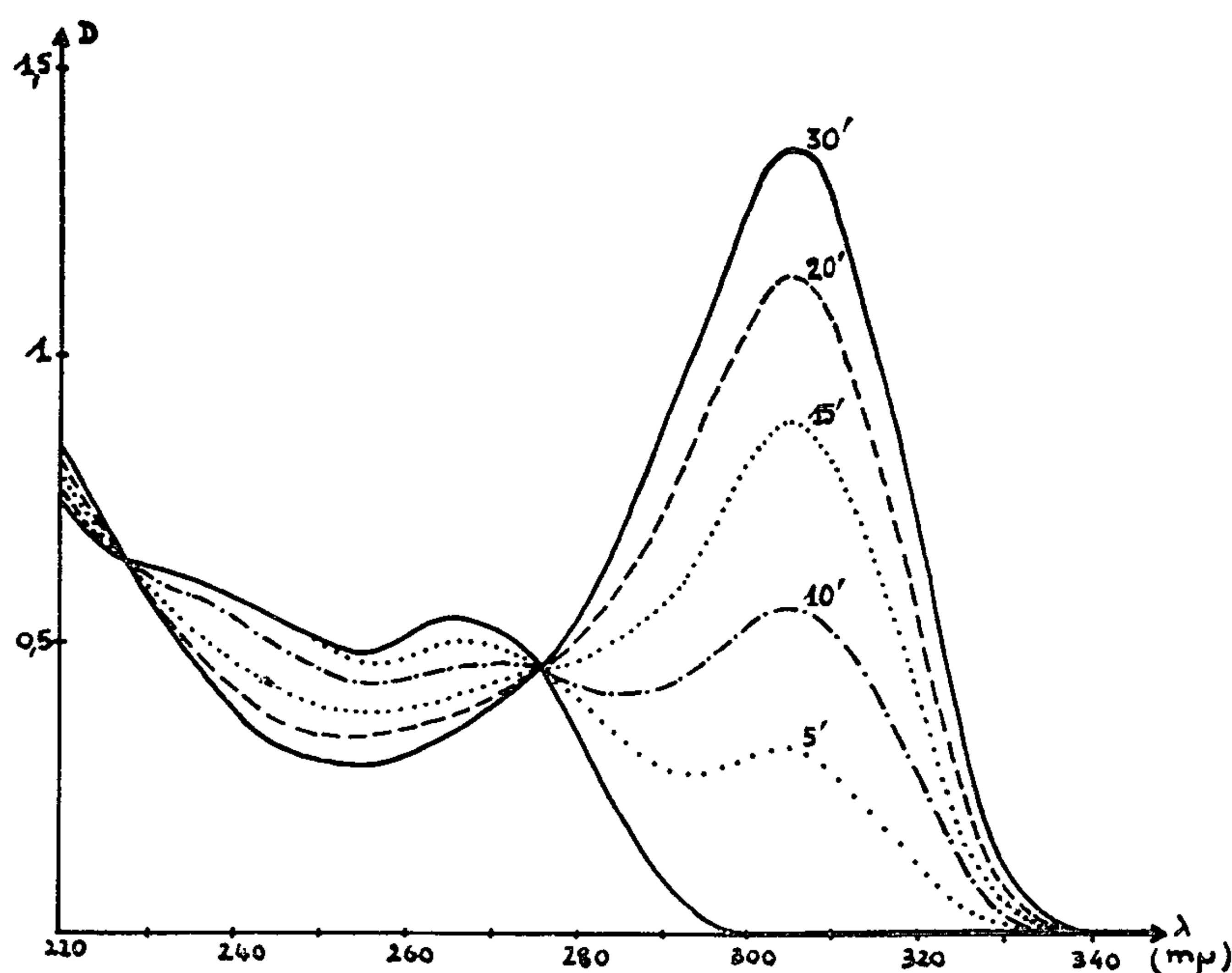


Fig. 1. — Spectres de la cytosine ~ 10^{-4} M en solution dans l'éthanol en fonction du temps d'irradiation.

Discussion. — 1° L'évolution spectrale de la cytosine optiquement excitée en solution alcoolique est réversible. Elle évoque celle des composés photochromes ([3]) soumis à un traitement analogue. Dans les deux cas le photoproduit est thermolabile et l'on régénère la majeure partie du produit initial par élévation de température et plus difficilement par excitation optique monochromatisée. Cependant, le rendement quantique de la transformation photochimique de la cytosine (environ 0,01) est faible par rapport à celui de beaucoup de composés photochromes (parfois voisin de 1). Cependant, on connaît certains photochromes pour lesquels le rendement quantique est comparable ([4]).

2° Le photochromisme se traduit par l'évolution simultanée et en sens opposé de plusieurs bandes d'absorption (*fig.* 1). En ne considérant que l'évolution d'une seule bande, on conclurait à de l'hypo- ou de l'hyper-

chromisme (alors qu'il s'agit d'effets hypso- ou bathochromes). D'où l'intérêt d'explorer la gamme spectrale la plus étendue. L'analyse différentielle (*fig.* 2) en constitue un exemple.

3° Aucune hypothèse n'est avancée ici sur la nature des configurations moléculaires représentatives des bandes spectrales étudiées. Cependant, on sait ([5]) qu'il est possible d'envisager plusieurs formes tautomères pour chacune des bases des acides nucléiques et il n'est pas exclu que la bande d'absorption à 305 mμ soit due à l'une de ces formes tautomères.

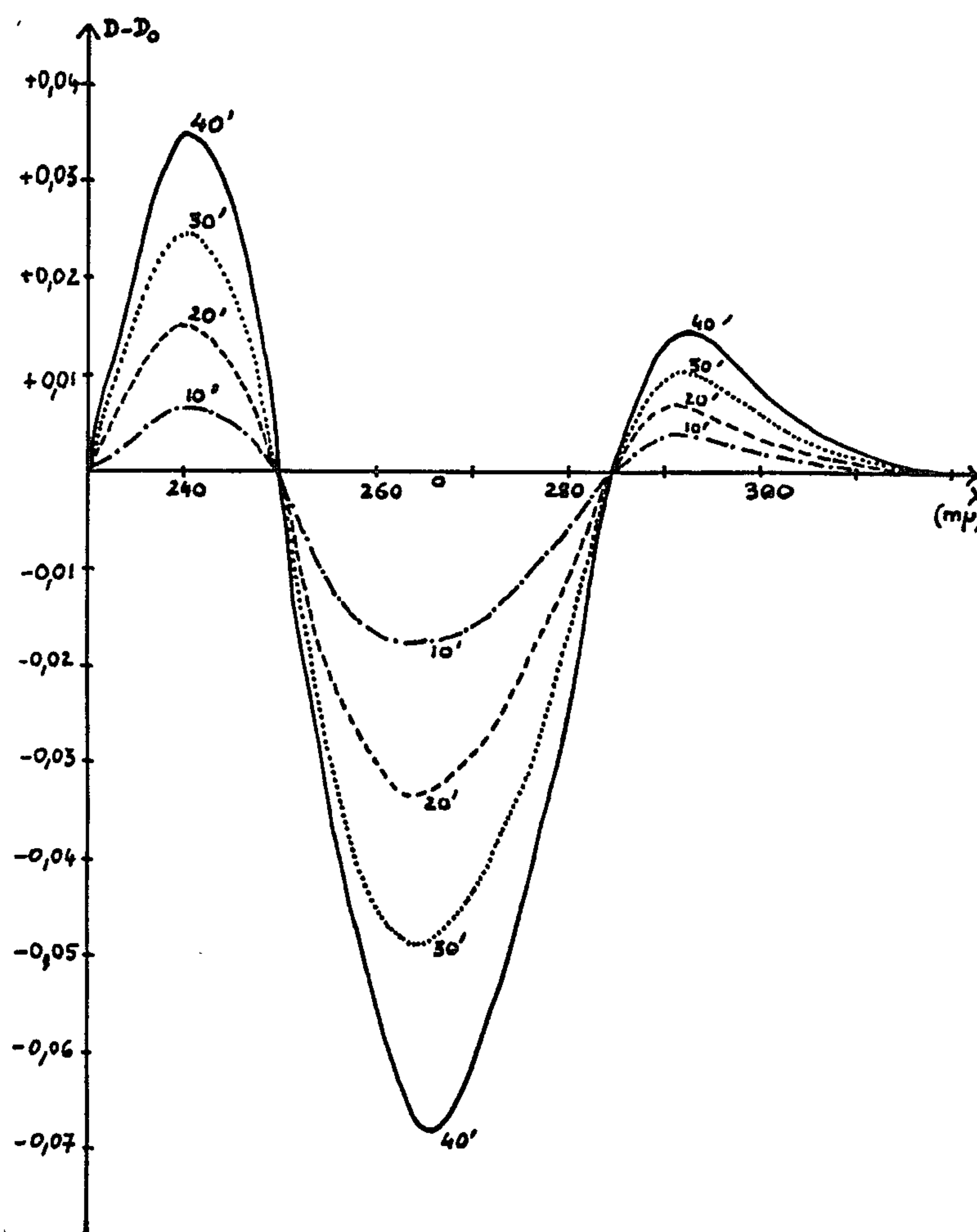


Fig. 2. — Spectres en différentielle d'une solution aqueuse de cytosine ~ 10^{-4} M en fonction du temps d'irradiation.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) K. L. WIERZCHOWSKI et D. SHUGAR, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 355.
([2]) S. Y. WANG, *Nature*, 184, 1959, p. 184.
([3]) G. H. BROWN et W. G. SHAW, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 11, 1961, p. 2.
([4]) G. WETTERMARK et J. SOUSA, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 874.
([5]) B. PULLMAN et A. PULLMAN *Quantum Biochemistry*, Interscience, 1963.

(*Laboratoire de Biophysique, Muséum National d'Histoire naturelle, 61, rue Buffon, Paris, 5e*).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une nouvelle méthode d'étude des textures de déformation et de la cinétique de la recristallisation de l'aluminium de haute pureté.* Note (*) de MM. **Robert Fromageau** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude métallographique de la recristallisation de l'aluminium écroui par laminage, suivant les techniques de basse température développées au Laboratoire de Vitry par Dimitrov (1), permet de déterminer les vitesses de germination et de croissance des cristaux. La diffraction des rayons X à la température de l'azote liquide rend possible l'étude des textures de déformation et des débuts de germination des cristaux dans l'aluminium de très haute pureté.

Un échantillon polycristallin se déforme de façon hétérogène par laminage. Des bandes allongées suivant la direction de laminage présentent des états de recristallisation parfois très différents après un recuit de durée déterminée et à une température définie. En ce qui concerne la croissance, on mesure une vitesse maximale puisque seul le diamètre du cristal le plus gros présent dans chaque échantillon intervient dans les calculs. Il est situé dans une bande où la recristallisation a débuté en premier et se trouve la plus avancée. Les résultats des mesures de croissance des cristaux sont bien cohérents. Pour la germination on obtient une vitesse moyenne car tous les cristaux de toutes les bandes contribuent à sa détermination; cependant des bandes où la recristallisation n'a pas encore débuté interviennent dans les calculs et provoquent une dispersion importante des résultats.

L'écrouissage à la température de l'azote liquide d'échantillons monocristallins d'aluminium très pur a été entrepris pour suivre la recristallisation en fonction de déformations réalisées sur des éprouvettes orientées par rapport au plan et à la direction de laminage.

On fond un petit lingot d'aluminium très pur dans une nacelle de graphite recouverte intérieurement d'une fine pellicule d'alumine. Un monocristal massif est obtenu par solidification progressive suivie d'un refroidissement lent. L'état monocristallin est contrôlé après brillantage par attaque au réactif aux trois acides et par diffraction des rayons X. Dans nos premières expériences nous avons utilisé de l'aluminium industriel raffiné par double électrolyse dont la résistivité électrique mesurée par le rapport $\rho_{20,4°K}/\rho_{293°K}$ est de l'ordre de 850 à 900.10^{-6}. Ce rapport se situe entre 600 et 700.10^{-6} pour les monocristaux, en effet, leur préparation produit une légère purification du métal. Deux orientations cristallines ont été choisies :

Monocristal A : (111) [110], c'est-à-dire que le cristal est découpé de façon à ce qu'un plan du type (111) soit parallèle au plan de laminage et qu'une direction du type [110] soit parallèle à la direction de laminage;

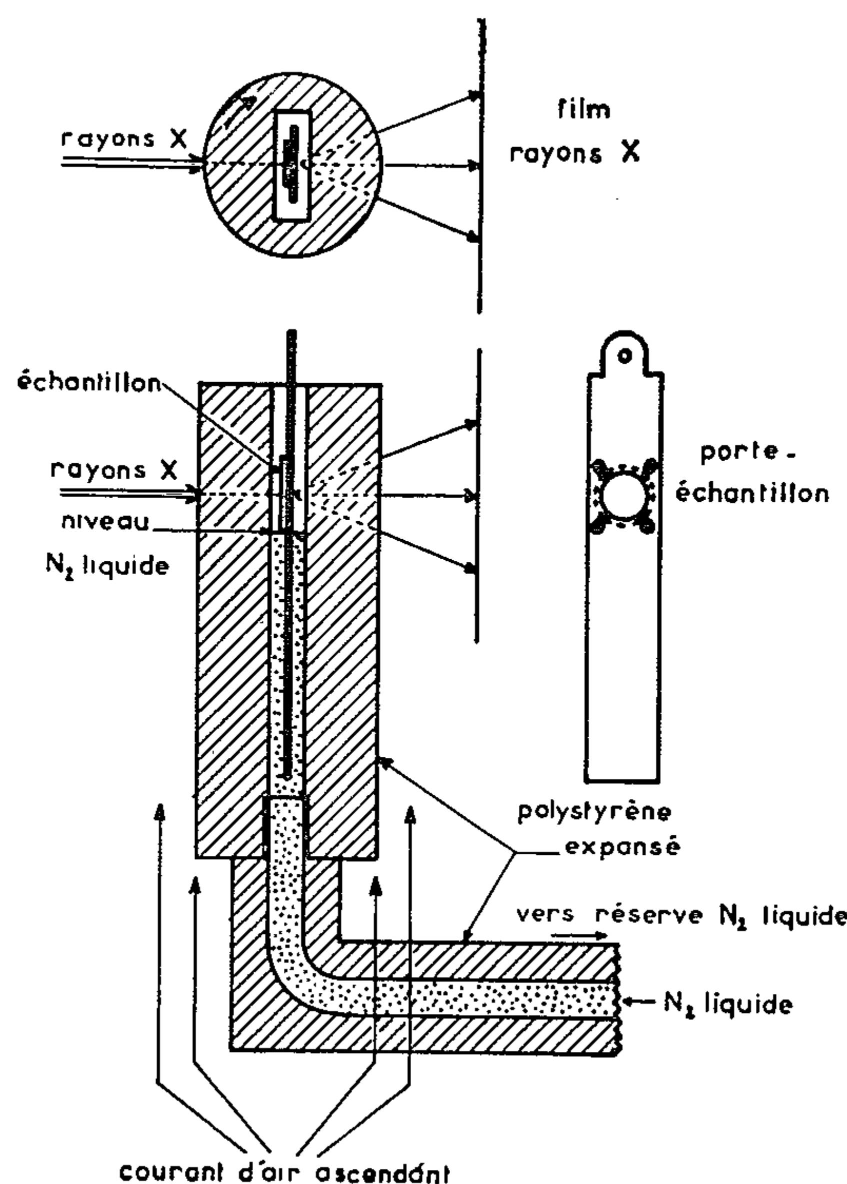
Monocristal B : $(1\bar{1}0)$ [111].

Ces monocristaux sont laminés à un taux de réduction de 97 %,

$$\frac{e_0 - e}{e_0} = \frac{97}{100}$$

à la température de l'azote liquide.

Une installation spéciale a été réalisée pour l'étude des textures de l'aluminium de haute pureté écroui à la température de l'azote liquide (*fig.* 1). Le porte-échantillon plonge dans l'azote liquide contenu dans un bac en polystyrène expansé. Ce bac peut tourner en même temps



Appareil pour diffraction des rayons X à basse température.

que l'échantillon autour d'un axe vertical. Le niveau d'azote liquide est maintenu sensiblement constant grâce à un système de vases communicants. Il est situé au-dessous du faisceau de rayons X afin d'éviter l'absorption du rayonnement par l'azote liquide. On s'est assuré par des contrôles à l'aide d'un thermocouple fixé entre l'échantillon et son support que la température ne s'élève jamais au-dessus de — 170°C au cours de la réalisation d'un diagramme de rayons X. On produit un courant d'air ascendant pour chasser les vapeurs d'azote liquide plus denses que l'air qui provoqueraient la formation de givre sur la paroi externe du bac en polystyrène. Cet appareillage permet d'obtenir des diagrammes de diffraction complets.

Il n'est pas possible d'explorer le centre des figures de pôles, région qui correspond aux grands angles d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon. En effet, sous ces incidences le faisceau diffracté est intercepté par le porte-échantillon. Les diagrammes ont été réalisés pour des rotations de l'échantillon de 10 en 10° autour de la direction de laminage et de la direction transverse et les figures de pôles (111) et (200) ont été tracées.

Sur l'aluminium polycristallin déformé à température ambiante, Wassermann a indiqué deux textures idéales après déformation :

$$(110)[\bar{1}12] \quad \text{et} \quad (112)[11\bar{1}] \quad (^2),$$

Beck y ajoute une troisième texture idéale :

$$(7, 12, 22)[84\bar{5}] \quad \text{voisine de} \quad (123)[1\bar{2}1] \quad (^3).$$

Pour les monocristaux A et B nous avons obtenu des figures de pôles assez voisines. Toutes deux peuvent s'interpréter par une dispersion de la texture définie par Beck : un plan du type (123) parallèle au plan de laminage et une direction du type $[1\bar{2}1]$ parallèle à la direction de laminage. On peut constater en effet un étirement vers les régions centrales des groupes de pôles situés dans les parties extérieures des figures de pôles. La texture (110) $[\bar{1}12]$ très voisine de la précédente ne peut être rejetée mais elle ne permet pas d'interpréter de façon satisfaisante les figures obtenues. En ce qui concerne la troisième texture (112) $[11\bar{1}]$, elle paraît inexistante, on ne trouve pas de direction du type [111] dans la direction de laminage. Les textures des monocristaux sont beaucoup plus fines que celles relatives aux échantillons polycristallins.

La recristallisation a été suivie par diffraction des rayons X à la température de l'azote liquide pour déterminer le début de la germination. Afin d'explorer une surface plus importante de l'échantillon on anime celui-ci, dans son plan, d'un mouvement de translation elliptique. Après laminage dans l'azote liquide, la recristallisation est étudiée au cours de recuits effectués à partir de — 80°C. Des diagrammes sont réalisés avec le dispositif décrit précédemment, pour un échantillon subissant des recuits isochrones de 20 h à des températures croissant de 5 en 5°.

Pour le monocristal A l'apparition des premiers germes cristallins visibles aux rayons X se produit à une température (θ_G) de — 45 et — 40°C pour le monocristal B. Cet écart est beaucoup moins important que la différence observée avec le métal polycristallin ayant servi à fabriquer les monocristaux (aluminium industriel raffiné par double électrolyse). Pour ce dernier, l'apparition des premiers germes cristallins visibles aux rayons X se produit vers — 60°C, c'est-à-dire 15 à 20°C plus bas en température, bien que cet aluminium soit nettement moins pur.

TABLEAU I

Vitesses et énergies d'activation pour la germination et la croissance des cristaux dans l'aluminium déformé par laminage.

	V_G (cm^{-3}.s^{-1}). 0°C.	V_G (cm^{-3}.s^{-1}). —30°C.	V_C (cm.s^{-1}). 0°C.	V_C (cm.s^{-1}). —30°C.	ΔH_G (cal/at-g).	ΔH_C (cal/at-g).	θ_G (°C).
Aluminium double électrolyse polycristallin	380	20	$3{,}9.10^{-5}$	13.10^{-7}	14 000	14 000	—60
Monocristal A	330	14	1,8 »	10 »	13 900	12 600	—45
» B	265	13	1,0 »	4,6 »	13 200	13 500	—40

Les examens métallographiques ont permis de préciser les valeurs des vitesses de germination et de croissance ainsi que les énergies correspondantes. Les vitesses de germination (V_G) et de croissance (V_C) des cristaux ont été déterminées sur les échantillons laminés polis et oxydés anodiquement à basse température. Les variations de V_G et de V_C se font dans le même sens pour les échantillons polycristallins et monocristallins étudiés et sont en accord avec les températures de début de recristalisation. Lorsque les vitesses diminuent, les températures d'apparition des premiers germes augmentent. Dans le domaine de pureté choisi, les valeurs des énergies d'activation pour la germination (ΔH_G) et la croissance (ΔH_C) des cristaux relatives à l'aluminium polycristallin sont du même ordre de grandeur, aux erreurs d'expérience près, que celles relatives aux deux premiers monocristaux. Elles se situent environ entre 13 000 et 14 000 kcal/at-g (*voir* tableau I).

Nous montrerons dans une autre publication la différence de comportement de ces échantillons d'aluminium raffiné par double électrolyse polycristallins et monocristallins avec celui d'échantillons d'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue qui met en évidence l'influence de très petites quantités d'impuretés.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) O. DIMITROV, Mémoires Scientifiques de la *Revue de Métallurgie*, 57, n° 10, octobre 1960, p. 787.

(2) G. WASSERMANN, *Texturen Metallischer Werkstoffe*, Berlin, 1939.

(3) HSUN HU, P. R. SPERRY et P. A. BECK, *Trans. A. I. M. E.*, 194, 1952, p. 83 (*Journal of Metals*, janvier 1952).

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'utilisation des membranes perméables au soluté dans la détermination des masses moléculaires par l'osmométrie.* Note (*) de Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, présentée par M. Georges Champetier.

Détermination des pressions maximales pour différentes concentrations en polymère, avec des membranes non sélectives. Les données obtenues, corrigées avec un coefficient de réflexion de la membrane pour le soluté, servent au calcul des masses moléculaires. Les expériences sont faites avec deux polymères ayant l'un le poids moléculaire de 20 000 et l'autre de 23 000.

Nos recherches antérieures [1] sur la pression osmotique d'un polymère, avec une membrane non sélective, ont montré qu'on peut appliquer l'équation de Staverman [2] reliant la pression apparente mesurée (π_a) à la pression théorique (π_{th}) :

$$\pi_a = s\pi_{th}, \tag{1}$$

si l'on exprime s, le coefficient de réflexion de la membrane pour le soluté, par

$$s = \left[\frac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2}\right]_{\pi=0}, \tag{2}$$

C_1 et C_2 étant les concentrations en soluté dans les compartiments 1 et 2 de l'osmomètre, lorsque la pression apparente revient à une valeur nulle.

Afin de vérifier la validité de cette expression, nous avons étendu nos expériences antérieures à deux autres échantillons de polymères.

La présente Note concerne les résultats obtenus.

Les expériences ont porté : 1° sur les solutions aqueuses de *polyvinylpyrrolidone* (fraction 3, provenant du fractionnement par coacervation — eau/acétone — d'un produit du commerce en cinq fractions); 2° sur des solutions aqueuses *d'alcool polyvinylique* (fraction 5 des huit fractions d'un produit du commerce, fractionné par précipitation au moyen du mélange eau/acétone). L'osmomètre utilisé est muni d'une membrane sous forme de manchon préparé avec du collodion ayant la composition indiquée dans le tableau I.

Tableau I.

Composition du collodion.

Membrane.	Alcool à 95°. (ml).	Éther (ml).	Eau. (ml).	Nitrocellulose. (g).
Semi-perméable	25,00	70,00	-	5,00
Perméable au soluté	48,33	48,33	1,12	2,22

Chaque série d'expériences est faite, à 25°, avec le même appareil, et avec des volumes de liquides — solution et solvant — dans les rapports approximatifs de 1 : 2. La mesure de la pression apparente est faite avec

la même méthode que dans les expériences précédentes [1] : on mesure, pour différentes concentrations en soluté, la pression maximale qui reste constante pendant un certain temps. Cette pression d'équilibre apparent (π_a), ressort de l'évolution de la pression en fonction du temps, en partant d'une pression égale ou légèrement supérieure à zéro. Certaines expériences sont poursuivies au-delà de la pression maximale, jusqu'à

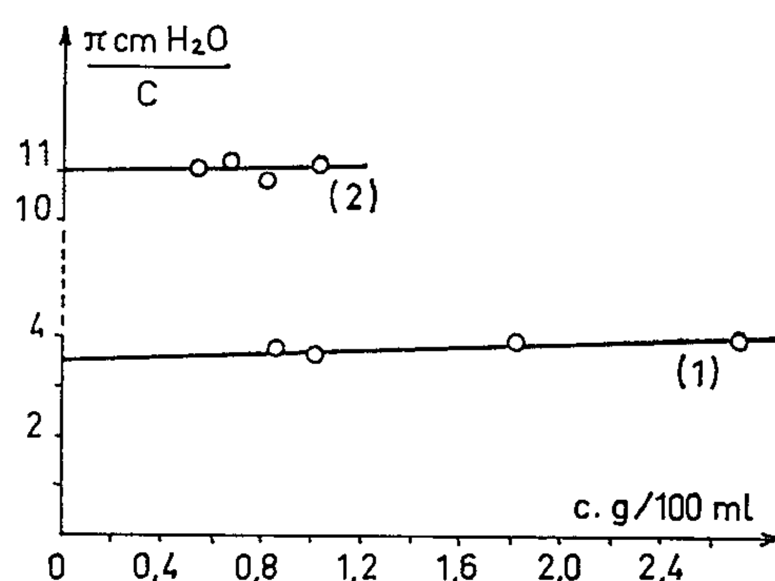


Fig. 1. — Polyvinylpyrrolidone.
Variation de la pression osmotique réduite en fonction de la concentration.
Courbes : (1) membrane perméable au soluté; (2) membrane semi-perméable.

rétablissement d'une pression nulle. Le coefficient *s* est alors calculé suivant la relation (2). Les mesures de la pression osmotique sont aussi effectuées, parallèlement, en utilisant le procédé classique avec la membrane semi-perméable. Nous admettons que ces pressions, ainsi que les poids moléculaires qui s'en déduisent, correspondent à des valeurs théoriques.

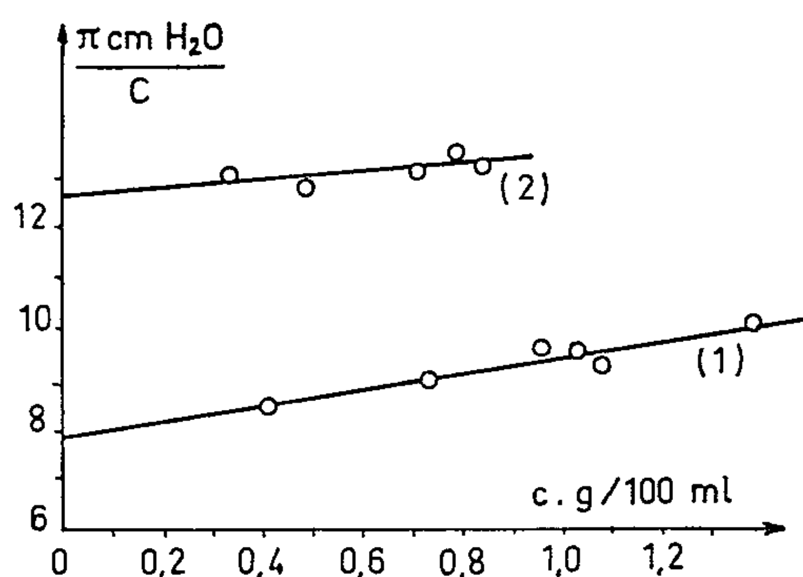


Fig. 2. — Alcool polyvinylique.
Variation de la pression osmotique réduite en fonction de la concentration.
Courbes : (1) membrane perméable au soluté; (2) membrane semi-perméable.

Les résultats expérimentaux sont illustrés par des courbes donnant la pression osmotique réduite en fonction de la concentration (*fig.* 1 et 2). On voit que pour chaque série d'expériences et pour chacun des polymères, le caractère linéaire des tracés permet l'extrapolation de la valeur limite du rapport π/c pour $c \to 0$. Ces données sont utilisées dans le calcul des

poids moléculaires selon la loi de Van't Hoff. Les données numériques expérimentales sont résumées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Données numériques expérimentales.

Polymère.	$\lim \frac{\pi}{c}$ ($c \rightarrow 0$). Membrane non sélective.	Membrane semi-perméable.	Valeur de s.	Masse moléculaire $\times 10^{-3}$. M_a.	$M_a \times s$.	M_{th}.
Polyvinylpyrrolidone.....	3,37	11,00	0,266	75,1	20,0	23,0
Alcool polyvinylique.....	7,81	12,64	0,570	32,4	18,5	20,0

De la confrontation des données pour les masses moléculaires, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Conformément à la théorie, les masses apparentes (M_a) sont supérieures aux masses théoriques (M_{th}). La différence entre $M_a = 75\,100$ et $M_{th} = 23\,000$ est particulièrement importante dans le cas de la polyvinylpyrrolidone. Une différence du même ordre de grandeur ($M_a = 63\,240$ contre $M_{th} = 17\,600$) a déjà été trouvées dans les expériences antérieures ([1]) pour la fraction 4 du même polymère. Pour l'alcool polyvinylique, la divergence entre $M_a = 32\,400$ et $M_{th} = 20\,000$, est beaucoup plus faible, tout en restant importante.

2° Les masses moléculaires apparentes corrigées par le coefficient de réflexion, ($M_a \times s$), sont en bon accord avec les masses moléculaires théoriques, aux erreurs d'expériences près. On obtient, en effet, $M_a \times s = 20\,000$ contre $M_{th} = 23\,000$ pour la polyvinylpyrrolidone, et $M_a \times s = 18\,500$ contre $M_{th} = 20\,000$ pour l'alcool polyvinylique.

Il apparaît ainsi que, dans nos conditions expérimentales, la relation proposée pour la détermination du coefficient s, est pratiquement correcte.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

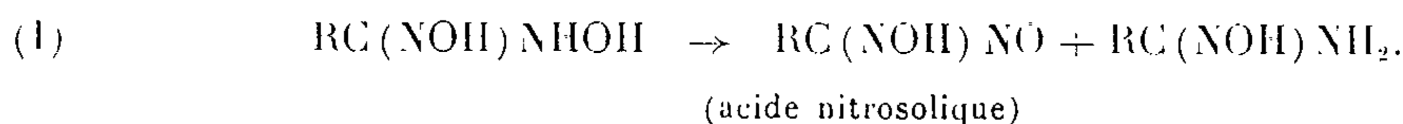
([1]) F. BOYER-KAWENOKI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3544.
([2]) A. J. STAVERMAN, *Rec. Trav. Chim.*, 70, 1951, p. 345.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de dérivés isonitrosés aliphatiques substitués sur le carbone.* Note (*) de M. **Joseph Armand**, transmise par M. Georges Champetier.

On décrit une nouvelle préparation de l'acétoxyamidoxime et de l'éthylnitrosolate de potassium ainsi que le comportement polarographique de l'acétoxyamidoxime et de l'acide éthylnitrosolique. On a précisé la décomposition de l'acétoxyamidoxime et de l'acide éthylnitrolique en milieu alcalin. On a également étudié le comportement polarographique de la formaldoxime azocarbonamide et de l'acide méthylazaurolique, et l'on a montré que ce dernier a une structure probable d'azoïque.

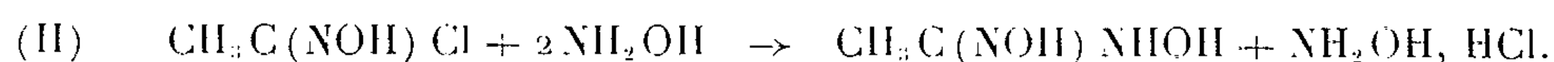
1. Acétoxyamidoxime et acide éthylnitrosolique. — Wieland [1] a montré que les oxyamidoximes RC (NOH) NHOH ($R = H$, CH_3, C_6H_5) réagissent en milieu alcalin suivant la réaction



$$\text{(I)} \qquad RC(NOH)NHOH \rightarrow \underset{\text{(acide nitrosolique)}}{RC(NOH)NO} + RC(NOH)NH_2.$$

Nous avons repris l'étude de ces composés pour préciser leur comportement polarographique et chimique.

A. Préparations. — *α.acétoxyamidoxime* (ACX). — La méthode de Wieland repose sur la réaction



$$\text{(II)} \qquad CH_3C(NOH)Cl + 2NH_2OH \rightarrow CH_3C(NOH)NHOH + NH_2OH, HCl.$$

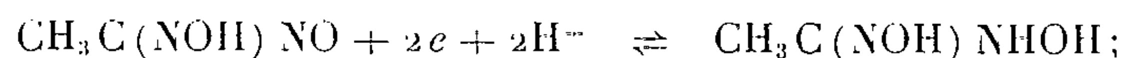
Le ACX, instable à l'état libre, est isolé sous forme de chlorhydrate. Plusieurs essais ont donné un mauvais rendement d'un produit mélangé de chlorhydrate d'hydroxylamine très difficile à séparer.

Nous avons par contre obtenu un bon rendement (80 %) d'un produit très pur, par réduction de l'acide éthylnitrolique (par la poudre de zinc à —10°C en milieu éthanol-acide sulfurique) et précipitation du chlorhydrate par une solution saturée de HCl dans l'éther.

β. *Éthylnitrosolate de potassium.* — Wieland [2] utilisait la réaction (I) et obtenait difficilement 25 % de rendement par rapport au ACX.

Nous avons opéré en oxydant à 0°C le ACX par KIO_4 en milieu alcalin puis en extrayant à l'éther l'acide éthylnitrosolique (ETN) —après acidification à pH 6 environ — et en précipitant le sel de potassium par addition de la solution éthérée à de la potasse méthanolique (Rdt 75 %).

B. Polarographie. — Le ACX et le ETN forment un système réversible. $E_{1/2}$ varie linéairement avec le pH : à 20°C, au-dessous de pH 5,75 (pK du ETN mesuré par spectrophotométrie : $\varepsilon_{ETN} = 7\,350$ à 284 mμ et 12 à 720 mμ; $\varepsilon_{ion} = 25\,500$ à 336 mμ et 22 à 660 mμ), on a $E_{1/2} = +\,0{,}42\ V - 0{,}057\ pH$ correspondant au système



$$CH_3C(NOH)NO + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons CH_3C(NOH)NHOH;$$

entre pH 5,75 et 10,75,

$E_{\frac{1}{2}} = +0,61\,V - 0,087\,pH$ $[CH_3C(NO^-)NO + 2e + 3H^+ \rightleftharpoons CH_3C(NOH)NHOH]$;

enfin au-dessus de pH 10,75,

$E_{\frac{1}{2}} = +0,29\,V - 0,057\,pH$ $[CH_3C(NO^-)NO + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons CH_3C(NO^-)NHOH]$.

Entre pH 4 et pH 7 le ACX a également une vague cathodique de 2 F correspondant à la réduction en acétamidoxime ($E_{1/2}$ varie entre — 1,5 V et — 1,65 V).

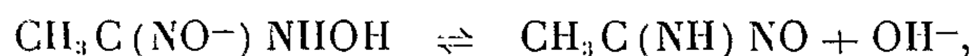
C. Comportement chimique du ACX. — α. *En milieu acide* l'ion positif (pK 4,95) s'hydrolyse :



$$CH_3C(NOH)NHOH_2^+ + H_2O \rightarrow CH_3C(NOH)OH + NH_2OH_2^+.$$

La réaction est du premier ordre par rapport à l'ion; $k = 2,65.10^{-4}\,mn^{-1}$ à 30°C ne varie ni avec le pH ni avec la force ionique (entre pH 0 et 3).

β. *En milieu alcalin*, la réaction (I) est du premier ordre par rapport à $CH_3C(NO^-)NHOH$; si l'on prend 10,75 comme pK (*cf.* § 1 B) : $k = 0,5\,mn^{-1}$ à 20°C. On peut supposer l'étape lente suivante (par analogie avec l'hydrolyse de $CH_3C(NOH)Cl$ [4]) :



$$CH_3C(NO^-)NHOH \rightleftharpoons CH_3C(NH)NO + OH^-,$$

le dérivé nitrosé réagissant ensuite rapidement avec une autre molécule de ACX pour donner un azoxyque instable se décomposant en ion nitrosolate et acétamidoxime. Au-dessus de pH 13 apparaît un composé jaune dont le pourcentage croît avec le pH (nous n'avons pas pu l'isoler de même que Wieland). Il redonne à la longue l'ion nitrosolate, ce qui a fait supposer à Wieland [2] que c'était un intermédiaire de la réaction (I).

Notre étude cinétique a montré qu'il provenait d'une réaction concurrente de (I), la vitesse de transformation du composé jaune en ion nitrosolate étant, à un pH donné, bien inférieure à la vitesse d'apparition directe de l'ion nitrosolate.

2. Formaldoxime azocarbonamide et acide méthylazaurolique. — A. Formaldoximazocarbonamide (FDZ) : $HC(NOH)N{=}NCONH_2$. — On l'a préparé selon la méthode de Wieland [3]. Le FDZ a un spectre d'azoïque, $\varepsilon_1 = 7\,400$ à 265 mμ; $\varepsilon_2 = 60$ à 425 mμ et forme un système réversible en polarographie avec le dérivé hydrazo correspondant synthétisé [3] : $E_{1/2} = 0,43\,V - 0,058\,pH$ en dessous de pH 7,3 (pK mesuré par spectrophotométrie : $\varepsilon_{ion} = 16\,600$ à 340 mμ) et $E_{1/2} = 0,62\,V - 0,058\,pH$ au-dessus de pH 7,3 correspondant respectivement au système : FDZ-dérivé hydrazo et ion du FDZ-dérivé hydrazo.

B. Acide méthylazaurolique (MTZ). — Wieland [3] lui attribuait une structure nitrosée HC (NO) NNH C (NOH) H.

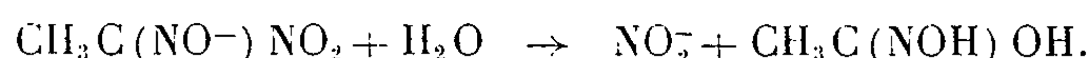
a. Acidité. — La courbe de titrage met en évidence deux acidités ($pK_1 = 7{,}4$; $pK_2 = 9{,}2$) confirmées par le sel de baryum (N/Ba en poids : théorique, 22,25 %; trouvé, 22,3 %) et par l'étude spectrophotométrique (acide $\varepsilon_1 = 20\,000$ à 295 mμ; $\varepsilon_2 = 170$ à 400 mμ; ion 1 : $\varepsilon = 28\,500$ à 345 mμ; ion 2 : $\varepsilon = 32\,500$ à 360 mμ) faisant apparaître deux points isobestiques.

b. Polarographie. — Jusqu'à pH 10 environ on a une vague de 2 F dont $E_{1/2}$ varie linéairement avec le pH : $E_{1/2} = 0{,}225\ \text{V} - 0{,}050\ \text{pH}$ au dessous de pH 7,4 et $E_{1/2} = 0{,}60\ \text{V} - 0{,}100\ \text{pH}$ au-dessus. A partir de pH 10 la vague se scinde en deux, la hauteur relative de la deuxième croissant rapidement avec le pH; elle reste seule au-dessus de pH 11. Deux électrolyses à potentiel contrôlé, l'une à pH 5,8, l'autre à pH 10,7 fournissent 95 % d'hydrazoformoxime identifié par comparaison de la courbe $E_{1/2} = f$ (pH) (vague anodique) des solutions électrolysées et d'une solution faite avec de l'hydrazoformoxime synthétique ([3]) : $E_{1/2} = 0{,}36\ \text{V} - 0{,}060\ \text{pH}$ au-dessous de pH 8,8 et $E_{1/2} = 0{,}80 - 0{,}110\ \text{pH}$ au-dessus.

c. Structure. — Les deux acidités de l'acide et la faible valeur de pK_2 conduisent à penser que l'ion 2 à une structure azoïque HC (NO^-) N=N C (NO^-) H; cela explique également la réduction à pH 10,7 en hydrazoformoxime, et la coloration rouge en milieu alcalin. L'acide peut avoir, soit une structure azoïque, soit la structure proposée par Wieland. Le spectre ultraviolet (spectre d'azoïque et absence de bande entre 600 et 800 mμ) et la courbe $E_{1/2} = f$ (pH) analogue à celle du FDZ pour l'acide et l'ion 1 sont nettement en faveur de la structure azoïque, ce qui explique également la réduction en hydrazoformoxime à pH 5,8.

Remarque. — Wieland expliquait la réaction (I) par la formation d'un composé intermédiaire de formule R—C (NOH) N = NC (NOH) R. L'ion 2 étant stable, cela exclut son hypothèse; par contre, en milieu très alcalin (NaOH 10 N) la formation d'acide azaurolique à partir des oxyamidoximes ([2]) s'explique par la structure de l'ion 2, Bamberger ([6]) ayant montré que, dans des conditions analogues, la phénylhydroxylamine donnait de l'azobenzène.

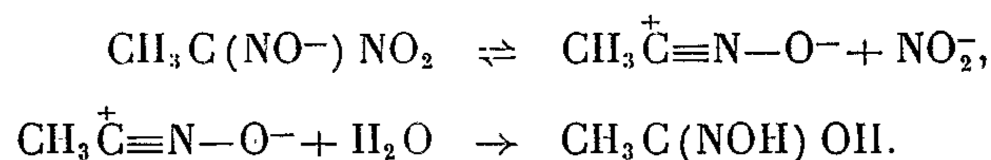
3. Hydrolyse de l'acide éthylnitrolique : $CH_3C\,(NOH)\,NO_2$. — Son ion se décompose suivant la réaction



$$CH_3C\,(NO^-)\,NO_2 + H_2O \rightarrow NO_2^- + CH_3C\,(NOH)\,OH.$$

NO_2^- a été dosé par polarographie ([5]) et l'acide hydroxamique par son complexe du fer en présence de semicarbazide pour fixer NO_2^- gênant. La réaction est du premier ordre par rapport à l'ion avec $k = 7{,}3 \cdot 10^{-2}\ \text{mn}^{-1}$ à 40°C (pK = 7,15). Par analogie avec l'hydrolyse de CH_3C (NOH) Cl ([4]),

on peut supposer une réaction en deux étapes, la première étant lente :

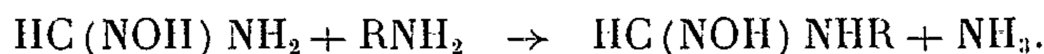


$$CH_3C(NO^-)NO_2 \rightleftharpoons CH_3\overset{+}{C}{\equiv}N{-}O^- + NO_2^-,$$

$$CH_3\overset{+}{C}{\equiv}N{-}O^- + H_2O \rightarrow CH_3C(NOH)OH.$$

L'oxyde de nitrile donne en effet rapidement l'acide hydroxamique en milieu alcalin.

Remarque. — Nous avons trouvé que l'hydroxylamine réagit en solution légèrement basique sur l'oxyde d'acétonitrile pour donner du ACX [ce qui explique d'ailleurs le mécanisme de la réaction (II)]. D'autre part, Wieland a montré que la formamidoxime HC (NOH) NH_2 réagissait en milieu neutre sur les composés de formules $RNH_2(R = OH, C_6H_5NH, NH_2 CONH)$ suivant la réaction



$$HC(NOH)NH_2 + RNH_2 \rightarrow HC(NOH)NHR + NH_3.$$

Il est donc plausible de penser qu'on a encore un mécanisme analogue à l'hydrolyse de CH_3C (NOH) Cl, ce qui montre le comportement semblable de ces dérivés isonitrosés.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) H. WIELAND, *Berichte der Deut. Chem. Gesell.*, 38, 1905, p. 1448 et 39, 1906, p. 1481.
(2) H. WIELAND, *Liebigs Annalen*, 353, 1907, p. 65-105.
(3) H. WIELAND, *Berichte der Deut. Chem. Gesell.*, 42, 1909, p. 4175-4191.
(4) P. SOUCHAY et J. ARMAND, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4907.
(5) J. ARMAND et P. SOUCHAY, *Chim. Analyt.*, 44, 1962, p. 239-242.
(6) E. BAMBERGER, *Berichte der Deut. Chem. Gesell.*, 33, 1900, p. 271-274.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la dégradation alcaline d'une solution d'acide leuconique.* Note (*) de MM. **Maurice Fleury** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Champetier.

En tampon carbonate, l'acide leuconique subit vraisemblablement une transposition benzilique; l'ouverture du cycle engendre, en quantités égales, de l'acide tartrique et de l'acide dicétohydroxyglutarique qui, sous sa forme énolisée constitue, à notre connaissance, un terme nouveau dans la série des ènediols-α, α' carbonylés.

Alcalinisation d'une solution d'acide leuconique. — Une solution d'acide leuconique, obtenue par oxydation de l'acide croconique par le brome, alcalinisée modérément par le carbonate de sodium, donne une coloration violette fugace, suivie de l'apparition d'un précipité blanc dont l'étude est en cours. D'autre part, la courbe de titrage-retour obtenue après un titrage aller par 2 équiv de soude, est décalée d'une acidité, ce qui met en évidence une réaction d'ouverture, génératrice d'acidités carboxyliques. Apparaissent également : une bande d'absorption dans l'ultraviolet; des vagues polarographiques cathodiques et anodiques. Ces manifestations proviennent du même corps, car elles décroissent simultanément à l'air. Il doit s'agir d'un ènediol-α carbonylé; mais il ne représente que la moitié des produits d'ouverture, comme le confirme un titrage à l'iode ainsi que la hauteur de la vague anodique rapportée à celle de l'acide ascorbique.

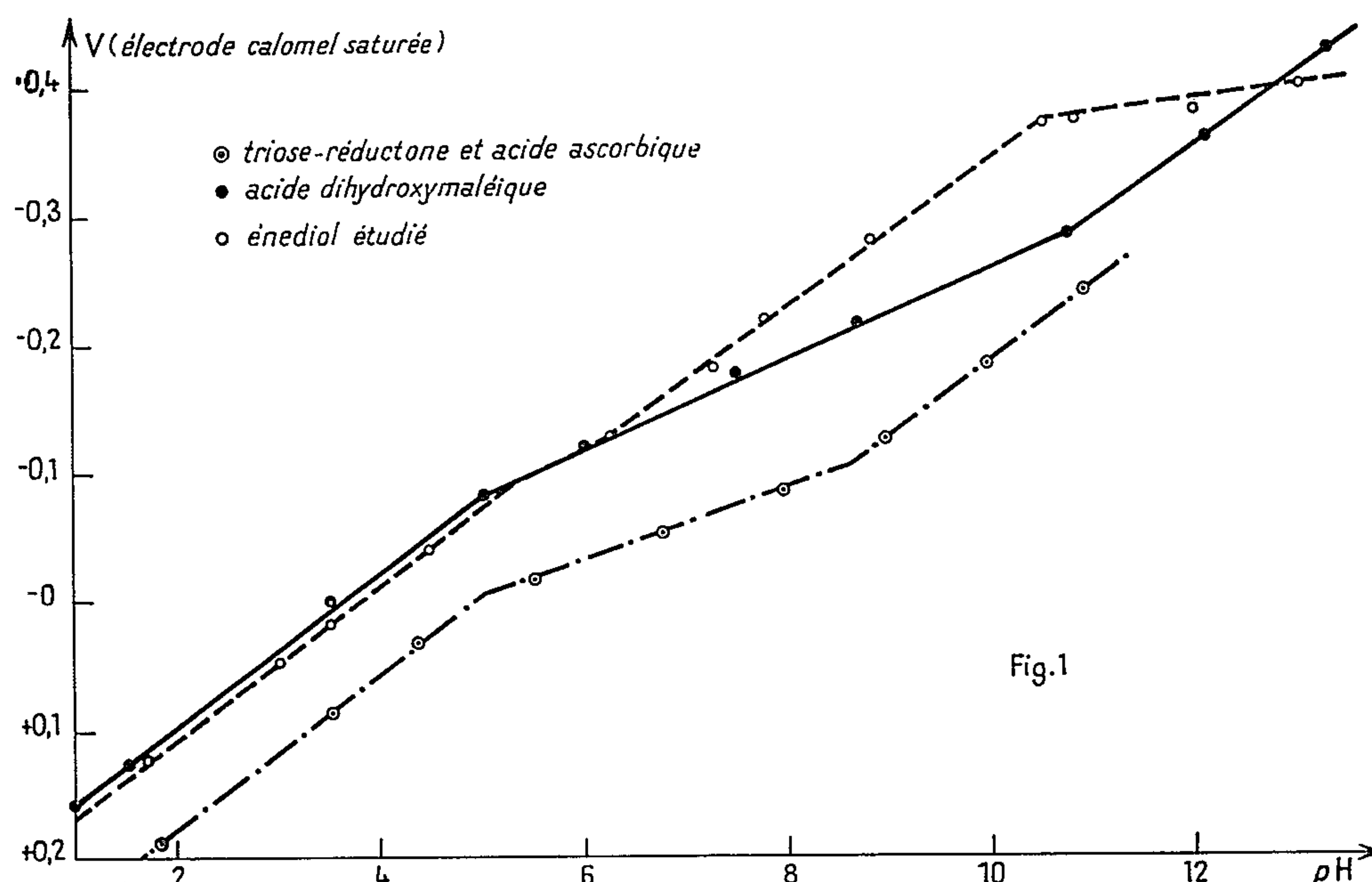
Effectivement, un sel de baryum peut être isolé en milieu acétique sans que se trouvent altérées les manifestations de l'ènediol-α carbonylé : Une solution d'acide leuconique est introduite goutte à goutte dans un volume égal de tampon carbonate (pH 10,5) préalablement désoxygéné. Acidifier vers pH2 sous courant d'azote, pour chasser le CO_2; réalcaliniser vers pH 4,5 et précipiter par $BaCl_2$. Centrifuger. La solution surnageante est précipitée vers pH 12, à l'abri de l'air.

Étude du sel de baryum précipité vers pH 4,5. — Le sel, repris par l'acide sulfurique dilué, après centrifugation de $BaSO_4$, ne fournit aucun spectre ni aucune vague polarographique; l'alcalinisation ne modifie pas cette passivité. Bien qu'un titrage alcalimétrique montre l'existence d'une acidité de force moyenne (pK $\neq$ 4,5), la solution ne se décarboxyle pas en milieu acide.

Si à une solution de nitrate de bismuth dans le glycérol, on ajoute la solution sulfurique, il se produit une hydrolyse; la solution donne la réaction de Berg et Uffelman. Ces deux tests sont spécifiques des *acides alcools.* Il s'agit *d'acide tartrique* comme le montrent l'analyse du sel de baryum et la réaction de Moëhler, positive.

Étude du sel de baryum précipité vers pH 12. — Par redissolution dans l'acide sulfurique dilué du sel de baryum rigoureusement soustrait à l'action de l'oxygène de l'air, spectre et polarogramme sont identiques à ceux fournis par une solution d'acide leuconique au même pH.

1° *Comportement spectrophotométrique dans l'ultraviolet.* — La salification de deux acidités s'accompagne d'un effet bathochrome très net : La première forme, présente un maximum à 250 mμ ($\varepsilon = 4\,000$ de pH 0 à 2); la deuxième forme à 275 mμ ($\varepsilon = 6\,500$ de pH 5 à 6,5); enfin la troisième forme à 330 mμ ($\varepsilon = 4100$ à pH 10,50). Les spectres des deux dernières formes présentent un point isobestique à 293 mμ, ce qui permet d'évaluer le pK de l'acidité faible correspondante : $pK_3 = 8,65$. Ce résultat est



en accord avec la valeur fournie par le titrage alcalimétrique du sel de baryum redissous dans l'acide sulfurique dilué : Deux acidités sont visibles : $pK_2 = 4,2$ et $pK_3 = 8,6$.

2° *Comportement polarographique.* — Malgré le caractère irréversible de l'oxydation polarographique des ènediols, leurs vagues anodiques correspondent à une pente thermodynamique dans un large domaine de pH, la variation de $E_{1/2}$ étant voisine de 0,06 V par unité de pH. La figure 1 montre que, en milieu alcalin, ce nouveau terme est plus réducteur que l'acide ascorbique, la triose-réductone et l'acide dihydroxymaléique.

Au-dessus de pH 5, la pente est comparable pour la vague cathodique, et sa hauteur est équivalente à celle de la vague anodique, 1 F par rapport à la concentration *initiale en acide leuconique.* Les potentiels $E_{1/2}$ sont voisins de ceux fournis par l'acide croconique (R) et son dérivé réduit (RH_2),

ionisés, ce qui implique la présence d'un groupement ènediol-α, α' dicarbonylé dans la molécule étudiée [1] :

```
—C——C═══C——C—
 ‖   |   |   ‖
 O   OH  OH  O
```

Au-dessous de pH 5, cette vague diminue et disparaît; une autre vague lui succède, beaucoup moins négative, ne faisant plus que 0,5 F.

3° *Oxydation par l'iode en milieu acétique.* — Elle permet d'évaluer la quantité d'ènediol présente en solution; l'oxydation s'effectue alors sans décarboxylation. Au contraire si l'ènediol est laissé en contact pendant 24 h avec un excès d'iode, 6 équiv sont consommés, tandis qu'apparaissent quantitativement 1 mol d'acide mésoxalique et 2 mol de CO_2. L'acide mésoxalique est dosé grâce à la vague de réduction du carbonyle, déshydraté en milieu alcalin, ou par sa semicarbazone. Cette réaction permet d'affirmer que l'ènediol étudié est en C_5 :

```
  |
—C—C—C═══C——C—
  |  ‖  |    |   ‖
     O  OH   OH  O
```

4° *L'analyse du sel de baryum* précipité en milieu alcalin, à l'abri de l'air, fournit un rapport C/Ba $\neq$ 3,35. L'ènediol étant en C_5, trois acidités doivent être salifiées, dont les deux visibles sur la courbe de titrage, et une autre, plus forte. Le produit analysé correspond aux valeurs calculées à partir de la formule

$$Ba_{\frac{1}{2}}OCO{-}C(OH)=C\left(OBa_{\frac{1}{2}}\right)CO{-}CO_2Ba_{\frac{1}{2}},\ 2{,}7\,H_2O$$

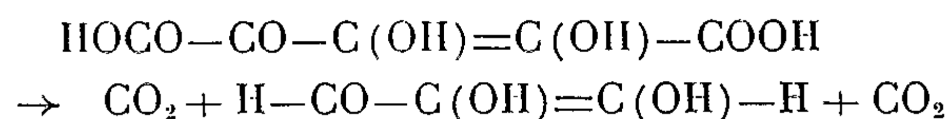
C, 14,5 % (calculé, 14,1 %); H, 1,52 % (calculé, 1,50 %); Ba, 48,3 (calculé, 48,2 %). Cette structure est confirmée par les deux expériences suivantes.

5° *Évolution en milieu alcalin.* — A 60°C, dans la soude 0,1 N désoxygénée pendant 30 mn, 50 ml de solution 10^{-2} M de l'ènediol en C_5 sont intégralement transformés en hydroxypyruvate condensé [2]. La coupure hydrolytique est génératrice d'acide oxalique dont le dosage manganimétrique effectué sur le sel de calcium confirme le caractère quantitatif de la réaction

```
HOCO—CO—|—C(OH)=C(OH)—COOH
     HO—|—H
        ↓
HOCO—CO₂H + HC(OH) = C(OH)—COOH
```

6° *Décarboxylation en milieu acide.* — Si 25 ml de solution 10^{-2} M de l'ènediol en C_5 sont maintenus à pH $\leq$ 1, pendant 2 h à 85°C (ou pendant 24 h à 25°C), il apparaît quantitativement 2 mol de CO_2 et 1 mol de triose-réductone, caractérisée par son comportement polarographique

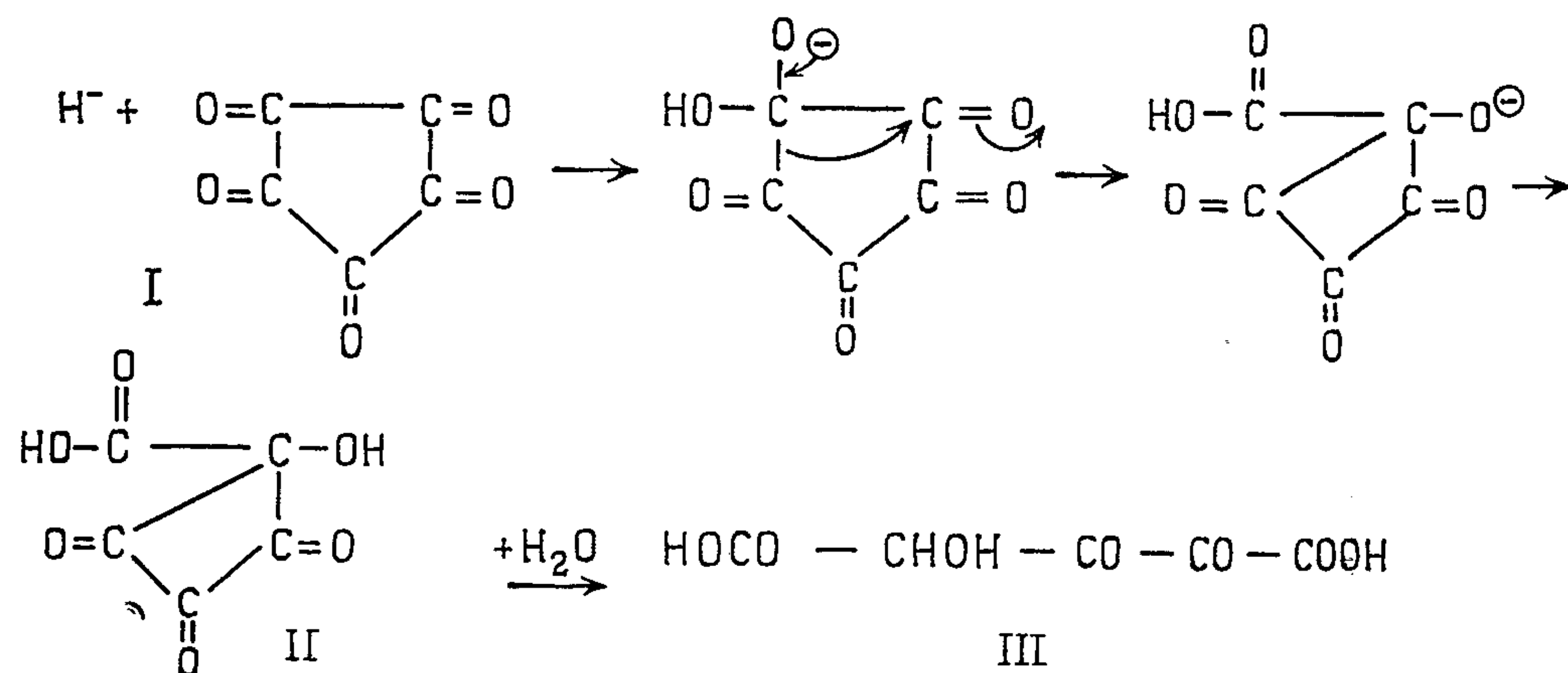
et spectrophotométrique, et par l'analyse de la semicarbazone insoluble de la déhydroréductone :



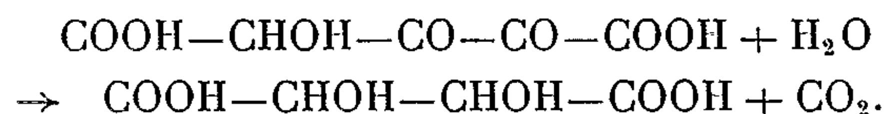
$$\mathrm{HOCO-CO-C(OH)=C(OH)-COOH}$$
$$\rightarrow \mathrm{CO_2 + H-CO-C(OH)=C(OH)-H + CO_2}$$

Il n'a pas été isolé de stade intermédiaire correspondant à la perte d'une seule molécule de CO_2, comme c'est le cas dans la décarboxylation de l'acide dihydroxymaléique (3).

Bilan de réaction. — Pour le mécanisme d'ouverture du cycle de l'acide leuconique, on peut envisager une transposition benzilique (pour simplifier l'écriture, l'hydratation des carbonyles n'a pas été représentée).



(II) subirait une coupure hydrolytique en acide dicéto-2.3 hydroxy-4 glutarique (III); une moitié s'énoliserait tandis que l'autre subirait une seconde transposition benzilique génératrice d'acide tartrique et de CO_2 :



$$\mathrm{COOH-CHOH-CO-CO-COOH + H_2O}$$
$$\rightarrow \mathrm{COOH-CHOH-CHOH-COOH + CO_2.}$$

Il a été vérifié, à cet égard, que, dans une solution d'acide leuconique alcalinisée par 2 équiv, puis réacidifiée à pH2 il y avait dégagement de 0,5 mol de CO_2 par molécule d'acide leuconique.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Arcamone, Prévost et Souchay, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953.

(2) M. Fleury et P. Souchay, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1472.

(3) M. Fleury, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1951.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse directe par des piles galvaniques de produits liquides ou solides.* Note (*) de M. **Alain Berton**, présentée par M. René Fabre.

Différents montages galvaniques sont décrits qui permettent, par la simple mesure d'une variation de courant entre deux électrodes, de doser certaines substances chimiques à l'état liquide ou solide.

Nous avons déjà décrit des systèmes galvaniques simples — les osmopiles — sensibles à des traces de gaz et de vapeurs ([1]). Nous en avons étendu l'application du principe à l'analyse de liquides et de solides : une des électrodes, en contact avec un électrolyte, judicieusement choisi, et mise en présence de la substance analysée, se polarise d'autant plus que la concentration du composé actif, constituant cette dernière, est plus grande.

Pour que la réaction électrochimique soit la plus complète possible, il faut qu'elle s'effectue au voisinage le plus proche de la zone de contact électrode-électrolyte. A cet effet, plusieurs montages peuvent être utilisés.

— L'électrode, généralement sous la forme d'un tamis de platine de quelques centimètres carrés, est placée horizontalement à la surface de l'électrolyte, l'autre électrode, de référence, se trouvant complètement immergée. On verse sur le tamis un volume bien déterminé et toujours le même du liquide analysé (par exemple une goutte de 0,05 ml). On peut également y déposer une petite quantité du solide sous la forme massive ou pulvérulente.

Si une réaction électrochimique a lieu, on observera des variations positives ou négatives de courant qui seront comparées, dans les mêmes conditions, avec celles obtenues à partir d'étalons de composition connue. Le retour aux conditions initiales, après chaque mesure, se fait soit par agitation, soit par renouvellement de l'électrolyte.

— Une autre méthode consiste à imprégner au préalable l'électrode (sous la forme d'un manchon en tamis métallique ou d'une tige poreuse, par exemple en carbone) avec le liquide, puis à la plonger dans l'électrolyte.

Après la réaction, l'électrode est nettoyée avec de l'eau ou une solution aqueuse adéquate.

Cette méthode conduit à des mesures très reproductibles.

— Dans le cas où une des électrodes joue un rôle très actif (par corrosion), on peut plonger simultanément les deux électrodes dans le liquide analysé même, celui-ci jouant le rôle d'électrolyte (tel quel ou après addition d'un produit ionisant, comme l'acide acétique dans le cas des substances organiques neutres).

Les électrodes sont ramenées à leur état initial par lavage ou en les remplaçant par d'autres éléments vierges. Si ceux-ci sont sous la forme de fils ou de rubans, la partie usagée pourra être coupée.

— Pour des mesures continues, on peut faire appel à des électrodes circulaires tournant dans l'électrolyte ou à une électrode verticale (ruban-tamis, tube ou tige poreuse) le long de laquelle coule continûment l'électrolyte auquel vient se mélanger d'une manière régulière le liquide analysé.

Suivant ces montages, et, en employant des électrolytes oxydants ou réducteurs, nous mettons au point des méthodes d'analyse très sensibles de différents composés chimiques à l'état liquide ou solide, par exemple eau oxygénée, peroxydes, substances salines dans des solutions (sel de cuisine dans des produits alimentaires; fluorures, cyanures, carbonates dans des liquides industriels), sucres, composés organiques à fonctions chimiques bien définies dans des mélanges; détermination du degré hygrométrique de liquides, études de couches superficielles, etc.

Parmi les systèmes galvaniques possibles pour de telles analyses, nous avons choisi ceux qui conduisent aux mesures les plus reproductibles, les autres présentant des polarisations résiduelles trop importantes.

La plupart de ces systèmes ont été appliqués aux osmopiles. A titre d'exemple, nous citerons la pile platine-hypochlorite de soude-platine, qui permet, entre autres, le dosage de très petites quantités d'eau oxygénée (moins de un millionième de volume d'oxygène pour une prise d'essai de 1ml) et cela sans amplification du courant galvanique, en utilisant simplement comme appareil de mesure un microampèremètre à aiguille.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) A. Berton, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 126 et 257, 1963, p. 679; A. Berton et M. Guillot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1867; A. Berton, *Mises au point de Chimie analytique*, 10e série, 1962, p. 5-22.

(*Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des hydrates de l'oxalate de baryum à 12°.* Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Jacqueline Laniepce**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude des réactions des ions $C_2O_4^{2-}$ et Ba^{2+}, à 12°, en fonction de leur concentration et du pH a permis de préciser les zones de précipitation des hydrates de l'oxalate de baryum à 3,5, 2 et 0,5 H_2O et des sels acides BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ et $2BaC_2O_4$, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$. Ces divers composés ont été caractérisés par leurs équidistances réticulaires.

Les conditions expérimentales ont été semblables à celles choisies pour l'étude de la formation immédiate des autres oxalates alcalino-terreux [1] et les résultats obtenus par examens rœntgenographiques groupés suivant des notations analogues (*fig.* 1 et 2).

1. Par addition d'ions Ba^{2+} aux solutions contenant les ions $C_2O_4^{2-}$ en excès, l'oxalate BaC_2O_4, 3,5 H_2O [2] précipite en milieu très dilué à partir de pH 1,5 jusqu'à pH 11.

Lorsque la concentration des ions $C_2O_4^{2-}$ augmente, le pH intervient; au-dessus de pH 2,5, on constate d'abord la précipitation du mélange de sel à 3,5 H_2O et de semi-hydrate $2BaC_2O_4$, H_2O [3], ensuite, à la concentration 0,25, de ce dernier sel à l'état de pureté.

De pH 2,5 à 1, des oxalates acides [4] prennent naissance : $2BaC_2O_4$, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$, noté Sa et BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$, noté Sb. Le premier, instable, évolue rapidement vers le second, surtout aux pH les plus faibles, ce qui explique peut-être qu'il apparaisse presque toujours en mélange avec lui. Le sel le plus acide précipite à l'état de pureté de la concentration 0,25 à 0,8.

L'étude est limitée par la précipitation des oxalates neutre et acide de sodium et de l'acide oxalique au-delà de certaines concentrations.

2. Si l'ordre des réactifs est inversé, le pH n'intervient plus. L'hydrate à 3,5 H_2O précipite seul jusqu'à la concentration 0,4 et au-dessus en mélange avec le dihydrate BaC_2O_4, $2H_2O$ [5] qui peut se présenter à l'état de pureté aux concentrations les plus élevées.

L'hydrate à 3,5 H_2O peut donc se former en solution diluée quel que soit le mode opératoire, le semi-hydrate seulement en présence d'un excès d'ions $C_2O_4^{2-}$, le dihydrate uniquement si les ions Ba^{2+} sont en excès.

Nous n'avons par retrouvé les hydrates à $3H_2O$ [6], 1,5 [7] et $1H_2O$ [8].

Les oxalates à 3,5 et $2H_2O$, le sel acide BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ sont stables en présence de leur liqueur mère, alors que le semi-hydrate se transforme en sel à 3,5 H_2O. Les sels neutres et acides peuvent être lavés à l'eau, l'alcool et l'éther et séchés rapidement à l'air. Ils se conservent à l'air à la température ordinaire, à l'exception de l'hydrate à 3,5 qui se trans-

forme en monohydrate [6] BaC_2O_4, H_2O au bout de trois semaines d'exposition.

Ainsi comme dans le cas des deux autres alcalino-terreux étudiés, le degré d'hydratation des oxalates neutres dépend de la concentration des réactifs

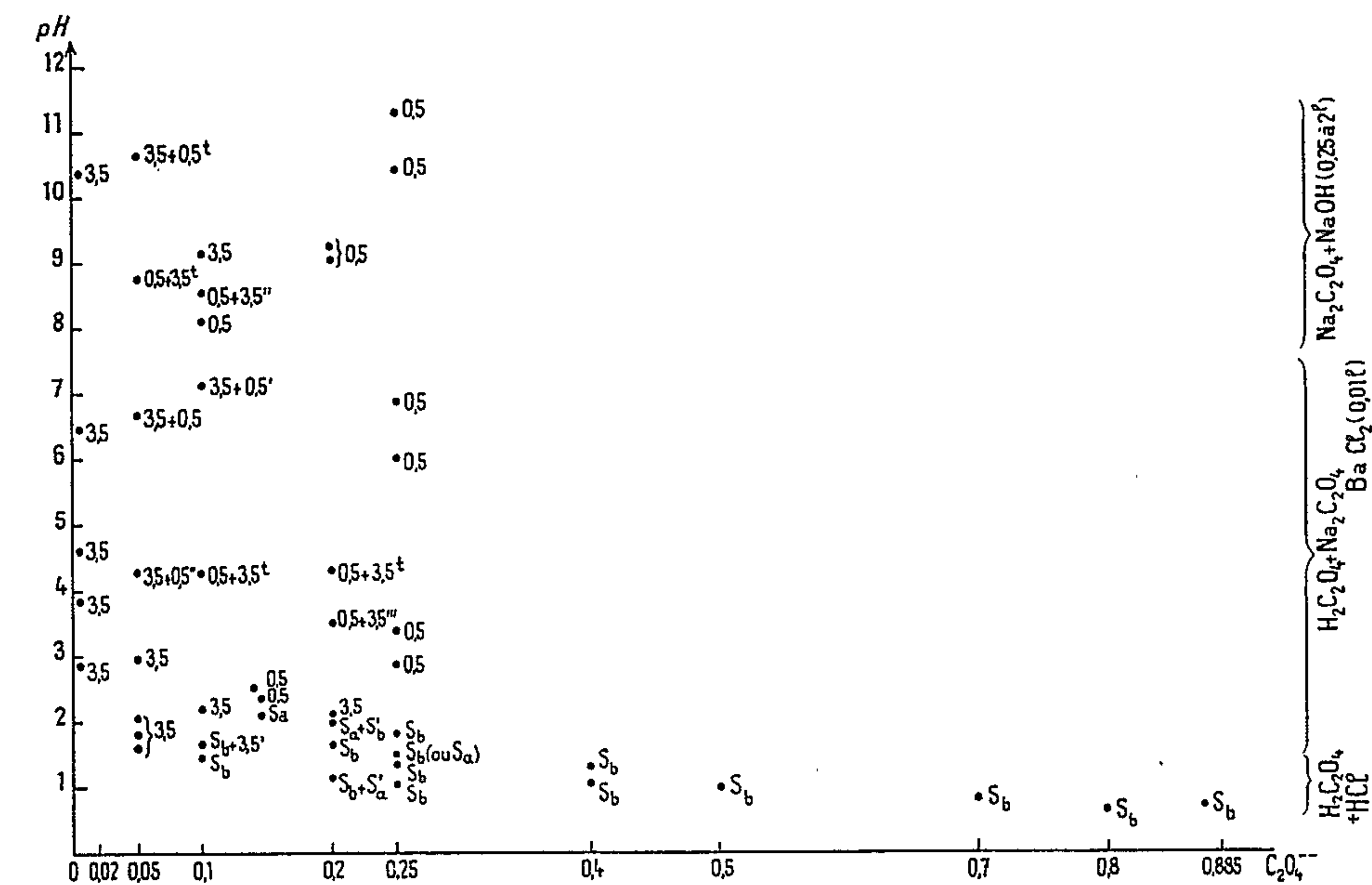


Fig. 1.

et par suite de l'ordre dans lequel ils sont versés. Toutefois, le pH ne semble plus intervenir, la formation des sels acides pouvant être interprétée comme une action de masse de l'acide oxalique.

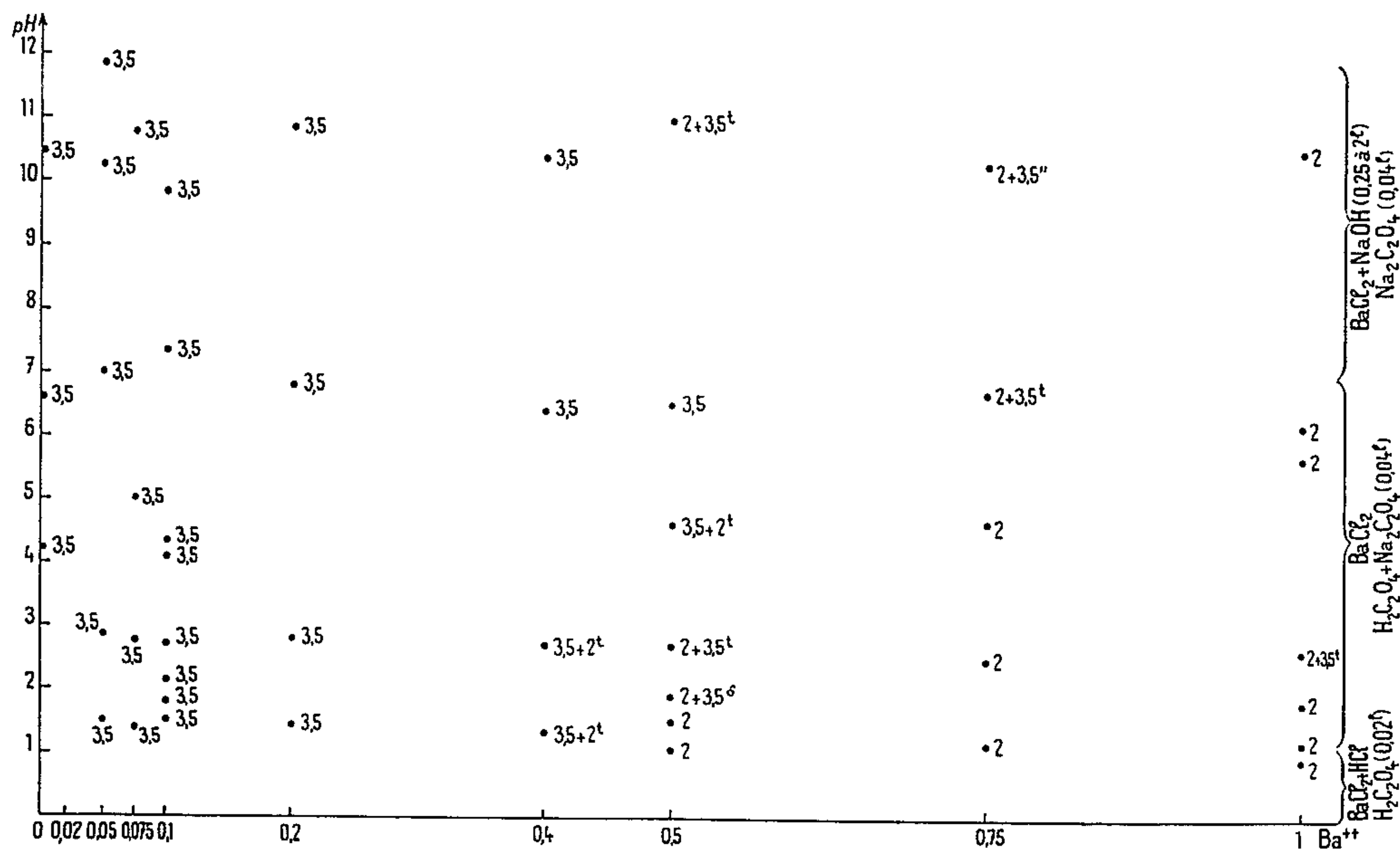


Fig. 2.

Les oxalates neutres de baryum obtenus à 12°, diffèrent de ceux de calcium et de strontium par leur degré d'hydratation. Le semi-hydrate n'a pas de correspondant dans le cas des deux premiers alcalino-terreux, le monohydrate n'apparaît pas alors qu'il se rencontrait très fréquemment en mélange avec les oxalates de calcium et de strontium plus hydratés. Le sel BaC_2O_4, $2H_2O$ n'accepte pas d'eau zéolithique comme ceux de calcium et de strontium, et ne présente pas la relation étroite d'isomorphisme qui les relie. Enfin, le sel le plus hydraté est à 3,5 H_2O au lieu de 3. Il offre des zones de formation très étendues, alors que le trihydrate de calcium n'apparaît qu'entre des limites étroites de pH et que le trihydrate de strontium n'a été qu'entrevu.

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes des divers sels obtenus sont les suivantes :

BaC_2O_4, 0,5 H_2O : 8,35 F; 7,86 f; 7,58 m; 5,07 f; 4,84 F; 4,79 fff; 4,70 ff; 4,35 ff; 4,18 ff; 3,86 m; 3,80 f; 3,76 fff; 3,73 f; 3,53 f; 3,41 ff; 3,40 f; 3,22 f; 3,17 FF; 3,08 m; 2,96 ff; 2,92 fff; 2,84 f; 2,80 ff; 2,67 f; 2,63 ff; 2,62 fff; 2,53 f; 2,50 ff; 2,45 fff; 2,43 fff; 2,40 f; 2,30 fff; 2,27 m; 2,24 fff; 2,22 ff; 2,20 ff; 2,16 fff; 2,13 ff; 2,12 ff; 2,09 f; 2,08 fff; 2,06 fff; 2,01 ff; 1,99 fff; 1,96 ff; 1,95 fff; 1,94 ff; 1,93 fff; 1,87 fff; 1,86 fff; 1,85 ff; 1,82 fff; 1,80 fff; 1,79 fff; 1,77 ff; 1,68 fff; 1,64 ff; 1,60 ff; 1,58 fff; 1,57 fff; 1,55 fff; 1,54 ff; 1,52 fff; 1,50 ff; 1,44 ff; 1,42 fff; 1,37 ff; 1,33 fff; 1,32 fff; 1,31 fff; 1,26 ff; 1,19 ff.

BaC_2O_4, 1H_2O : 5,83 m; 5,16 FF; 4,91 ff; 4,29 F; 3,99 F; 3,54 m; 3,40 fff; 3,29 ff; 3,22 fff; 3,17 fff; 3,09 FF; 2,92 F; 2,81 ff; 2,79 FF; 2,69 m; 2,48 F; 2,45 fff; 2,35 f; 2,30 ff; 2,28 f; 2,21 m; 2,17 fff; 2,15 fff; 2,11 ff; 2,09 ff; 2,08 f; 1,98 m; 1,97 fff; 1,96 f; 1,94 ff; 1,89 ff; 1,85 f; 1,82 fff; 1,81 fff; 1,78 ff; 1,77 ff; 1,75 f; 1,68 f; 1,64 fff; 1,61 fff; 1,55 m; 1,52 fff; 1,50 fff; 1,48 ff; 1,46 fff; 1,44 f; 1,43 ff; 1,41 ff; 1,39 ff; 1,36 fff; 1,33 ff; 1,31 fff; 1,28 fff; 1,27 fff; 1,26 fff; 1,21 fff; 1,17 fff; 1,15 fff; 1,12 fff.

BaC_2O_4, 2H_2O : 7,27 f; 5,83 ff; 5,53 F; 5,14 FF; 4,76 fff; 4,40 fff; 4,11 m; 4,00 fff; 3,63 ff; 3,47 ff; 3,45 ff; 3,42 ff; 3,25 ff; 3,11 m; 3,04 f; 2,94 f; 2,91 FF; 2,83 f; 2,82 fff; 2,81 fff; 2,76 m; 2,59 f; 2,50 fff; 2,31 ff; 2,28 ff; 2,23 f; 2,21 ff; 2,20 fff; 2,17 ff; 2,16 fff; 2,15 f; 2,11 ff; 2,06 f; 2,05 ff; 1,99 ff; 1,98 ff; 1,94 ff; 1,90 fff; 1,89 ff; 1,86 fff; 1,84 ff; 1,82 fff; 1,78 fff; 1,77 f; 1,76 ff; 1,69 ff; 1,63 fff; 1,62 fff; 1,59 fff; 1,56 ff; 1,55 fff; 1,54 fff; 1,52 ff; 1,51 fff; 1,50 fff; 1,493 ff; 1,487 fff; 1,46 fff; 1,45 fff; 1,43 ff; 1,42 fff; 1,39 fff; 1,38 fff; 1,37 fff; 1,36 fff; 1,34 fff; 1,32 fff; 1,28 ff; 1,21 fff; 1,18 ff.

BaC_2O_4, 3,5 H_2O : 6,86 m; 6,51 ff; 6,14 f; 5,93 ff; 5,45 fff; 5,32 FF; 4,29 fff; 4,19 ff; 3,86 ff; 3,845 f; 3,836 fff; 3,81 FF; 3,69 f; 3,61 f; 3,51 fff; 3,43 ff; 3,35 m; 3,25 f; 3,22 fff; 3,10 f; 3,02 f; 2,96 ff; 2,94 ff; 2,81 f; 2,80 fff; 2,75 fff; 2,72 ff; 2,67 ff; 2,58 ff; 2,56 fff; 2,53 ff; 2,51 fff; 2,50 ff; 2,47 ff; 2,42 f; 2,35 F; 2,34 f; 2,32 ff; 2,28 f; 2,23 fff; 2,224 ff; 2,217 fff; 2,209 fff; 2,19 f; 2,18 ff; 2,17 fff; 2,14 m; 2,07 ff; 2,05 ff; 2,03 ff; 2,00 fff; 1,99 ff; 1,97 fff; 1,95 fff; 1,93 f; 1,92 ff; 1,91 fff; 1,905 fff; 1,900 ff; 1,88 fff; 1,86 fff; 1,85 ff; 1,84 fff; 1,83 ff; 1,82 fff; 1,81 fff; 1,79 ff; 1,77 fff; 1,76 fff; 1,74 ff; 1,73 fff; 1,72 fff; 1,70 ff; 1,67 fff; 1,66 fff; 1,65 fff; 1,63 ff; 1,61 ff; 1,58 fff; 1,55 ff; 1,54 ff; 1,52 ff; 1,51 fff; 1,50 fff; 1,48 fff; 1,475 fff; 1,467 ff; 1,456 ff; 1,432 ff; 1,426 fff; 1,417 fff; 1,410 ff; 1,38 fff; 1,37 fff; 1,35 ff; 1,32 ff; 1,30 fff; 1,28 ff; 1,27 fff; 1,264 fff; 1,257 ff; 1,253 fff; 1,24 fff; 1,18 ff.

BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, 2H_2O : 6,49 FF; 5,64 F; 5,60 ff; 5,00 ff; 4,88 FF; 4,30 f; 4,09 ff; 3,60 fff; 3,57 ff; 3,54 ff; 3,47 f; 3,45 f; 3,27 ff; 3,24 m; 3,12 f; 3,09 m; 2,96 m; 2,82 fff; 2,80 f; 2,77 f; 2,71 fff; 2,64 f; 2,55 ff; 2,53 m; 2,50 ff; 2,47 f; 2,40 f; 2,39 f; 2,36 ff; 2,30 ff; 2,28 fff; 2,26 m; 2,23 fff; 2,18 ff; 2,16 m; 2,15 fff; 2,13 ff; 2,08 f; 2,05 fff; 2,04 ff; 1,954 fff; 1,947 fff; 1,939 fff; 1,930 fff; 1,92 f; 1,91 ff; 1,88 fff; 1,86 ff; 1,85 fff; 1,83 fff; 1,80 fff; 1,79 ff; 1,77 fff; 1,75 fff; 1,73 fff; 1,72 fff; 1,70 ff; 1,69 fff; 1,68 ff; 1,66 ff; 1,65 fff; 1,63 ff; 1,61 fff; 1,59 fff; 1,55 fff; 1,544 fff; 1,537 fff; 1,52 ff; 1,51 fff; 1,50 ff; 1,48 ff; 1,47 fff; 1,45 ff; 1,43 fff; 1,42 fff; 1,41 ff; 1,40 fff; 1,38 ff; 1,37 fff; 1,36 fff; 1,22 fff; 1,21 fff.

$2BaC_2O_4, H_2C_2O_4, 2H_2O$: 9,00 f; 6,13 F; 5,28 m; 4,79 FF; 4,63 ff; 4,48 f; 4,42 ff; 4,12 fff; 4,00 f; 3,90 fff; 3,71 ff; 3,66 m; 3,53 FF; 3,33 f; 3,23 ff; 3,16 f; 3,04 ff; 3,00 f; 2,98 m; 2,87 FF; 2,83 f; 2,80 fff; 2,72 f; 2,70 fff; 2,68 fff; 2,63 m; 2,52 f; 2,50 ff; 2,40 m; 2,38 f; 2,34 ff; 2,32 m; 2,29 fff; 2,25 ff; 2,24 ff; 2,18 f; 2,16 m; 2,14 ff; 2,13 ff; 2,11 fff; 2,09 f; 2,08 fff; 2,06 f; 2,04 fff; 2,02 fff; 2,01 fff; 1,99 fff; 1,96 f; 1,93 ff; 1,90 f; 1,88 f; 1,86 ff; 1,85 m; 1,84 fff; 1,82 ff; 1,80 f; 1,79 ff; 1,78 fff; 1,76 ff; 1,74 m; 1,72 ff; 1,71 ff; 1,66 ff; 1,64 fff; 1,63 ff; 1,61 ff; 1,59 ff; 1,57 fff; 1,56 fff; 1,55 fff; 1,53 ff; 1,52 fff; 1,51 ff; 1,50 fff; 1,49 ff; 1,47 fff; 1,46 fff; 1,45 ff; 1,44 fff; 1,43 ff; 1,415 ff; 1,407 ff; 1,39 fff; 1,37 ff; 1,35 fff; 1,34 fff; 1,33 ff; 1,32 ff; 1,30 ff; 1,28 fff; 1,26 fff; 1,25 ff; 1,23 ff; 1,22 fff; 1,21 ff; 1,19 fff; 1,16 fff; 1,14 fff.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 296 et 257, 1963, p. 910.

(2) E. Groschuff, *Ber. d. Chem. Gesell.*, 34_3, 1901, p. 3313.

(3) Trouvé à l'ébullition par Souchay et Lenssen (*Liebigs Ann. Chem. u. Pharm.*, 99, 1856, p. 36) et par Groschuff (2) qui l'obtient à 0°.

(4) Isolés par G. Bruhns, *Zeit. anorg. allgem. Chem.*, 95, 1916, p. 201.

(5) Préparé par E. Groschuff (2) par hydrolyse du sel acide BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2 H_2O$.

(6) W. O. de Coninck, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), 19, 1916, p. 110.

(7) W. O. de Coninck, *Chemisches Zentrallblatt*, 1, 1917, p. 853.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et la fusion au four à plasma de carbures, nitrures et oxynitrures réfractaires.* Note (*) de M. **François Leprince-Ringuet**, Mlle **Anne-Marie Lejus** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Plusieurs carbures, nitrures et oxynitrures ultraréfractaires, notamment le carbure de zirconium, ont été préparés au four à plasma soit par réaction à l'état solide en plasma neutre, soit par réaction solide-gaz en plasma actif. Leur fusion a été réalisée dans des conditions rigoureuses de pureté et sans la moindre contamination par l'oxygène de l'air.

Dans plusieurs publications précédentes [(1), (2)], nous avons décrit les principes de fonctionnement et la réalisation d'un four à plasma.

Dans cette Note, nous nous proposons d'étudier les conditions d'obtention de différents carbures, nitrures et oxynitrures réfractaires préparés au four à plasma suivant deux méthodes :

— soit par réaction à l'état solide en plasma neutre;

— soit par réaction solide-gaz en plasma actif.

1. *Obtention de carbure de zirconium fondu et de phases dérivées, par réaction à l'état solide en plasma d'argon.* — Les échantillons constitués de mélanges zircone-carbone amorphe de différentes compositions sont comprimés sous forme de cubes, puis chauffés à 2 500°C au four à images. Ils sont ensuite fondus au four à plasma en atmosphère d'argon sur support de cuivre refroidi.

L'étude micrographique et radiocristallographique montre que la réaction conduit à des produits différents suivant la teneur en carbone des échantillons;

a. Pour des teneurs en carbone telles que $C/ZrO_2 < 1/2$, on observe une réduction partielle de la zircone à l'état de zirconium qui apparaît, d'une part aux joints de grains de la zircone, d'autre part sous forme de plaquettes orientées à l'intérieur des cristaux de zircone (*fig.* 1).

b. Pour des teneurs en carbone supérieures ($C/ZrO_2 \geqq 1/2$), une nouvelle phase apparaît aux joints de grains de la zircone. Sa structure est celle du carbure de zirconium (cubique type NaCl) mais son paramètre cristallin est nettement inférieur à celui du carbure de zirconium :

ZrC stœchiométrique : $a = 4{,}700$ Å.

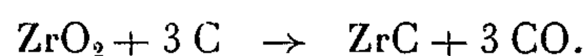
$ZrC_{0,54}$ (limite du domaine d'homogénéité de la phase ZrC) : $a = 4{,}675$ Å (3).

Phase obtenue au four à plasma : $a = 4{,}650$ Å.

Il semble que l'on puisse attribuer ces différences de paramètres à la substitution partielle de l'oxygène au carbone dans la phase obtenue. Celle-ci peut être considérée comme une phase mixte de formule géné-

rale ZrO_xC_y, solution solide intermédiaire entre le carbure ZrC ($a = 4,700$ Å) et le sous-oxyde « ZrO » ($a = 4,620$ Å) ([4]).

c. A mesure que la teneur en carbone des échantillons augmente, on observe la disparition de la phase zircone ($C/ZrO_2 > 2$), puis de la phase zirconium. Finalement pour $C/ZrO_2 = 3$, on obtient le carbure ZrC suivant la réaction



$$ZrO_2 + 3\,C \rightarrow ZrC + 3\,CO.$$

Le carbure préparé est stœchiométrique ($a = 4,700$ Å). Sa fusion (température de fusion : 3 500°C) ([5]) est ainsi réalisée sans la moindre



Fig. 1. — Formation de plaquettes orientées de zirconium au cours de la réduction de la zircone par le carbone (G × 1200).

pollution, comme le prouve l'examen micrographique révélant la perfection de sa structure (*fig.* 2).

2. *Obtention d'oxynitrures d'aluminium par réaction à l'état solide en plasma d'argon.* — Il existe trois oxynitrures d'aluminium AlO_xN_y contenant respectivement 30 % Al_2O_3 (oxynitrure X), 67 à 86 % Al_2O_3 (oxynitrure γ de type spinelle) et 96 % Al_2O_3 (oxynitrure δ de type alymine δ) [([6]), ([7])]. Ils ont été aisément préparés et fondus sans la moindre oxydation par chauffage en plasma d'argon de mélanges en proportions convenables d'alumine et de nitrure d'aluminium AlN.

3. *Préparation de carbures, nitrures et oxynitrures par réaction solide-gaz.* — Pour la préparation des carbures nous avons utilisé des plasmas d'argon chargés de vapeurs de benzène. Le carbure de zirconium a ainsi

été obtenu, soit par injection de zircone en poudre, soit par chauffage d'un échantillon de zircone frittée dans le plasma considéré.

Pour la préparation des nitrures et des oxynitrures nous utilisons un plasma mixte argon + azote. Le traitement de la zircone dans un tel plasma (95 % d'azote) conduit au nitrure ZrN; celui de l'alumine conduit à l'oxynitrure δ (plasma à 20 % d'azote).

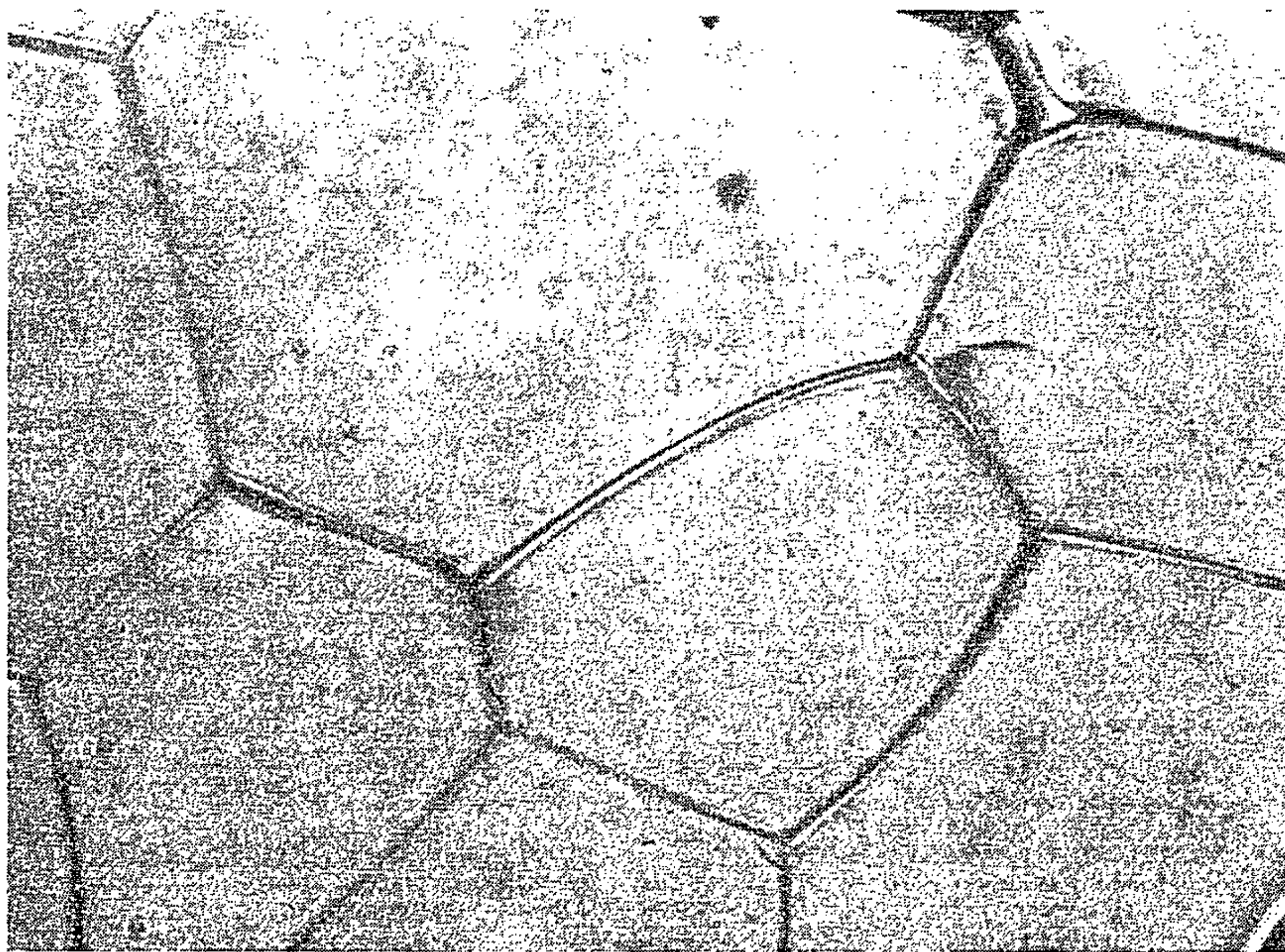


Fig. 2. — Échantillon de carbure de zirconium fondu au four à plasma. Attaque par H_2SO_4 concentré bouillant (G × 825).

Il est particulièrement intéressant de noter que les différents carbures, nitrures et oxynitrures réfractaires sont extrêmement sensibles à l'oxydation. Dans nos expériences, tous ces composés ont été préparés et fondus dans les conditions rigoureuses de pureté. Ils ne présentent aucune trace de contamination par l'oxygène de l'air.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) R. Collongues et F. Leprince-Ringuet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 522.

(2) F. Galtier, F. Leprince-Ringuet, J. Reboux, R. Collongues et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2539.

(3) Benesovsky et Rudy, *Planseeber. f. Pulvermet.*, 8, 1960, p. 66.

(4) G. V. Samsonov, *Ukrain. Khim. Zhur.*, 23, 1957, p. 287.

(5) Agte et Moers, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 198, 1931, p. 233.

(6) A.-M. Lejus, J. Théry, J. C. Gilles et R. Collongues, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 157.

(7) A.-M. Lejus, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 2123.

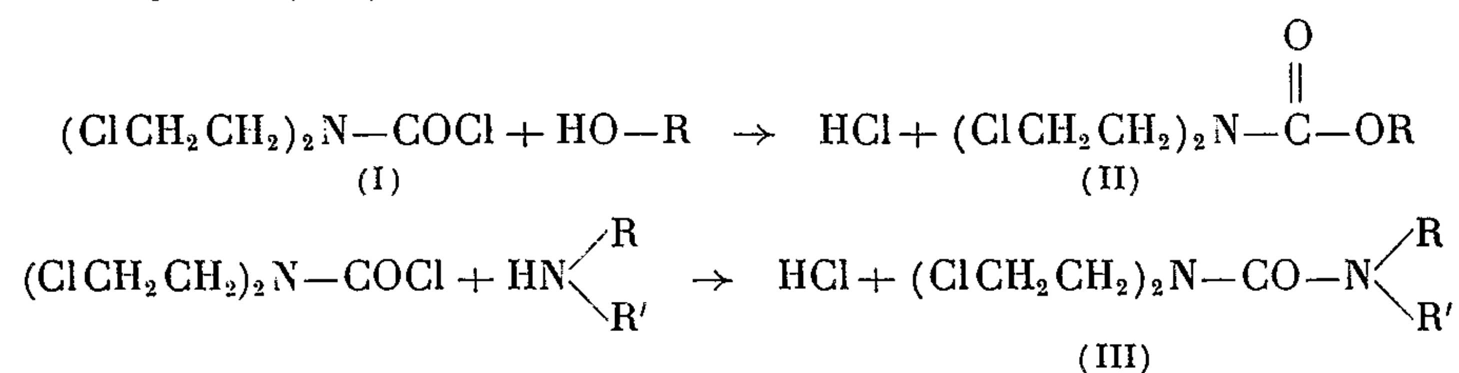
(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le chlorure de* N, N-*bis*-(β-*chloroéthyl*) *carbamoyle*; *son utilisation pour la synthèse de quelques* N, N-*bis*-(β-*chloroéthyl*) *carbamates d'alcoyle*. Note (*) de M. **Pierre Berçot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons étudié la réactivité du chlorure de N, N-bis-(β-chloroéthyl) carbamoyle vis-à-vis des substitutions nucléophiles. Ce composé ne présente pas les propriétés habituelles des chlorures d'acide. Seuls les alcools primaires donnent les carbamates correspondants.

Préparé par A. F. Childs et coll. [1] qui le décrivent assez sommairement, puis signalé par H. Brintzinger [2], le chlorure de N, N-bis-(β-chloroéthyl) carbamoyle n'a fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune étude systématique.

C'est cependant un produit stable, se préparant aisément avec un rendement de l'ordre de 80 % par action de l'oxychlorure de carbone sur la bis-β-chloroéthylamine, qui nous avait paru susceptible d'être utilisable avantageusement pour la synthèse d'uréthanes (II) et d'urées dichloroéthylées (III).



$$\underset{(I)}{(ClCH_2CH_2)_2N{-}COCl} + HO{-}R \rightarrow HCl + \underset{(II)}{(ClCH_2CH_2)_2N{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OR}$$

$$(ClCH_2CH_2)_2N{-}COCl + HN\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown R'\end{matrix} \rightarrow HCl + \underset{(III)}{(ClCH_2CH_2)_2N{-}CO{-}N\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown R'\end{matrix}}$$

De plus, il semblait intéressant de préparer des composés possédant le groupement $(ClCH_2CH_2)_2N$— dont un grand nombre a fait l'objet, depuis une vingtaine d'années, de recherches biologiques qui ont montré que ces corps peuvent avoir des applications thérapeutiques dues à leur action cytostatique [3].

L'étude à laquelle nous nous sommes livrés nous a montré que ce chlorure ne présentait pas la réactivité habituelle des chlorures d'acide et se prêtait mal aux substitutions nucléophiles. Cela est imputable, probablement, à l'effet inducteur négatif exercé par les deux groupements chloroéthylés présents dans la molécule. D'autre part, les produits formés sont souvent instables et difficiles à isoler.

Seuls les alcools primaires réagissent dans de bonnes conditions en donnant les bis-(β-chloroéthyl) carbamates (II) dont nous décrivons plus loin la préparation.

Avec les amines aliphatiques ou aromatiques il se forme des produits très instables dont il est impossible de vérifier la structure car ils se résinifient rapidement. Seules la pipéridine et la morpholine nous ont donné,

$(ClCH_2CH_2)_2N-C(=O)-O-R.$

R =.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	$d_4^{t°}$.	$n_D^{t°}$.	R. M. tr.	R. M. calc.		Analyses C.	H.	N.	Cl.	Rdt %.
CH_3	$C_6H_{11}Cl_2NO_2$	87/0,2	24/1,266	24/1,4771	44,7	45,1	tr. % :	36,52	5,87	7,17	34,40	45
							calc. % :	36,03	5,54	7,00	35,46	
C_2H_5	$C_7H_{13}Cl_2NO_2$	87/0,3	24/1,205	24/1,4700	49,5	49,8	tr. % :	39,22	6,42	6,66	32,86	43
							calc. % :	39,27	6,42	6,55	33,12	
$n-C_3H_7$	$C_8H_{15}Cl_2NO_2$	85-90/0,15	16/1,190	16/1,4769	54,2	54,3	tr. % :	41,51	6,83	6,58	31,35	40
							calc. % :	42,12	6,63	6,14	31,08	
$n-C_4H_9$	$C_9H_{17}Cl_2NO_2$	110/0,1	23/1,160	23/1,4700	58,6	59,0	tr. % :	44,56	7,02	6,01	29,06	38
							calc. % :	44,64	7,08	5,79	29,28	
$n-C_5H_{11}$	$C_{10}H_{19}Cl_2NO_2$	110/0,04	16/1,141	16/1,4729	63,0	63,6	tr. % :	46,98	7,69	5,09	27,22	35
							calc. % :	46,88	7,48	5,47	27,68	
$n-C_6H_{13}$	$C_{11}H_{21}Cl_2NO_2$	105/0,004	16/1,120	16/1,4721	67,6	68,2	tr. % :	49,53	7,96	5,45	25,67	33
							calc. % :	48,89	7,83	5,19	26,24	
$n-C_7H_{15}$	$C_{12}H_{23}Cl_2NO_2$	125/0,02	16/1,100	16/1,4710	72,1	72,8	tr. % :	50,54	8,46	-	25,61	22
							calc. % :	50,71	8,15	-	24,95	
$n-C_8H_{17}$	$C_{13}H_{25}Cl_2NO_2$	115/0,002	16/1,079	16/1,4700	77,1	77,4	tr. % :	52,81	9,03	5,13	23,98	32
							calc. % :	52,35	8,45	4,70	23,78	
$n-C_{12}H_{25}$	$C_{17}H_{33}Cl_2NO_2$	165/0,1	16/1,025	16/1,4682	96,1	95,9	tr. % :	58,07	9,54	4,25	20,09	15
							calc. % :	57,62	9,39	3,96	20,01	
CH_2CH_2Cl	$C_7H_{12}Cl_3NO_2$	100-105/0,02	16/1,347	16/1,4959	54,0	54,6	tr. % :	33,84	5,04	6,35	42,68	30
							calc. % :	33,82	4,87	5,64	42,80	

en faibles quantités, des urées qui se présentent sous forme d'huiles jaunâtres s'altérant assez rapidement.

Les aminoacides donnent également des produits dont l'identification est rendue impossible à cause de leur instabilité.

Chlorure de N, N-*bis*-β(-*chloroéthyl) carbamoyle* (I). — Nous avons préparé le chlorure de N, N-bis-(β-chloroéthyl) carbamoyle suivant le mode opératoire décrit par les auteurs anglais ([1]), qui consiste à faire réagir l'oxychlorure de carbone sur la bis-β-chloroéthylamine au sein du toluène. L'amine est obtenue par action du chlorure de thionyle sur la diéthanolamine d'après la méthode indiquée par F. G. Mann ([4]).

Le chlorure de N, N-bis-(β-chloroéthyl) carbamoyle est un liquide visqueux incolore bouillant à $95^o/_{0,3}$ mm Hg et pour lequel on a, en outre : n_D^{18} 1,5094; d_4^{18} 1,402; R. M. : calculé, 44,0; trouvé, 43,5.

Analyse : $C_5H_8ONCl_3$, calculé %, C, 29,37; H, 3,94; N, 6,85; Cl, 52,02; trouvé % C, 29,60; H, 4,31; N, 7,09; Cl, 52,14.

Brintzinger ([2]), qui prépare le chlorure par action de $ClCOOCCl_3$ sur le chlorhydrate de la bis-β-chloroéthylamine, donne pour la densité la valeur d^{20} 1,317.

N, N-*bis*-(β-*chloroéthyl) carbamates d'alcoyle* (II). — Le mode opératoire suivi est analogue pour tous les dérivés que nous avons préparés.

Un mélange de chlorure de N, N-bis-(β-chloroéthyl) carbamoyle (0,05 mole), d'alcool (0,1 à 0,4 mole) et de pyridine en excès (pour R = $—CH_2CH_2Cl$, la pyridine est remplacée par du toluène anhydre), est chauffé à 50-60°C pendant plusieurs heures (30 mn à l'ébullition pour R = $—CH_3$ et $—C_2H_5$; 96 h à l'ébullition pour R = $—CH_2CH_2Cl$). Après refroidissement, on reprend par l'eau et extrait à l'éther.

Par distillation sous vide, les carbamates sont obtenus sous forme de liquides incolores plus ou moins visqueux.

Les rendements varient de 15 à 45 %; ces rendements médiocres sont dus à la décomposition au cours de la distillation.

Deux de ces carbamates sont déjà connus : le carbamate de méthyle préparé par Childs ([1]) et le carbamate d'éthyle obtenu par Jones et Wilson ([3]). Ces deux composés se forment par action des chloroformiates correspondants sur le chlorhydrate de la bis-β-chloroéthylamine.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) A. F. Childs, L. J. Goldsworthy, G. F. Harding, F. E. King, A. W. Nineham, W. L. Norris, S. G. P. Plant, B. Selton et A. L. L. Tompsett, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2174.

([2]) H. Brintzinger, K. Pfannstiel et H. Koddebusch, *Ber.*, 1949, p. 389.

([3]) E. R. H. Jones et W. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 547.

([4]) F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 461.

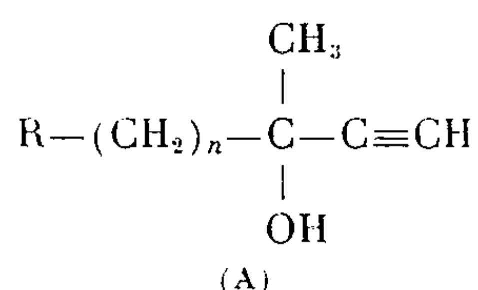
(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Éthynylation des α-aminocétones*. Note (*) de
MM. **Pierre Duhamel**, **Marcel Miocque** et **Jean-Albert Gautier**,
présentée par M. Marcel Delépine.

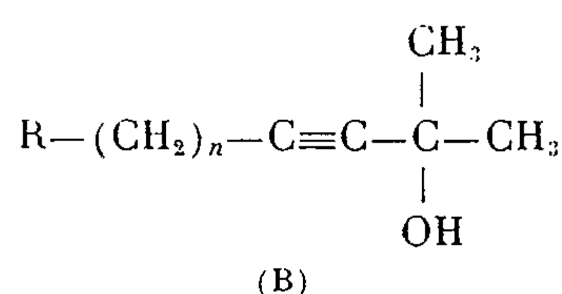
Deux α-aminocétones non énolisables ont été éthynylées en aminoalcools acétyléniques, sous l'action de l'acétylure de sodium en solvant ammoniac liquide ou diméthylformamide. Un composé très voisin, mais possédant un groupement —CO—CH_2— énolisable, n'a pu, en revanche, être transformé dans ces conditions.

Les aminoalcools acétyléniques sont maintenant largement représentés dans la bibliographie. En effet, à côté de l'intérêt qu'ils présentent sur le plan chimique, en tant que molécules plurifonctionnelles, ils ont attiré maints chercheurs désireux d'étendre à des molécules plus complexes l'activité pharmacodynamique des alcools acétyléniques.

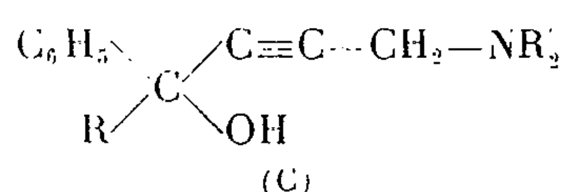
C'est ainsi que, dans notre laboratoire, plusieurs séries de composés ont déjà été étudiées, qui, avec des structures assez diverses, réunissent les trois fonctions amine, alcool et acétylénique :



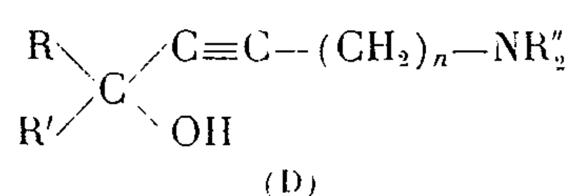
(A)



(B)



(C)

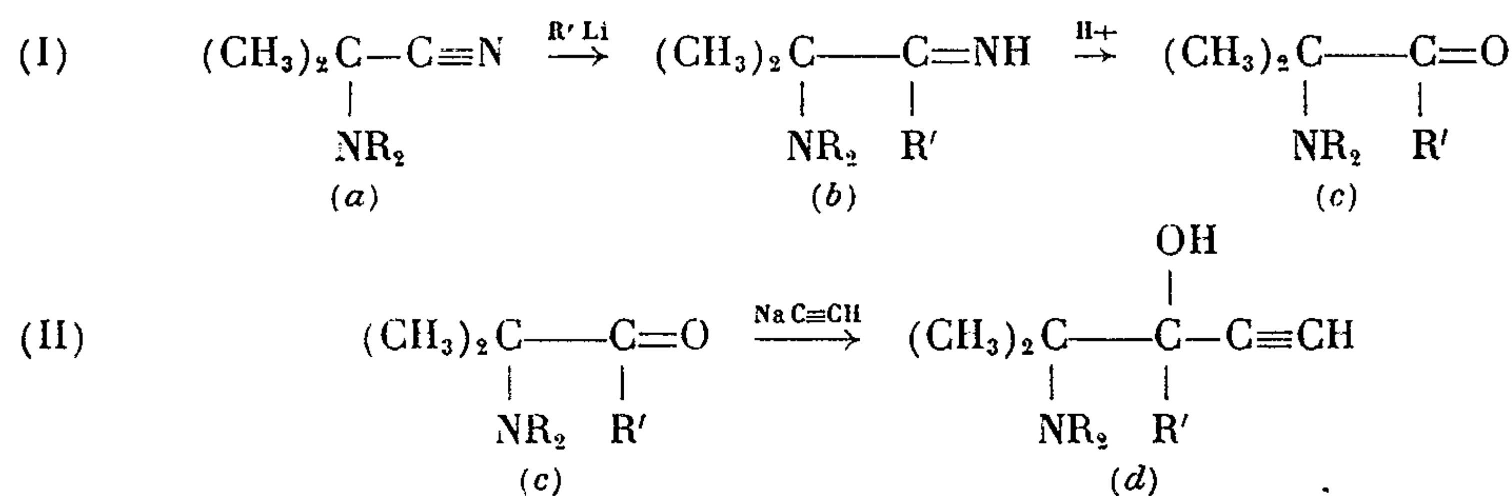


(D)

Les composés (A) (R = pyridyl ou quinolyl) ont été obtenus par éthynylation des cétones hétérocycliques correspondantes [(1), (2)]. Les dérivés (B) résultent de l'action de pyridines ou de quinoléines à chaîne acétylénique sur une cétone aliphatique [(2), (3)]. Les carbinols de type (C) résultent de la condensation avec des cétones aromatiques d'amines propargyliques $HC\equiv C—CH_2—NR'_2$ [(1), (4)]. Les composés du type (D) qui s'intègrent dans ce travail d'ensemble ont été obtenus par action d'alcools acétyléniques halogénés sur des amines secondaires et feront l'objet de publications ultérieures. Sur le plan pharmacologique, certains de ces carbinols ou de leurs dérivés, ont déjà révélé des propriétés intéressantes, spécialement en série (C) (5).

Poursuivant nos recherches dans ce même domaine, nous avons entrepris d'éthynyler les α-aminocétones, composés étudiés par l'un d'entre nous (6). Nous envisagerons successivement la préparation des cétones de départ

[réaction (I)], puis leur éthynylation en carbinols acétyléniques [réaction (II)] :



Les aminonitriles (I *a*) ont été préparés à partir de la combinaison bisulfitique de la propanone, par réaction de Knoevenagel [7]. Leur condensation avec un organolithien, phényl ou éthyl-lithium, conduit à une imine qui résiste à l'hydrolyse (I *b*), et nous avons isolé et analysé trois composés de ce type :

Imine de la N-*pipéridino-α-isobutyrophénone* ($C_{15}H_{22}N_2$) (I *b*) : NR_2 = pipéridine; $R' = C_6H_5$. Rdt 85 %; $É_{0,8}$ 130°; fréquences infrarouges : 3150-3 200 cm^{-1} (=N—H); 1608 cm^{-1} (C=N).

Imine de la N-morpholino-α-isobutyrophénone ($C_{14}H_{20}ON_2$) (I *b*) : NR_2 = morpholino; $R' = C_6H_5$; Rdt 56 %; $É_1$ 145-150°; fréquences infrarouges : 3150-3 200 cm^{-1} (=N—H); 1615 cm^{-1} (C=N).

Imine de la N-pipéridino-α-isopropyléthylcétone ($C_{11}H_{22}N_2$) (I *b*) : NR_2 = pipéridino; $R' = C_2H_5$; Rdt 55 %; $É_{15}$ 116°; n_{18} 1,4790; fréquences infrarouges : 1640 cm^{-1} (C=N); 3180 cm^{-1} (=N—H).

Sous l'influence des acides, ces imines conduisent avec de bons rendements aux cétones (I *c*) :

N-*pipéridino-α-isobutyrophénone* ($C_{15}H_{21}ON$) (I *c*) : NR_2 = pipéridino; $R' = C_6H_5$; Rdt 88 %; $É_{0,9}$ 120°; F 36°,5; fréquences infrarouges : 1685 cm^{-1} (C=O conjugué). Ce composé a fait l'objet d'une mention sans détail ($É_2$ 137-139°) dans un brevet récent [8].

N-*morpholino-α-isobutyrophénone* ($C_{14}H_{19}O_2N$) (I *c*) : NR_2 = morpholino; $R' = C_6H_5$; Rdt 90 %; F 82°; fréquences infrarouges : 1685 cm^{-1} (C=O conjugué).

N-*pipéridino-α-isopropyléthylcétone* ($C_{11}H_{21}ON$) (I *c*) : NR_2 = pipéridino; $R' = C_2H_5$; Rdt 70 %; $É_{13}$ 106°; n_{18} 1,4640; fréquences infrarouges : 1720 cm^{-1} (C=O).

Pour éthynyler ces trois aminocétones, nous nous sommes adressés au procédé classique qui consiste à les opposer à l'acétylure de sodium préparé dans l'ammoniac liquide. Appliqué aux deux premiers termes (II *c*; $R' = C_6H_5$; NR_2 = pipéridine ou morpholine), ce mode opératoire nous a permis d'isoler avec d'excellents rendements deux aminoalcools acétyléniques bien cristallisés :

Phényl-3-méthyl-4-(N-pipéridino)-4-pentyn-1-ol-3 ($C_{17}H_{23}ON$) (II *d*; R' = C_6H_5; —NR_2 = pipéridino); Rdt 80 %; F (éther de pétrole) 125°.

Phényl-3-méthyl-4-(N-morpholino)-4-pentyn-1-ol-3 ($C_{16}H_{21}O_2N$) (II *d*; R' = C_6H_5; —NR_2 = morpholino); Rdt 89 %; F (éther de pétrole) 150°.

Ces deux composés, s'ils présentent une basicité régulièrement titrable, montrent en revanche, une particularité de la fonction acétylénique vraie, qui normalement révélée par ses fréquences infrarouges (2140 et 3 300 cm^{-1}) et normalement hydrogénée (catalyseur au platine), ne se laisse pas titrer par agentoacidimétrie ([9]). Une anomalie semblable avait déjà été signalée à propos d'un carbinol de structure voisine, le pyridyl-2-phényl-éthynyl-carbinol ([1]).

En ce qui concerne la troisième des aminocétones étudiées (I *c*; R' = C_2H_5; —NR_2 = pipéridino), l'éthynylation n'a pu être menée à bien : tous les essais ont conduit à une récupération quasi totale de la matière première. Diverses modifications opératoires ont été tentées sans succès. Ainsi, le remplacement de l'ammoniac, après formation de l'acétylure, par un solvant moins polaire, le diméthylformamide, n'a modifié en rien les résultats : Seules les deux cétones aromatiques ont réagi dans ce nouveau milieu, tout comme elles avaient réagi dans l'ammoniac liquide.

On est tenté d'attribuer cette différence de comportement à la différence des structures chimiques. Les deux aminocétones aromatiques (I *c*; R' = C_2H_5), ne portant pas d'hydrogène sur le carbone voisin du C=O, ne sont donc pas énolisables. En revanche, le troisième composé (I*c*; R'=C_2H_5; —NR_2=pipéridino) possède un groupement —CO—CH_2— susceptible d'énolisation. On peut donc rapprocher cet échec de celui que nous avons observé naguère, lors de l'éthynylation des phénacylpyridines ([1]), et imputer, ainsi que nous l'avions fait alors, l'énolisation de la cétone.

Au cours des recherches que nous poursuivons présentement dans des séries connexes, nous tenterons d'éclairer par l'examen comparatif d'autres aminoalcools acétyléniques, les anomalies signalées à propos de la réaction d'éthynylation et de la révélation analytique de la fonction acétylénique vrai.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) J.-A. Gautier, M. Miocque et C. Lafontaine, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1117.
([2]) J.-A. Gautier, M. Miocque et Nguyen Manh Hung, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2092.
([3]) M. Miocque, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 330.
([4]) J.-A. Gautier et C. Combet-Farnoux, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 956.
([5]) J.-A. Gautier et C. Combet-Farnoux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1406.
([6]) P. Duhamel, *Thèse Doctorat sciences*, Paris, 1961.
([7]) E. Knoevenagel, *Chem. Ber.*, 37, 1904, p. 4082.
([8]) Brevet U. S. n° 2.827.460, 18 mars 1958; *Chem. abstr.*, 53, 1959, p. 416 *a*.
([9]) M. Miocque et J.-A. Gautier, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 467.

(*Chaire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Paris* et *Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de l'aldéhyde pyrrolique N-substitué, préparés à partir du furfural, par catalyse au moyen d'échangeur de cations.* Note (*) de MM. **René Petit** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs étudient la condensation du furfural sur quelques arylamines nitrées en présence d'échangeur de cations, en vue d'obtenir des dérivés pyrroliques N-substitués.

L'un de nous dans une Note précédente ([1]) avait signalé la possibilité d'effectuer des condensations du type Claisen-Schmidt avec le furfural en utilisant des échangeurs d'anions comme catalyseur.

Les amines aromatiques, en présence de catalyseur acide, tels que les acides minéraux, donnent avec les aldéhydes des condensations du type Schiff; par contre, il n'en est pas de même si l'on fait réagir une arylamine nitrée sur l'aldéhyde furfurylique en présence d'un catalyseur acide minéral dilué. Dans ce cas on obtient alors un dérivé pyrrolique N-substitué, par exemple, en présence de paranitroaniline, on obtient la paranitrophényl-1 pyrrolaldéhyde-2 ([2]).

Cette réaction présente donc un certain intérêt, puisqu'elle permet d'accéder sans difficulté à des composés pyrroliques N-substitués, qu'il serait difficile de préparer par d'autres méthodes.

Deux facteurs semblent avoir une influence prépondérante : la structure de l'amine aromatique d'une part et la nature du catalyseur d'autre part.

Seules les arylamines possédant un groupement nitré situé en méta ou en para, sur le noyau, sont capables de donner ces réactions.

Il a été impossible d'obtenir l'orthonitrophényl-1 pyrrolaldéhyde-2. Il en est de même si l'on procède au remplacement du substituant nitré, soit par un groupement électropositif (accepteur d'électrons), soit par un groupement électronégatif (donneur d'électrons).

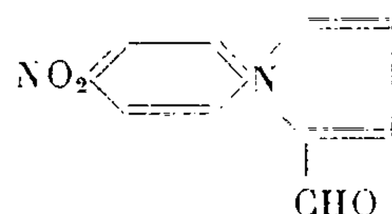
Les catalyseurs que nous avons utilisés sont des acides minéraux, certains acides de Lewis, tel que le chlorure d'acétyle, mais les échangeurs d'ions cationiques, du type polystyrol sulfoné, réticulé au divinylbenzène, nous ont donné les meilleurs rendements. Cependant, l'emploi des échangeurs d'ions étant une catalyse en phase hétérogène comporte les inconvénients bien connus de l'altération des surfaces par le dépôt de produits non définis provenant de réactions secondaires. Par contre, ils ont l'avantage de pouvoir être régénérés et par là même recyclés compte tenu d'une légère diminution d'activité.

Les produits réactionnels sont mis en solution dans l'alcool méthylique, on ajoute environ 20 % en poids des composés mis en œuvre, d'échangeurs cationiques, puis on laisse réagir pendant 4 à 5 h en ayant soin de ne

pas créer des points de surchauffe susceptibles d'altérer le catalyseur par une décomposition partielle de ce dernier. L'ensemble est soumis à une vigoureuse agitation, puis on sépare l'échangeur du produit désiré par filtration. Par contre, il se peut que dans certains cas le dérivé pyrrolique désiré précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, aussi la séparation de l'échangeur et du composé à isoler s'effectuera par recristallisation de ce dernier dans un solvant approprié.

Nous avons pu préparer par cette méthode les composés suivants :

1° Le paranitrophényl-1 pyrrolaldéhyde-2 :

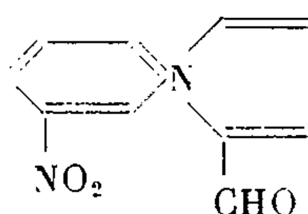


préparé à partir du furfural et de la paranitroaniline. Rdt 75 %. Analyse : $C_{11}H_8O_3N_2$, calculé %, C 61,11; H 3,70; O 22,23; N 12,96; trouvé %, C 61,14; H 3,95; O 21,99; N 12,95.

Paranitrophénylhydrazone F 230°. Analyse : $C_{17}H_{13}O_4N_5$, calculé %, C 58,11; H 3,70; O 18,23; N 19,94; trouvé %, C 58,31; H 3,74; O 18,11; N 19,85.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone F 265°. Analyse : $C_{17}H_{12}O_6N_6$, calculé %, C 51,51; H 3,03; O 24,24; N 21,21; trouvé %, C 51,41; H 3,18; O 24,40; N 21,00.

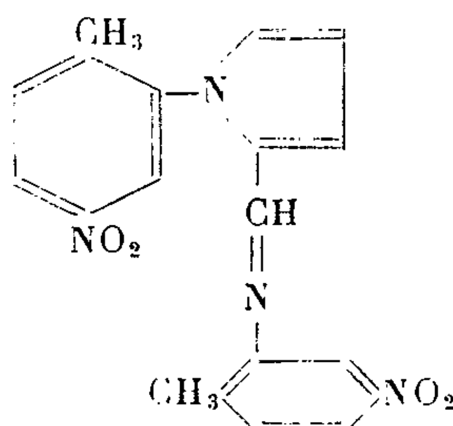
2° Le métanitrophényl-1 pyrrolaldéhyde-2 :



préparé à partir du furfural et de la métanitroaniline. Rdt 75 %. Analyse : $C_{11}H_8O_3N_2$, calculé %, C 61,11; H 3,70; O 22,23; N 12,96; trouvé %, C 60,99; H 3,88; O 22,37; N 12,84.

Paranitrophénylhydrazone F 203°. Analyse : $C_{17}H_{13}O_4N_5$, calculé %, C 58,27; H 3,70; O 18,23; N 19,94; trouvé %, C 58,34; H 3,80; O 18,05; N 19,89.

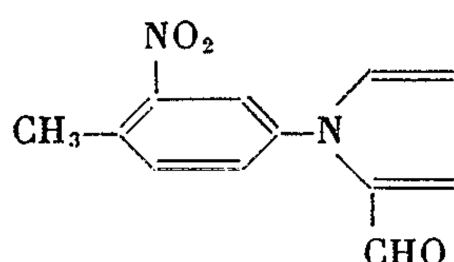
3° La paranitrotolyl-1.2-pyrrolylméthylène-(méthyl-2′ nitro-5′ phénylimine) :



préparée à partir du furfural et de la paranitro orthotoluidine, on obtient la base de Schiff de l'aldéhyde pyrrolique N-substitué, avec un rendement de 55 %. F 168°. Analyse : $C_{19}H_{16}O_4N_4$, calculé %, C 62,63; H 4,39; O 17,58; N 15,38; trouvé %, C 62,78; H 4,35; O 17,60; N 15,27.

La caractérisation de la fonction aldéhyde bloquée a été réalisée à l'aide de la dinitro-2.4 phénylhydrazine en présence d'acide chlorhydrique. F 180°. Analyse : $C_{18}H_{14}O_6N_6$, calculé %, C 52,68; H 3,41; O 20,48; N 20,48; trouvé %; C 52,75; H 3,49; O 20,16; N 20,16.

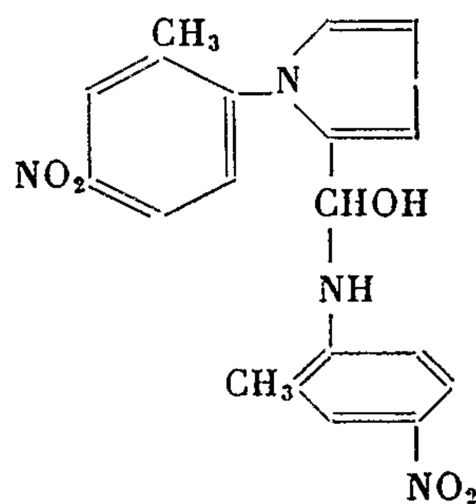
4° Le N-(nitro-3 méthyl-4 phényl) pyrrolaldéhyde :



préparé à partir du furfural et de la nitro-2 amino-4 toluène, avec un rendement de 25 %. F 125°. Analyse : $C_{12}H_{10}O_3N_2$, calculé %, C 62,60; H 4,34; O 20,86; N 12,17; trouvé %, C 62,59; H 4,27; O 20,65; N 12,38.

Phénylhydrazone F 183-185°. Analyse : $C_{17}H_{16}O_2N_4$, calculé %, C 67,50; H 5,00; O 10,00; N 17,50; trouvé %, C 67,59; H 4,99; O 10,03; N 17,39.

5° Le méthyl-2′ nitro-4′ phénylamino-N-nitro-4″ méthyl-2″ phényl-2 pyrrolylméthanol :



préparé à partir du furfural et de la nitro-5 amino-5 amino-2 toluène avec un rendement de 50 %. F 217°. Dans ce cas, l'élimination d'eau entre les fonctions aldéhyde et amine n'a pas lieu. Analyse : $C_{19}H_{18}O_5N_4$, calculé %, C 59,68; H 4,71; O 20,94; N 14,65; trouvé %, C 59,48; H 4,75; O 21,16; N 14,69.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) R. Pallaud et F. Delaveau, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1254.
(2) L. A. Janowskaja, *Synthesen Organischer Verbindugen*, 1, 1959, p. 123.

(*Laboratoire de l'École Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de la stabilité des dérivés des hydroxyméthylènecétones. Hydrolyse et alcoolyse de l'α-formylpropiophénone sodée.* Note (*) de M. **Maurice Roch** et Mlle **Nicole Boulay**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude cinétique de la solvolyse du dérivé sodé de l'α-formylpropiophénone a été entreprise; les constantes de vitesse ont été déterminées à trois températures pour deux solvants purs : l'eau et l'éthanol; l'influence des excès de soude ou d'éthylate de sodium sur la valeur de la constante a été envisagée. L'énergie d'activation de ces solvolyses a été déterminée.

Nous avons été amenés au cours de nos recherches sur la formylation des cétones [1] à étudier la stabilité des solutions aqueuses et alcooliques des dérivés sodés des hydroxyméthylènecétones.

Des essais préliminaires nous ont montré qu'une étude cinétique de la solvolyse de ces dérivés nous donnerait, outre des renseignements précis sur leur stabilité, des indications sur la réactivité des différentes cétones et sur l'effet de solvant au cours même des condensations génératrices.

Nous nous sommes limités dans ce travail à l'étude de la solvolyse du dérivé sodé de l'α-formylpropiophénone : $C_6H_5—CO—C(CH_3) = CHONa$ car le dérivé libre correspondant peut être obtenu dans un grand état de pureté [2].

Le dérivé sodé est préparé *in situ* par action de la soude ou de l'éthylate de sodium sur le dérivé formylé libre, au sein du solvant dont on veut étudier l'action solvolytique.

On sait que les dérivés formylés des cétones méthylées (acétone, acétophénone, etc.) [3] ne sont pas stables à l'état libre, ils se polymérisent en présence d'ions H^+ selon un processus totalement différent; pour limiter au maximum ces réactions de catalyse acide, nous avons effectué les solvolyses en milieu alcalin, en utilisant lors de la formation du dérivé sodé, un excès de soude ou d'éthylate de sodium égal à 8 %.

Nous avons déterminé l'influence de cet excès de soude ou d'éthylate sur la valeur de la constante de vitesse de la réaction par une série de mesures cinétiques effectuées à 70°.

Dans la réaction d'hydrolyse, la constante de vitesse k prend la valeur $k.10^5 = 6,11\ s^{-1}$ en présence d'un excès de soude de 8 % et la valeur $k.10^5 = 8,04\ s^{-1}$ en présence d'un excès de 100 %, soit une augmentation de 30 %.

Dans la réaction d'éthanolyse nous avons trouvé pour les constantes de vitesse les valeurs suivantes :

$k.10^5 = 12,67\ s^{-1}$	pour un défaut de	30 %	d'éthylate de	sodiun;
$k.10^5 = 13,12\ s^{-1}$	» excès de	8 %	»	»
$k.10^5 = 16,26\ s^{-1}$	» »	100 %	»	»

On peut donc considérer que l'excès de 8 % utilisé systématiquement dans tous les essais entraîne une augmentation de la constante k inférieure à 4,5 %, donc voisine des erreurs expérimentales.

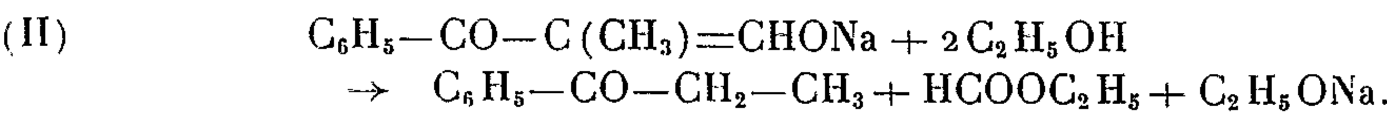
Nous croyons d'ailleurs que cette légère augmentation de la vitesse, pour les faibles excès de soude ou d'éthylate, est due à une action nucléophile directe des ions OH^- ou $C_2H_5O^-$ sur le dérivé formylé, action qui peut concurrencer la solvolyse pure.

Comme l'étude des produits de réaction le montre, l'hydrolyse de l'α-formylpropiophénone sodée s'effectue suivant le schéma global simplifié (I) :



(I) $C_6H_5-CO-C(CH_3)=CHONa + H_2O \rightarrow C_6H_5-CO-CH_2-CH_3 + HCOONa.$

De même l'étude des produits de réaction nous montre qu'on peut schématiser l'éthanolyse par l'équation globale (II) :



(II) $$C_6H_5-CO-C(CH_3)=CHONa + 2\,C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5-CO-CH_2-CH_3 + HCOOC_2H_5 + C_2H_5ONa.$$

Ces solvolyses étant faites en présence d'un grand excès de solvant, on doit s'attendre à trouver un ordre cinétique apparent égal à 1.

Les mesures cinétiques ont été effectuées suivant la technique des ampoules scellées. L'α-formylpropiophénone libre pure et sèche est mise en solution dans la quantité calculée de soude ou d'éthylate de sodium (avec un excès de 8 % sur la quantité stœchiométrique).

La réaction est suivie en dosant dans chaque ampoule le dérivé formylé restant par une méthode acidimétrique spécialement mise au point qui sera exposée par ailleurs.

Pour nous assurer le maximum de précision dans le calcul des constantes de vitesse, nous avons effectué pour chaque essai deux séries de mesures en parallèle. De cette façon chaque courbe cinétique a été tracée à l'aide d'un minimum de 20 points.

La concentration initiale a été fixée à N/22 pour tous les essais. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Les constantes de vitesse ont été déterminées pour les températures de 50, 60 et 70°C en utilisant la formule intégrée :

$$k = \frac{1}{t}\,\mathrm{Log}\,\frac{a}{a-x} \qquad \text{pour le premier ordre.}$$

L'énergie d'activation E_A est déterminée graphiquement à partir de la droite d'Arrhenius :

$$\mathrm{Log}\,k = \mathrm{Log}\,k_0 - \frac{E_A}{RT}.$$

	50°.		60°.		70°.		
Solvant.	$k.10^5\,s^{-1}$.	$\theta^{1/2}$.	$k.10^5\,s^{-1}$.	$\theta^{1/2}$.	$k.10^5\,s^{-1}$.	$\theta^{1/2}$.	E_A (kcal/mole).
H_2O	0,86	22 h 20 mn	2,50	7 h 40 mn	6,11	3 h 8 mn	21,4
C_2H_5OH	1,65	11 h 40 mn	4,69	4 h 5 mn	13,12	1 h 27 mn	24,5

Dans le tableau, nous avons donné, outre la valeur de la constante de vitesse k, la valeur du temps de demi-réaction $\theta^{1/2}$ qui est un facteur commode pour évaluer la stabilité du composé étudié.

On constate que la vitesse est plus faible dans l'eau que dans l'éthanol tandis que l'énergie d'activation est plus grande dans l'éthanol que dans l'eau.

Les énergies d'activation déterminées par la droite d'Arrhenius représentent une valeur moyenne. Il est certain qu'on peut déduire de nos mesures la variation de E_A en fonction de la température qui peut nous fournir des renseignements cinétiques importants.

Nous envisageons de faire une étude comparative avec différents alcools et d'étudier la solvolyse dans des mélanges hydroalcooliques.

Nous attendons d'avoir des données suffisantes pour tirer des conclusions.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) L. M. Roch et N. Boulay, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2375.

(2) M. M. Roch, *Ann. Chem.*, 13, n° 6, 1961, p. 122.

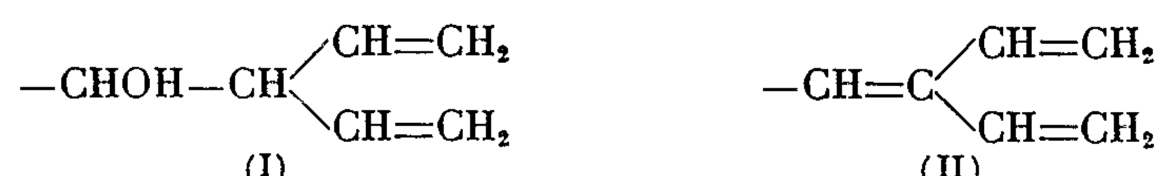
(3) *Ibid.*, p. 107.

(*Travaux Pratiques de Chimie, M. P. C.*, 8 *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

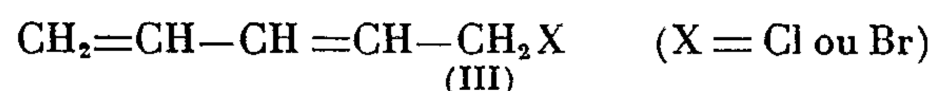
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'un triène à doubles liaisons conjuguées croisées : le phényl-1 vinyl-2 butadiène-1.3.* Note (*) de M. **Philippe Miginiac** et Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Georges Champetier.

La déshydratation indirecte d'un alcool β, β'-diéthylénique nous a conduits, avec de bons rendements, à un triène à doubles liaisons conjuguées croisées.

La déshydratation d'un alcool β, β'-diéthylénique (I) est susceptible de conduire à un système de doubles liaisons conjuguées croisées (II) :



La synthèse de tels alcools peut être réalisée par condensation d'organométalliques correspondant aux chloro-1 et bromo-1 pentadiène-2.4 (III) avec un dérivé carbonylé, cette réaction se faisant avec transposition allylique totale ([1]).

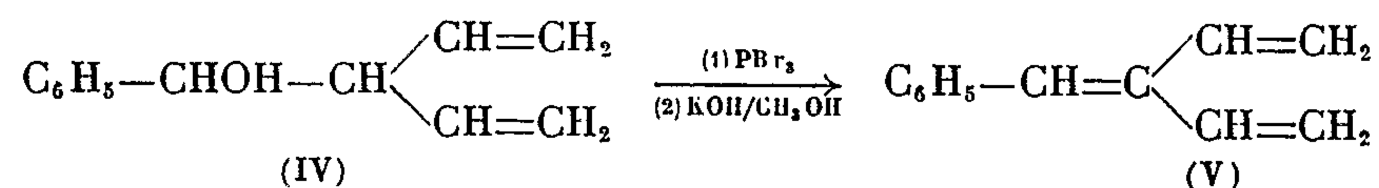


Pratiquement, la préparation du magnésien du chloro-1 pentadiène-2.4 est délicate; même en observant des conditions expérimentales très strictes (métal en excès, introduction lente, agitation vive, température maintenue entre 0 et 5° et surtout grande dilution du dérivé halogéné dans l'éther), on ne peut éviter une participation importante de la réaction de duplication.

Nous nous sommes alors adressés à la méthode de Gaudemar ([2]), qui permet de préparer dans de bonnes conditions, au sein du tétrahydrofuranne, les organozinciques correspondant aux bromures α-éthyléniques.

Ce procédé nous a conduit à l'organozincique du bromo-1 pentadiène-2.4 avec d'excellents rendements (80-90 %). La condensation de cet organométallique aux dérivés carbonylés se fait également avec de bons rendements.

En particulier nous avons obtenu le phényl-1 vinyl-2 butène-3 ol-1 (IV) avec un rendement de 75 %.



La déshydratation de cet alcool a été réalisée par voie indirecte afin d'éviter les températures élevées ou les milieux acides qui favorisent les polymérisations. Nous avons préparé le bromure correspondant qui,

traité par la potasse alcoolique, nous a conduit au triène (V) avec un rendement de 59 % par rapport à l'alcool de départ.

Nous étudions actuellement la préparation de triènes analogues ainsi que l'utilisation en synthèse des organométalliques correspondant aux halogénures α, γ-diéthyléniques.

Phényl-1 *vinyl*-2 *butène*-3 *ol*-1 : $\acute{E}_{12}$ 122-123°; d_4^{21} 0,988; n_D^{21} 1,5342.

Analyse : calculé %, C 82,76; H 8,04; trouvé %, C 83,17; H 8,29.

Spectre infrarouge : 1638, 1605, 1587, 1000 et 915 cm^{-1}.

Phényl-1 *vinyl*-2 *butadiène*-1,3 : $\acute{E}_{0,1}$ 70-72°; d_4^{20} 0,949; n_D^{20} 1,6040.

Analyse : calculé %, C 92,30; H 7,69; trouvé %, C 92,20; H 7,66.

Spectre infrarouge : 1605 cm^{-1} avec épaulements vers 1630, 1620, 1580 cm^{-1}; 1015, 1000 et 915 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{éthanol} = 2850$ Å, $\varepsilon = 65\,000$.

En l'absence d'hydroquinone, le produit se polymérise au bout de quelques heures.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Ph. Miginiac, *Ann. Chim.*, 13, n° 7, 1962, p. 445.

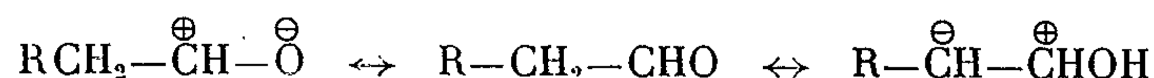
(2) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 974.

(*Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un double mécanisme radicalaire d'autoxydation des aldéhydes à chaîne aliphatique.* Note (*) de M. **Maurice Loury**, présentée par M. Georges Champetier.

A la suite de plusieurs études précédemment publiées (1), nous avons montré que les aldéhydes à chaîne aliphatique soumis à une autoxydation intense à des températures relativement basses (20 à 60°) et suivant un mode opératoire déjà décrit, outre leur transformation en acide correspondant, sont susceptibles de subir une dégradation récurrente de leur chaîne.

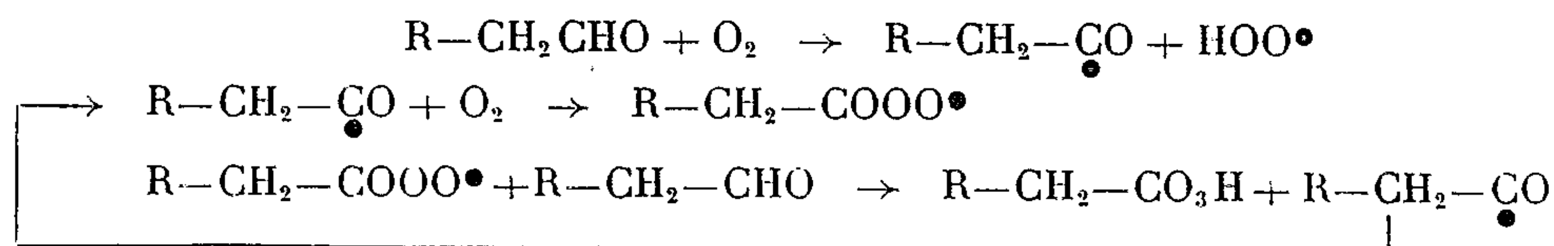
Nous avons tenté d'expliquer ce résultat, qui à notre connaissance n'a pas encore été observé dans les conditions d'une autoxydation thermique simple, au contact de l'air, en supposant que les aldéhydes pourraient prendre deux formes limites, à caractère biradical, qui seraient susceptibles de fixer une molécule d'oxygène :



$$RCH_2-\overset{\oplus}{C}H-\overset{\ominus}{O} \leftrightarrow R-CH_2-CHO \leftrightarrow R-\overset{\ominus}{C}H-\overset{\oplus}{C}HOH$$

La première conduirait au peroxyde de Bach, puis après réarrangement, au peroxyacide. La seconde subirait, après fixation de l'oxygène, une scission en acide formique et aldéhyde homologue inférieur et le processus se renouvelant, on aboutirait à une dégradation progressive de la chaîne.

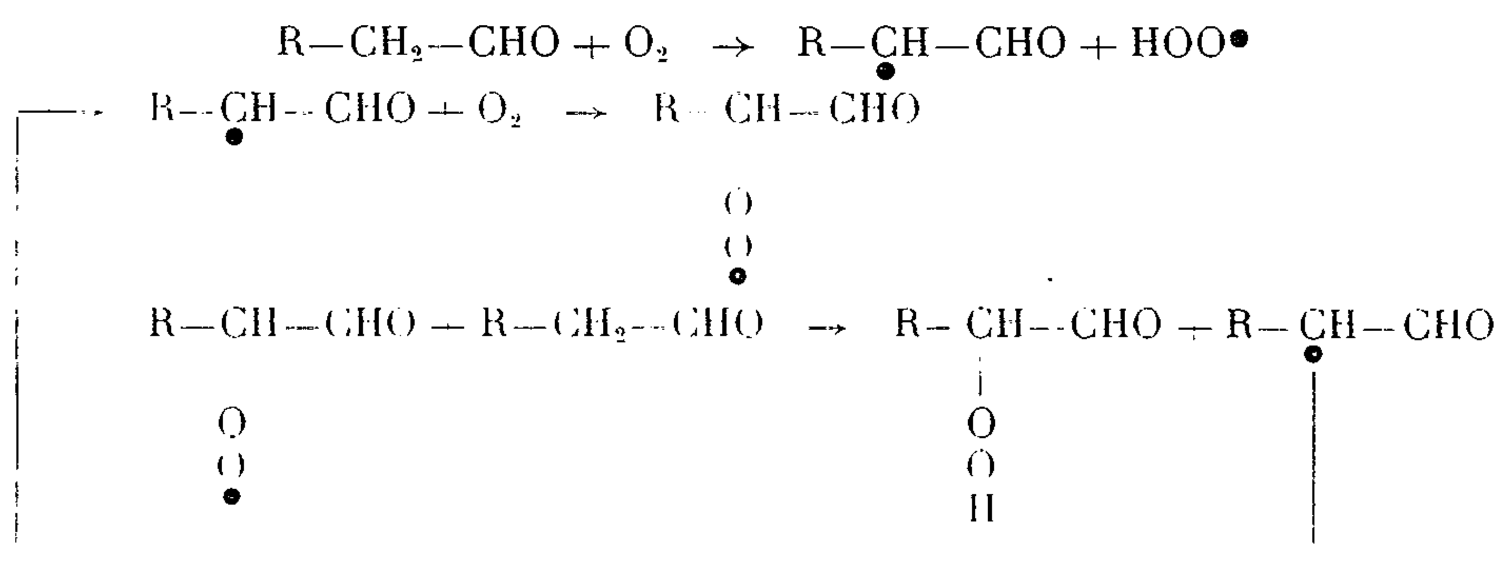
Cependant, outre que l'existence de tels peroxydes n'a pu être prouvée (2), il faut tenir compte du fait que l'autoxydation est essentiellement une réaction en chaîne, sensible à l'action des antioxygènes, comme l'ont montré les travaux de Ch. Moureu et Ch. Dufraisse. De ce point de vue, le premier mécanisme qu'on peut qualifier de normal fait intervenir l'hydrogène fonctionnel et l'on peut écrire en adoptant le mode d'initiation primaire de Niclause (3), la suite des réactions :



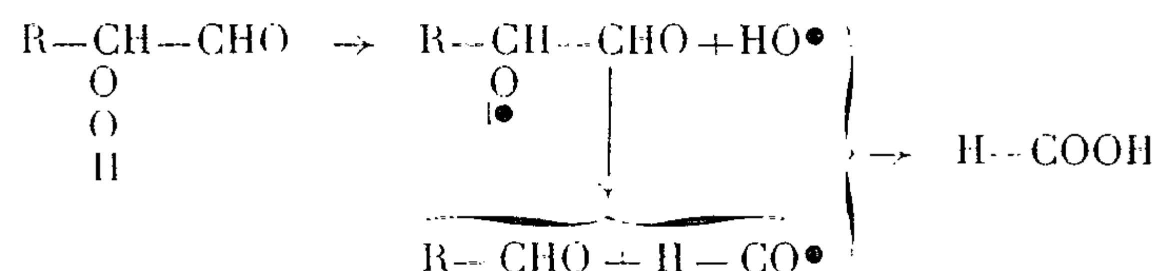
$$R-CH_2CHO + O_2 \rightarrow R-CH_2-\dot{C}O + HOO^\bullet$$
$$R-CH_2-\dot{C}O + O_2 \rightarrow R-CH_2-COOO^\bullet$$
$$R-CH_2-COOO^\bullet + R-CH_2-CHO \rightarrow R-CH_2-CO_3H + R-CH_2-\dot{C}O$$

Le second mécanisme doit évidemment faire intervenir le chaînon aliphatique voisin du groupement fonctionnel et nous proposons pour l'expliquer,

l'ensemble des réactions suivantes :



L'hydroperoxyde formé subirait ensuite la dégradation récurrente en aldéhyde inférieur et acide formique [les radicaux libres intermédiaires pouvant provoquer à leur tour une initiation secondaire autocatalytique (4)]:



Le fait que les méthylalkylcétones soient parfaitement stables dans les mêmes conditions d'autoxydation milite en faveur d'un mécanisme purement radicalaire, propre aux aldéhydes, très différent de celui proposé pour la dégradation des carbanions des aldéhydes et des cétones en milieu fortement basique (5).

Le second mécanisme qui laisse intact vis-à-vis de l'oxygène la fonction aldéhydique, permet de supposer que celle-ci pourrait être transformée ou bloquée au cours du processus autoxydatif sous la forme d'une combinaison intermédiaire dont certaines ont été décrites (6) et dans laquelle le chaînon aliphatique serait particulièrement apte à subir l'activation.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) M. Loury, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2870; M. Loury et G. Lechartier, *Rev. Franç. Corps Gras*, 9, 1962, p. 133 et 10, 1963, p. 273; R. François et M. Loury, 34e *Congrès Intern. Chimie industrielle*, Belgrade, 1963.

(2) E. Briner et coll., *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2211.

(3) M. Niclause, *J. Chim. Phys.*, 49, n° 3, 1952, p. 157.

(4) A. Combe, M. Niclause et M. Letort, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 10, 1955, p. 786.

(5) E. Elkik, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 933.

(6) Conf. M. Niclause, *Selecta Chim.*, 15, 1956, p. 57; A. Rieche, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 260; A. Combe, M. Niclause et M. Letort, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 10, 1955, p. 929.

(*Institut des Corps gras,*
5, *boulevard Latour-Maubourg, Paris,* 7e.)

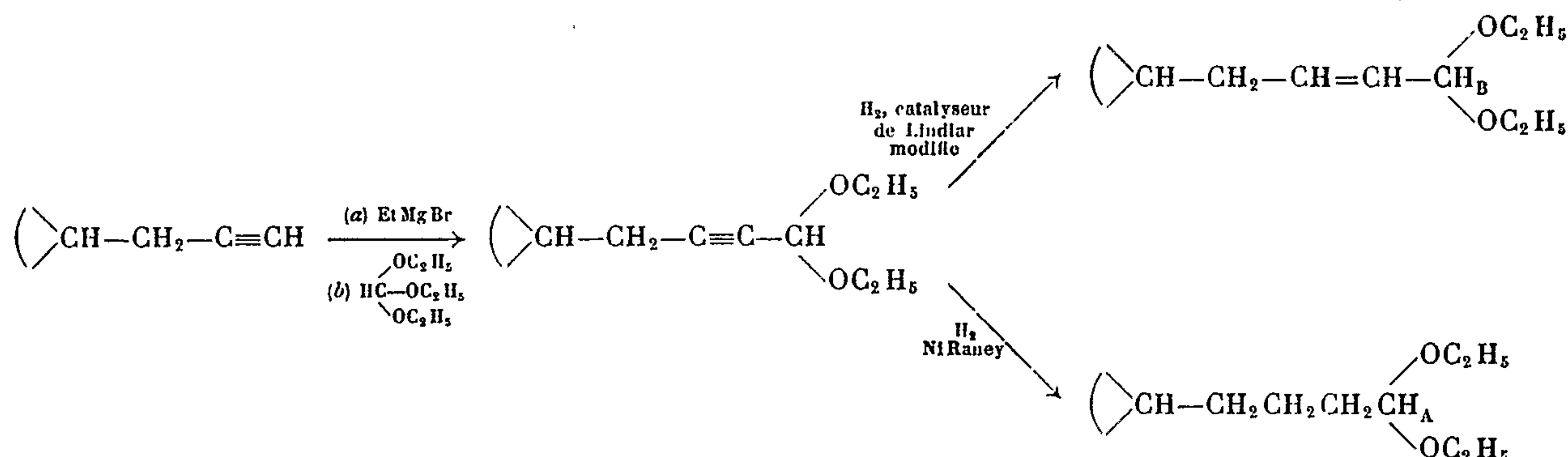
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les diéthoxy-*1.1 *cycloalkyl-*4 *butynes-*2 *et les acétals résultant de leur hydrogénation catalytique.* Note (*) de M. **René R. Durand**, Mme **Jacqueline Curé** et M. **Léon Piaux**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit la préparation des diéthoxy-1.1 cyclopentyl-4 butyne-2 et diéthoxy-1.1 cyclohexyl-4 butyne-2 et des acétals éthyléniques et saturés correspondants. On donne leurs constantes (É, n_D^{25}, d_4^{25}, RM_D^{25}) et celles de leurs 2.4-dinitrophénylhydrazones ainsi que les positions des bandes caractéristiques infrarouges. On propose pour ces acétals α-acétyléniques à substituant γ-cyclanique une modification de la formule de préparation du palladium de Lindlar, celui-ci convenant mal à leur semi-hydrogénation.

Contrairement aux acétals β-acétyléniques qui sont peu connus, les acétals α-acétyléniques ont fait l'objet de nombreuses recherches. Néanmoins, parmi ces derniers, les acétals et les aldéhydes α-acétyléniques à substituant γ-cyclanique, de même que leurs homologues éthyléniques ont été peu étudiés jusqu'à présent.

Nous nous sommes proposé l'étude d'une série de composés de ce type et de leurs produits de réduction catalytique, dont le présent travail donne les premiers résultats.

Les acétals α-acétyléniques furent obtenus facilement (Rdt 70 %) à partir du magnésien du carbure acétylénique vrai correspondant préparé selon Bourguel (1) et Grédy (2) et de l'orthoformiate d'éthyle.



L'obtention des acétals éthyléniques correspondants par semi-réduction catalytique en présence de palladium de Lindlar (3) se révéla très laborieuse et peu sélective. Ce catalyseur était, vis-à-vis de ce type de composés, inactif aux doses habituelles.

Pour obtenir une vitesse d'absorption satisfaisante de l'hydrogène, il était nécessaire d'augmenter les quantités de catalyseur de façon excessive (plus de catalyseur que de produit à réduire) sans, pour autant, obtenir une bonne sélectivité. Des difficultés dans la semi-hydrogénation des dérivés acétyléniques à l'aide de catalyseur de Lindlar ont déjà été signalées, en particulier récemment à propos du manque de sélectivité

à l'égard des poly-ynes ([4]). Nous avons donc été amenés à modifier la formule de préparation de Lindlar ([3]) pour obtenir un catalyseur qui, sans cesser d'être sélectif, permette une semi-réduction rapide de la triple liaison, dans ce cas d'acétals α-acétyléniques avec un radical cyclanique en γ.

Le même processus que celui décrit par Lindlar peut être conservé en modifiant simplement la quantité d'acétate de plomb offerte pour empoisonner le catalyseur. En la réduisant au tiers, les résultats sont satisfaisants et reproductibles. Le catalyseur ainsi obtenu est sélectif et l'hydrogénation s'arrête bien au stade éthylénique : disparition totale des raies acétyléniques en infrarouge; pas d'apparition en R. M. N. de signal à $4,37.10^{-6}$ (référence interne : tétraméthylsilane) caractéristique du proton H_A ([5]).

Les spectres infrarouges n'apportent pas d'arguments contre la stéréospécificité cis de la semi-hydrogénation ainsi réalisée; néanmoins, l'analyse du multiplet obtenu en spectrographie R. M. N. entre 5,1 et $5,6.10^{-6}$ (multiplet qui comporte à la fois les signaux donnés par les protons éthyléniques et par le proton H_L) ne permet pas de conclure de façon décisive à la présence exclusive de la forme *cis* bien qu'elle soit nettement prédominante.

La réduction catalytique sur nickel Raney, soit de l'acétal acétylénique, soit de l'acétal éthylénique est également plus difficile qu'en série aliphatique, mais conduit néanmoins aux acétals saturés correspondants.

Les caractéristiques des produits obtenus sont rassemblées dans le tableau suivant :

	(cyclopentyl) $-CH_2-R-CH(OC_2H_5)_2$			(cyclohexyl) $-CH_2-R-CH(OC_2H_5)_2$		
R.	—C≡C—	—HC=CH—	$-CH_2-CH_2-$	—C≡C—	—HC=CH—	$-CH_2-CH_2-$
Tr. C %	74,56	73,71	73,08	75,13	74,49	73,79
Tr. H %	10,66	11,52	12,36	10,69	11,67	12,47
Calc. C %	74,24	73,53	72,84	74,95	74,28	73,63
Calc. H %	10,54	11,39	12,23	10,78	11,58	12,36
É (°C)/P (mm)	$É_{13}$ 131-132	$É_{19}$ 127-129	$É_{13}$ 125-126	$É_{1,3}$ 110-111 ([6])	$É_{12}$ 133-134,5	$É_{12}$ 134-136
d_4^{25}	0,969	0,904	0,885	0,967	0,9108	0,889
n_D^{25}	1,459	1,450	1,437	1,461 ([6])	1,4552	1,443
R_M Tr.	59,30	63,07	63,92	63,65	67,42	68,10
R_M Calc.	61,08	62,61	63,08	65,70	66,83	67,70
ΔR_M	−1,78	0,46	0,84	−2,05	0,59	0,40
2.4-DNP, F (°C)	79	159	121	80,5	155	101 ([7])

Les valeurs de ΔR_M données ci-dessus pour les diéthoxy-1.1 cyclopentyl-4 butyne-2 et diéthoxy-1.1 cyclohexyl-4 butyne-2 sont remarquables et résultent de l'introduction dans le calcul de la réfraction molaire de valeurs anormalement élevées des densités correspondantes. En relation

avec ce résultat nous avons pu remarquer que si nous obtenions bien par cryoscopie dans le benzène des masses moléculaires voisines des valeurs théoriques pour les composés éthyléniques ou saturés, par contre, aux mêmes concentrations, les composés acétyléniques se révélaient être des associations bimoléculaires.

La spectrographie infrarouge indique pour les diéthoxy-1.1 cyclohexyl-4 butyne-2 et diéthoxy-1.1 cyclopentyl-4 butyne-2 des bandes à 2 247 cm^{-1} avec épaulement à 2 300 cm^{-1} pour le premier et 2 237 cm^{-1} avec épaulement à 2 300 cm^{-1} pour le second. Les diéthoxy-1.1 cyclohexyl-4 butène-2 et diéthoxy-1.1 cyclopentyl-4 butène-2 obtenus absorbent dans la région éthylénique à 1658 cm^{-1}. Ils n'absorbent plus dans la région acétylénique. Les composés saturés correspondants ne présentent plus aucune bande dans les régions acétyléniques et éthyléniques.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) M. Bourguel, *Thèse*, Paris, 1925, p. 102.

(2) B. Grédy, *Thèse*, Paris, 1935, p. 21.

(3) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 446.

(4) D. Van der Steen, H. J. J. Pabon et D. Van Dorp, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82, 1963, p. 1015.

(5) Les spectres de R. M. N. ont été effectués sur appareil « Varian A 60 » et les spectres infrarouges sur appareil « Perkin 21 ».

(6) B. W. Howk et J. C. Sauer (*J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4607; U. S. Patent n° 2.840.613) ont déjà signalé le diéthoxy-1.1 cyclohexyl-4 butyne-2 avec des constantes différentes $É_3$ 98-100°; n_D^{25} 1,4623.

(7) C. M. Hill et coll. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 166), à partir d'un cyclohexyl-4 butanal préparé par ozonisation du dimère de la cyclohexyl-5 pentène-1 one-1 ont décrit une 2.4-dinitrophénylhydrazone, F 124-125°.

(*Laboratoire de Chimie des composés non saturés, Faculté des Sciences*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

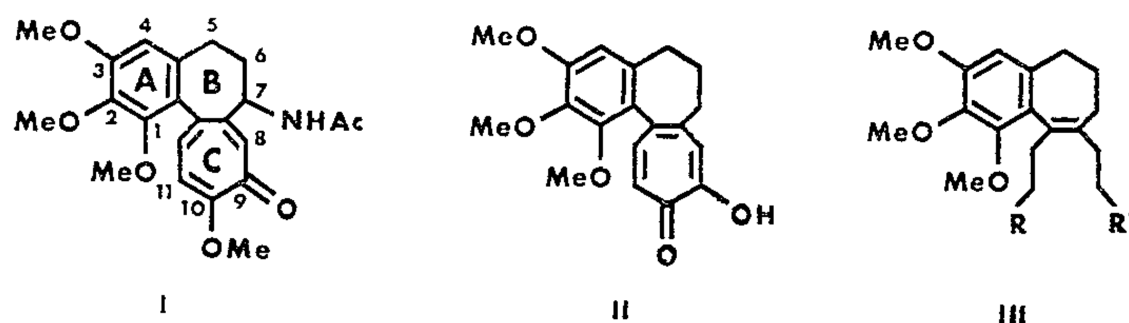
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale de la désacétylamino-colchicéine.* Note (*) de MM. **Jacques Martel**, **Edmond Toromanoff** et **Chanh Huynh**, présentée par M. Léon Velluz.

A l'examen des nombreux travaux du domaine faisant l'objet de cette Note, il apparaît que la principale difficulté rencontrée jusqu'ici lors des synthèses totales en série colchicique [(1), (2), (3)] n'a pas été l'accès au système bicyclique A/B de la colchicine (I), mais plutôt la construction pratique du cycle tropolonique C, tel qu'il se présente déjà dans la désacétylamino-colchicéine (II). C'est ce problème qui a retenu notre attention.

Du double point de vue théorique et expérimental, il s'avérait nécessaire :

— d'obtenir un cycle heptagonal bisubstitué en 9-10 lors de la fermeture du cycle C;

— de transformer facilement le système ainsi créé en α-dicétone génératrice de la tropolone recherchée.

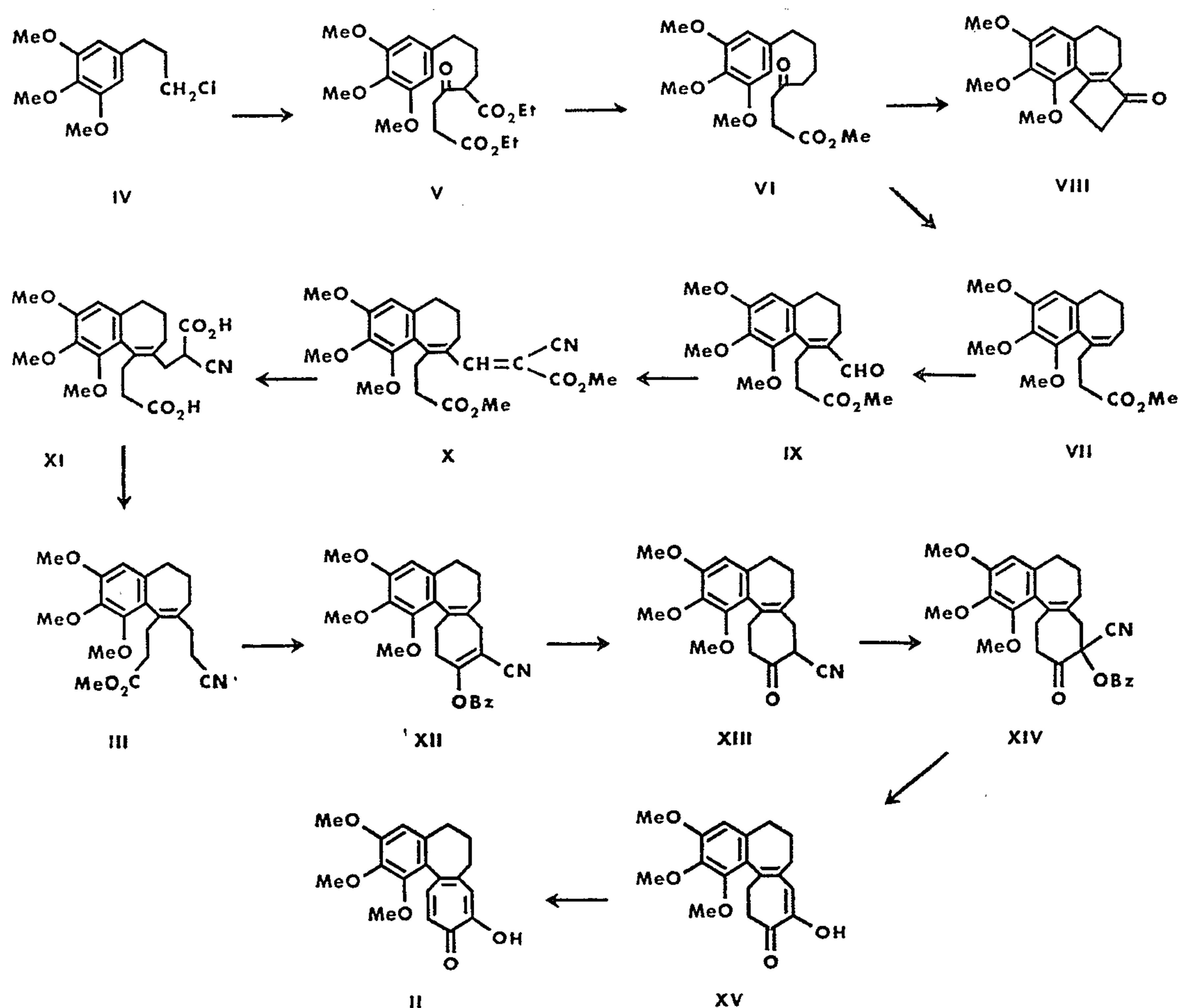


1. On sait que la préparation des cycles heptagonaux α-bisubstitués est couramment effectuée par cyclisation, soit d'un diester subérique (Dieckmann), soit du dinitrile correspondant (Ziegler-Thorpe). Si l'on veut retenir l'un ou l'autre de ces deux types de réaction, une structure telle que III ($R = R' = CO_2Me$ ou $R = R' = CN$) offre pour avantage de maintenir les deux chaînes propioniques en bonne proximité spatiale grâce à la double liaison tétrasubstituée. Mais elle a aussi pour inconvénient la symétrie de ces deux mêmes chaînes, du fait que sur les deux cétoesters ou les deux imino-nitriles attendus seuls les isomères substitués en 9-10 (et non en 10-11) sont souhaitables. Nous avons dès lors opté pour l'utilisation du composé dyssymétrique (III) dans lequel $R = CO_2Me$ et $R' = CN$, en supposant que l'effet attracteur plus marqué du groupe cyané par rapport au groupe ester autoriserait la cyclisation univoque du type attendu.

En vue de préparer III ($R = CO_2Me$, $R' = CN$), nous avons procédé à l'alcoylation du 1-chloro (3'.4'.5'-triméthoxy)-phénylpropane (IV) (4) par le β-cétoadipate d'éthyle. Le cétodiester résultant (V) (5) est décarboxylé par saponification (F_{inst} 91°), puis réestérifié (VI). L'ester cyclisé (VII) est obtenu avec d'excellents rendements en traitant le γ-cétoester (VI) par l'acide paratoluène sulfonique anhydre au reflux du benzène. Si l'on opère par action de l'acide sulfurique ou de l'acide polyphosphorique, le γ-cétoester (VI) conduit exclusivement à la penténone tricyclique

(VIII) (F_{inst} 110°), vraisemblablement par suite de l'acylation intramoléculaire de l'intermédiaire (VII) non isolable dans ces conditions.

Dans le bicyclique (VII), le groupe triméthoxyphényle sensibilise aux attaques électrophiles le sommet aromatique non substitué et l'extrémité de la double liaison styrénique. A l'égard du complexe N-méthylformanilide-oxychlorure de phosphore, l'encombrement stérique de la position nucléaire ne permet cependant d'autre formylation que celle qui conduit à l'aldéhyde cherché (IX) (F_{inst} 92°). La condensation avec le cyanacétate de méthyle fournit le nitrile insaturé (X) dont on réduit catalytiquement la double liaison α-β (PtO_2) et libère le cyanodiacide (XI) (F_{inst} 163°) par une saponification modérée. La thermolyse élimine le carboxyle en α du nitrile et l'estérification par le diazométhane livre finalement le cyanoester (III) ($R = CO_2Me$, $R' = CN$) (F_{inst} 70°).



2. La condensation d'un ester sur un méthylène activé par un groupe nitrile est bien connue en série aliphatique, mais cette réaction ne semble pas avoir été retenue jusqu'ici pour les cyclisations en α-cyanocétones. A l'aide du potassium au reflux du toluène, nous avons isolé, après

benzoylation, l'ester énolique (XII) (F_{inst} 130°), puis par saponification nous avons régénéré la cyanocétone (XIII) (F_{inst} 104°).

Le procédé de transformation de l'α-cyanocétone en α-dicétone ne semble pas non plus avoir été utilisé jusqu'ici. Le peroxyde de benzoyle effectue convenablement l'acyloxylation [6] du dérivé sodé de XIII. Il conduit au benzoate de cyanhydrine (XIV) (F_{inst} 142°). Par une hydrolyse très douce au bicarbonate de soude, on accède à l'α-dicétone dont on isole l'énol (XV) (F_{inst} 135-137°).

A l'état cristallisé, la dihydrotropolone (XV) se révèle stable. Par ses caractéristiques spectrales ($\lambda_{max} = 370$ mμ, ε = 10 500 en EtOH), elle correspond à l'intermédiaire instable obtenu en solution par Van Tamelen [2b]. L'oxydation par le N-bromosuccinimide [2b] nous a fourni finalement la *désacétylamino-colchicéine* pure (II) (F_{inst} 166°), identique à l'échantillon (F_{inst} 168°) préparé par dégradation de la colchicine naturelle. Le mélange des deux produits ci-dessus fond à 166-168° et leurs spectres sont superposables.

Ainsi, indépendamment de son origine, naturelle ou synthétique, le produit (II) a pour caractéristiques les absorptions suivantes :

— en ultraviolet (EtOH), $\lambda_{max} = 244$ mμ (ε = 34 700) et 350 mμ (ε = 18 600);

— en infrarouge ($CHCl_3$), un doublet vers 1600 cm^{-1} en plus d'une bande large et forte vers 1550 cm^{-1}.

Avec l'hydroxyle tropolonique qui apparaît vers 3 200 cm^{-1}, un tel ensemble est bien typique du motif colchicique.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) A. ESCHENMOSER et coll. : *a. Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 637; *b. Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 540.

(2) E. E. VAN TAMELEN et coll. : *a. J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6341; *b. Tetrahedron*, 14, 1961, p. 8.

(3) G. SUNAGAWA, T. NAKAMURA et coll., *Chem. Pharm. Bull.* (Japon), 10, 1962, p. 281, 291 et 299; *C. A.*, 58, 1963, p. 6876-6877.

(4) Préparé selon H. RAPOPORT et J. E. CAMPION (*J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2239) et obtenu cristallisé (F_{inst} 45°).

(5) Déjà mentionné par D. NASIPURI, R. ROY et U. RAKSHIT, *J. Indian Chem. Soc.*, 37, 1960, p. 369.

(6) S. O. LAWESSON et T. BUSCH, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1716.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence de ferri-ilménites ferromagnétiques dans des sables titanifères des Landes.* Note (*) de MM. **Joseph Bolfa, Jean-Claude Reithler, Jean-Pierre Prouhet** et **Charles Bouquet**, présentée par M. Jean Orcel.

T. Nagata ([1]) trouva qu'une dacite du mont Hiruna (Japon) avait un comportement magnétique singulier. Ayant extrait l'élément magnétique et l'ayant trié magnétiquement à chaud, il le sépara en deux espèces A et B dont il effectua les diagrammes X et l'analyse chimique. L'espèce A qui représentait la quasi-totalité de l'élément magnétique était une titano-magnétite normale de point de Curie de 500°C, mais l'espèce B, présente en quantité très faible (1/50), était une véritable ilménite (point de Curie de l'ordre de 200°C).

L'un de nous ([2]) étudiant des « iserines » de la localité d'Iserwiese (Bohême) mit en évidence, dans la fraction ferromagnétique à la température ordinaire, des ferri-ilménites de même point de Curie que celles étudiées par T. Nagata. Récemment ([4]) des mesures magnétiques et des diagrammes X effectués par les auteurs sur des ferri-ilménites extraites des sables à ilménite de la région de Kayar (Nord-Est de Dakar, Sénégal) ont donné des résultats comparables à ceux obtenus avec les « iserines » d'Iserwiese. L'existence de ferri-ilménites ferromagnétiques dans les roches et dans les sables résultant de leur désagrégation est donc un fait indiscutable. Jusqu'ici, à notre connaissance, seul T. Nagata les a découvertes dans la roche en place (dacites des monts Hiruna).

Tout au long de la côte sableuse, entre l'embouchure de la Gironde et Mimizan, deux d'entre nous ([3]) ont découvert sur les plages des « lentilles » de sables noirs. Leur allongement Nord-Sud dépasse rarement la centaine de mètres, leur largeur varie de 20 à 40 m. Nous avons étudié un lot de ces sables. Après une séparation par liqueurs denses de manière à avoir la fraction des éléments lourds (densité supérieure ou égale à 3,3) nous avons fait sur cette fraction un triage magnétique à l'aimant permanent de manière à séparer les éléments ferromagnétiques à la température ordinaire. Le refus a été traité au séparateur de Frantz, les caractéristiques de celui-ci étant celles permettant de séparer les éléments ayant les propriétés magnétiques des ferri-ilménites paramagnétiques à la température ordinaire. Nous rappelons à cet effet ([4]) les propriétés magnétiques fondamentales des ferri-ilménites [cristaux mixtes répondant à la formule $x Fe_2O_3 (1 - x) FeTiO_3$].

Pour x inférieur à 0,17 les cristaux sont paramagnétiques et pour $0,17 < x < 1$ ils sont ferromagnétiques à la température ordinaire, ce ferromagnétisme étant très faible pour $0,5 < x < 1$.

1. *Étude de la fraction ferromagnétique à la température ordinaire.* — L'étude thermomagnétique a été faite avec le dispositif décrit dans un Mémoire antérieur ([2]). La courbe obtenue donne un point de Curie de l'ordre de 200°C. L'examen microscopique en sections polies montre que 95 % environ des grains sont homogènes et ont les propriétés optiques des ferri-ilménites de composition voisine de celle de la crichtonite ($FeTiO_3$); les autres grains (soit 5 %) sont des titanomagnétites présentant des exsolutions épitaxiques de ferri-ilménites de composition voisine de l'hématite ($Fe_2O_3\alpha$).

Des diagrammes aux rayons X réalisés avec anticathode de fer sur l'ensemble de la fraction ferromagnétique ont donné les raies d'une ferri-ilménite de composition $x = 0,3$.

Par suite de la faible proportion des titanomagnétites et de leurs exsolutions, leurs raies n'ont pas été décelées au rayons X. Donc la fraction ferromagnétique est essentiellement constituée par des ferri-ilménites de composition bien déterminée $x = 0,3$.

2. *Étude de la fraction paramagnétique à la température ordinaire obtenue au séparateur de Frantz.* — L'examen microscopique en sections polies montre que 90 % des grains environ sont homogènes et ont les propriétés optiques soit de la crichtonite (couleur rosée), soit des titanohématites (couleur blanc crème). Quelques grains présentent des altérations du type « arizonite » ([5]).

L'étude aux rayons X a donné des diagrammes présentant uniquement des raies d'un mélange de deux ferri-ilménites. Un premier ensemble de raies est celui d'une ferri-ilménite de composition $x = 0,1$, le deuxième celui d'une ferri-ilménite de composition $x = 0,8$ (titanohématite). Ces valeurs sont en parfait accord avec les observations au microscope, « l'arizonite » étant amorphe.

Le résultat essentiel de ce travail est la découverte d'un nouveau gisement de ferri-ilménites ferromagnétiques. Sa particularité, par rapport aux gisements connus, mentionnés au début de cette Note, est le fait qu'il contient des ferri-ilménites de composition variable, composition déduite des mesures magnétiques et de l'étude aux rayons X. Le problème qui reste posé est celui de l'origine de ces ferri-ilménites. Les trois types $x = 0,3$, $x = 0,1$ et $x = 0,8$ proviennent-ils de la même roche ou de roches différentes ? Dans les charnockites du Sud-Est de Madagascar étudiées jusqu'ici ([6]) les ferri-ilménites ont des compositions comprises entre $x = 0$ et $x = 0,17$: elles sont toutes paramagnétiques à la température ordinaire. Les dacites étudiées par T. Nagata ([1]) ont donné, en proportions

faibles, des ferri-ilménites ferromagnétiques à la température ordinaire. Des études systématiques ultérieures nous montreront s'il est possible de relier un type de ferri-ilménite à une roche donnée.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) T. Nagata, *Nature*, G. B., 172, 1953, p. 850.

(2) R. Chevallier, J. Bolfa et S. Mathieu, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 78, 1955, p. 307-346 et 365-399.

(3) J.-P. Prouhet et Ch. Bouquet, Rapports internes, B. R. G. M.

(4) J. C. Reithler et J. Bolfa, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 86, 1963, p. 68-72.

(5) H. de la Roche, R. Kern et J. Bolfa, *Sciences de la Terre*, 8, Nancy, 1962, p. 215-248.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy* et *Bureau des Recherches Géologiques et Minières, Paris.*)

MINÉRALOGIE APPLIQUÉE. — *Comportement physicochimique différentiel des surfaces de la fluorine et de la barytine.* Note (*) de MM. **Pierre Blazy, Jean Cases** et **Robert Houot**, transmise par M. Marcel Roubault.

La flottation des substances du type dit oxydé par les acides gras se heurte, en général, au problème de sélectivité, du fait que les associations minérales comportent des corps de flottabilité très voisine. Une association courante est l'association fluorine-barytine. La présente Note a pour but d'étudier le rôle des réactifs sur le comportement des surfaces.

Introduction. — L'étude est menée sur deux minerais d'origine différente. L'un provient de la région d'Autun et titre 74,6 % de CaF_2, 15 % de $BaSO_4$ et 10,4 % de SiO_2. L'autre provient de la région de la Selle-en-Morvan et titre 71 % de CaF_2, 11 % de $BaSO_4$ et 15,8 % de SiO_2. Dans le premier cas, la barytine est pure, dans le deuxième cas elle contient des traces notables de strontium ($> 500.10^{-6}$).

L'étude des variations du potentiel électrocinétique suivant la méthode du potentiel d'écoulement constitue le premier stade de l'investigation. Les courbes obtenues permettent ensuite de fixer les conditions idéales de flottation, conditions qui se révèlent valables jusqu'au stade semi-industriel pour un débit de 150 kg/h.

Les réactifs utilisés sont le bichromate et la dextrine à un pH voisin de 7 ($\pm$ 0,1 unité pH). Les variations de potentiel électrocinétique en fonction de la concentration en collecteur, l'oléate de sodium, ont permis d'éliminer ce réactif dans l'interprétation de la sélectivité du phénomène.

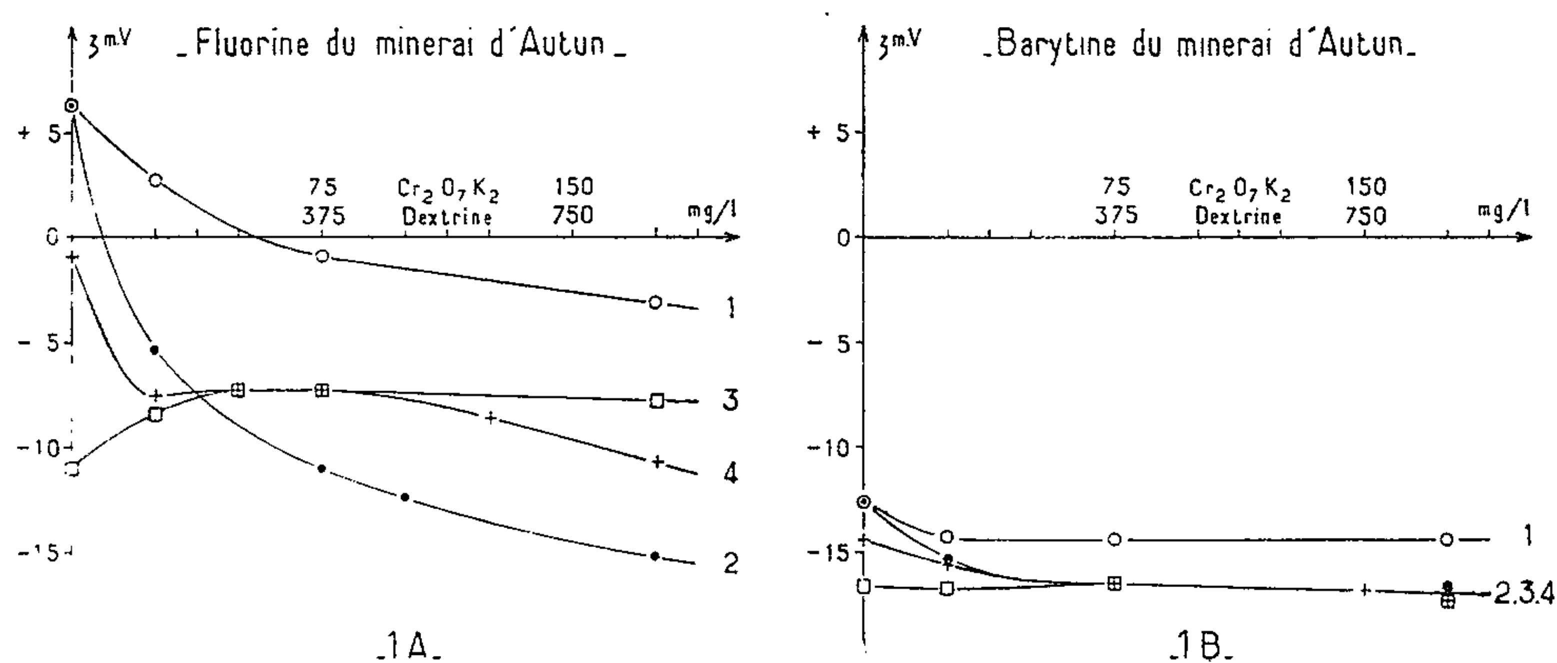
Résultats expérimentaux. — *a. Minerai d'Autun.* — Les mesures de potentiel ζ et les essais de flottation ont été réalisés à une température de 20°C. Les figures 1 A et 1 B illustrent les variations de potentiel pour la fluorine et la barytine en employant d'une part du bichromate et de la dextrine séparément (courbes 1 et 2) et d'autre part les mélanges bichromate-dextrine avec des concentrations variables de bichromate (courbe 3) et de dextrine (courbe 4). On remarque que le mélange bichromate-dextrine s'adsorbe faiblement sur la barytine alors qu'il s'adsorbe fortement sur la fluorine.

Les quantités de réactifs optimales pour la flottation en cellules sont données par les abscisses des points à partir desquels on observe une allure asymptotique soit 75 mg/l de bichromate, 375 mg/l de dextrine et 40 mg/l d'oléate. Ils correspondent, pour la flottation en cellules, à 300 g/t de bichromate, 1500 g/t de dextrine et 160 g/t d'oléate. Dans ces conditions, on obtient des concentrés titrant 98,5 % de CaF_2, 0,5 % de barytine et 0,9 % de SiO_2, la récupération de la fluorine étant de 98,6 %.

b. Minerai de la Selle-en-Morvan. — Les essais sont groupés en deux familles A et B suivant qu'on opère à une température de 20°C et à une

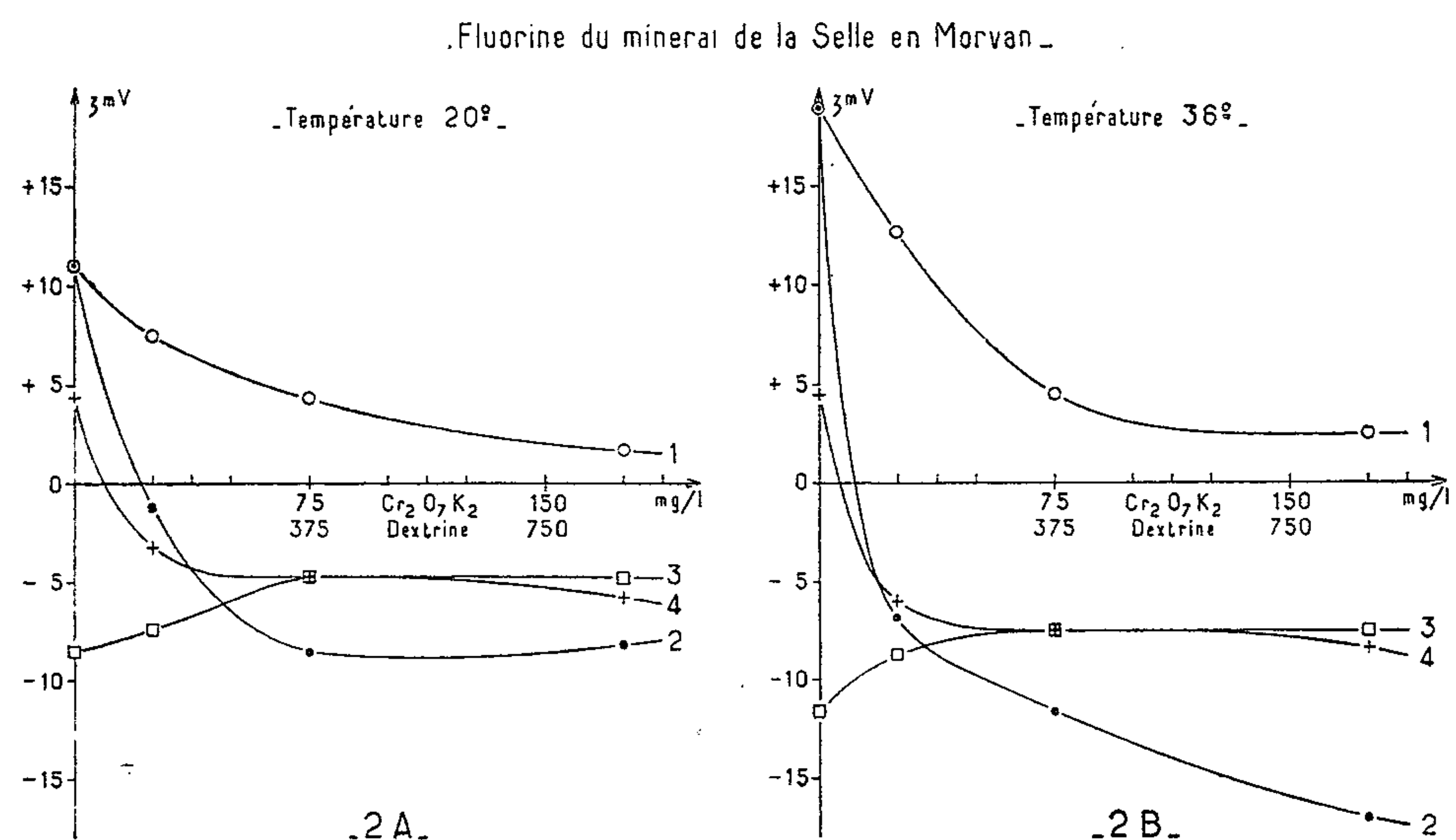
température de 36°C. Les figures 2 A et 2 B illustrent les variations de potentiel avec la fluorine, les figures 3 A et 3 B avec la barytine en employant le bichromate et la dextrine dans les conditions de l'étude du minerai précédent.

On remarque, pour les essais à 20°C, une adsorption du mélange bichromate-dextrine aussi bien sur la fluorine que sur la barytine. Par contre à 36°C on observe une modification très importante de l'adsorption des réactifs (surtout du bichromate).



Les quantités de réactifs optimales correspondantes pour la flottation sont déterminées comme précédemment et fixées à 250 g/t de bichromate, 2 250 g/t de dextrine et 350 g/t d'oléate. On obtient dans ces conditions des concentrés titrant 98,5 % de CaF_2, 0,3 % de barytine et 0,7 % de SiO_2, la récupération de la fluorine étant de 98,3 %.

Il faut noter qu'on conserve ces résultats lors d'essais semi-industriels, et que d'autre part la flottation à 20°C ne donne aucun résultat valable tant sur le plan de la sélectivité que sur celui de la récupération.



INTERPRÉTATION. — *a. Rôle du bichromate.* — D'après Eigeles ([1]) le bichromate diminue le temps d'adhésion des bulles d'air sur la fluorine. Nous retrouvons ici l'illustration de cette théorie. Sur la barytine nous constatons une action différente qui peut être attribuable aux variations de solubilité de la barytine. En effet dans le cas du minerai d'Autun, la barytine, par suite de sa pureté, est très peu soluble. Par contre dans le cas du minerai de la Selle-en-Morvan, on peut supposer que les ions alcalino-terreux diffusent dans la solution, par suite des impuretés ([2]), et forment des chromates insolubles suivant les réactions

$$2H^+ + 2CrO_4^{--} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{--} + H_2O.$$

-Barytine du minerai de la Selle en Morvan-

-Température 20°-

mV

75 375 Cr₂O₇K₂ Dextrine 150 750 mg/l

-3 A-

-Température 36°-

-3 B-

L'équilibre est déplacé vers la gauche sous l'action des ions Ba^{++} présents. L'augmentation de température accentue ce phénomène. Le collecteur ne peut se fixer sur la barytine dont la surface n'est pas stabilisée.

b. Rôle de la dextrine. — Lors de la fragmentation de la fluorine on observe un développement maximal des faces (111). La probabilité de rupture est maximale entre deux couches de fluor en raison de la structure : F-Ca-F — F-Ca-F → .... La dextrine pourrait agir par mise en place d'un OH^- sur des sites libres de F^- dans le plan (111).

On rencontre souvent ce remplacement dans la nature (rayons ioniques identiques) [([3]), ([4])]. On pourrait encore avoir une liaison du type hydrogène entre les F^- et les H^+ de la dextrine. Dans les deux cas le résultat est la formation d'un film fortement adhésif, favorable à la fixation de l'oléate. Ce film n'est pas détruit par une élévation de température.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) M. A. EIGELES, *International Mineral Dressing Congress*, Stockholm, 1957, p. 591.
([2]) Z. KARAOGLANOFF, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 56, 1917, p. 225.
([3]) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, 13, p. 429 et 450.
([4]) P. BLAZY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3193.

(Laboratoire et Station d'Essais de l'École Nationale Supérieure de Géologie appliquée et de Prospection minière de la Faculté des Sciences, Nancy.)

GÉOLOGIE. — *Détermination du rapport des isotopes stables du carbone dans des phtanites précambriens.* Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine Roblot**, MM. **Marcel Chaigneau** et **Moustapha Majzoub**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Sur le CO_2 obtenu par pyrogénation de phtanites précambriens, des déterminations du rapport $^{13}C/^{12}C$ ont été faites par spectrométrie de masse. Les résultats obtenus confirment l'origine végétale du carbone de ces sédiments.

Les « sporomorphes » (¹) découverts dans les microquartzites charbonneux (phtanites) du Précambrien du massif armoricain (Normandie, Bretagne et Vendée) ont été reconnus comme étant d'origine végétale (²). Cette détermination ne laissait aucun doute : toutefois il a paru intéressant de la confirmer en ayant recours à des méthodes concernant les isotopes stables du carbone.

En effet, les rapports des isotopes ^{12}C et ^{13}C fournissent des indications précises quant à l'origine des sédiments. De telles recherches ont été entreprises, soit dans les pays scandinaves, soit aux États-Unis, et ont abouti à des résultats concordants, notamment en ce qui concerne le carbone d'origine végétale : lors du processus de transformation de la matière végétale en matière charbonneuse, il se produit une concentration de l'isotope « léger » du carbone, le ^{12}C (³). Ces méthodes ont été mises en œuvre pour la recherche de l'origine du carbone des phtanites précambriens.

Préparation des échantillons gazeux. — Le rapport isotopique $^{13}C/^{12}C$ se mesure à partir de l'anhydride carbonique obtenu par oxydation du carbone mis en cause.

La préparation des échantillons gazeux a été conduite en utilisant comme source de carbone : d'une part, les gaz obtenus par pyrogénation de la roche, sous vide, jusqu'à 1000° ; d'autre part, le carbone résiduel de cette pyrogénation (²).

Dans le premier cas, les composés carbonés du mélange d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone, de méthane, d'éthylène, d'hydrogène et d'azote (+ ind.) ont été oxydés par chauffage à 800° sur oxyde de cuivre en vase clos préalablement sous vide.

Dans le second cas, l'oxydation du carbone résiduel a été obtenue par chauffage à 900° en présence d'un excès d'oxygène (pureté : 99,6 %).

L'anhydride carbonique obtenu dans l'une et l'autre de ces opérations est impur. La purification de ce gaz a été effectuée en l'introduisant dans l'appareil préalablement sous vide et contenant de l'oxyde de calcium pur, préparé *in situ* par décomposition du carbonate à 900° sous 10^{-2} mm de mercure pendant 24 h. La combinaison de l'anhydride carbonique avec l'oxyde de calcium a été réalisée à 620-630° jusqu'à pression constante

correspondant sensiblement aux gaz étrangers. Après refroidissement, ces derniers ont été extraits à la pompe de Sprengel.

Enfin, le chauffage à 900° a permis de décomposer le carbonate de calcium préalablement formé et d'extraire l'anhydride carbonique dont la pureté est de l'ordre de 99,6-99,7 % et qui est destiné aux mesures.

Toutes ces opérations ont été faites en milieu anhydre grâce à un excès d'anhydride phosphorique placé dans la canalisation de l'appareil.

Détermination du rapport isotopique. — Les analyses isotopiques en carbone 13 de l'anhydride carbonique ont été effectuées sur un spectromètre de type MS-2 à simple collection.

L'intensité des ions de masse 44 correspondant à $^{12}C\,^{16}O\,^{16}O$ et celle des ions de masse 45 correspondant à $^{13}C\,^{16}O\,^{16}O$ et $^{12}C\,^{17}O\,^{16}O$ ont été mesurées.

Du rapport

$$R_{45} = \frac{^{13}C\,^{16}O\,^{16}O + ^{12}C\,^{17}O\,^{16}O}{^{12}C\,^{16}O\,^{16}O},$$

on tire

$$R = \frac{^{13}C\,^{16}O\,^{16}O}{^{12}C\,^{16}O\,^{16}O} = \frac{^{13}C}{^{12}C}$$

après avoir effectué la correction due à

$$R_{17} = \frac{^{12}C\,^{17}O\,^{16}O}{^{12}C\,^{16}O\,^{16}O}$$

qui est d'environ 7 % la valeur de R [4].

Les échantillons de CO_2 sont comparés à l'anhydride carbonique, libéré par l'acide phosphorique à 100 %, d'un calcaire pur connu sous le nom de NBS Solenhofen Limestone, Éch. n° 20, pris comme étalon [5].

Les résultats sont donnés en

$$\delta = \left(\frac{R}{R_{std}} - 1\right) \times 1000,$$

où $R = {}^{13}C/{}^{12}C$ de l'échantillon, et $R_{std} = {}^{13}C/{}^{12}C$ de l'étalon.

L'erreur commise sur δ est de $\pm$ 1.

	Expérience	
	I.	II.
Composés carbonés volatils	—30	—32
Carbone solide résiduel	—30	—32

Pour s'assurer que la méthode d'extraction de l'anhydride carbonique n'introduise pas d'effet isotopique sur le carbone, un échantillon d'anhydride carbonique ayant subi la combinaison à l'oxyde de calcium et la décomposition du carbonate formé, dans les mêmes conditions que celles définies ci-dessus, a été comparé au gaz de départ. Ces deux gaz sont identiques aux erreurs expérimentales près.

Discussion. — Il ressort des résultats obtenus que la concentration en ^{13}C du carbone examiné est exprimée par une valeur moyenne de $\delta = -31$

par rapport au NBS, ou de $\delta = -32$ par rapport au PDB. Elle correspondrait à la valeur 91,5 de la notation suédoise qui exprime le pourcentage des valeurs absolues des deux isotopes et définit le rapport $^{12}C/^{13}C$.

Cette valeur est en accord avec l'hypothèse d'une origine végétale du carbone des sédiments étudiés ici. En effet, S. R. Silverman et S. Epstein (6) ont analysé des sédiments d'origines diverses et ont trouvé des valeurs de δ comprises entre — 30 et — 33 pour le *carbone organique de sédiments non marins*, ce qui corrobore la notion exprimée à diverses reprises dans la littérature, selon laquelle l'enrichissement en ^{13}C est plus faible dans les plantes terrestres que dans les plantes marines.

Conclusion. — L'origine organique du carbone des phtanites du Briovérien prétillitique (Précambrien supérieur) est établie. Les valeurs trouvées pour δ sont incontestablement plus faibles que celles fournies par le carbone non organique. De plus, les résultats se situent dans les limites des valeurs trouvées par de nombreux auteurs pour le carbone d'origine végétale.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) M.-M. Roblot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1557.

(2) M.-M. Roblot et M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4944.

(3) A. O. Nier et E. A. Gulbransen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 697-698; K. Rankama, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 59, 1948, p. 410; H. Craig, *Geoch. Cosm. Acta*, 3, 1953, p. 77.

(4) H. Craig, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12, 1957, p. 133-149.

(5) Si l'on veut se reporter au PDB comme étalon, le NBS fait par rapport au PDB : $\delta = -1,06$.

(6) *Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists*, 42, 1958, p. 998-1012.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France,*
Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.
et *Laboratoire de Spectrométrie de masse, S. I. S., Saclay.*)

GÉOLOGIE. — *De la signification pétrogénétique des minéraux caractéristiques des granites.* Note (*) de MM. **Georges Rocci** et **Jacques Fabries**, transmise par M. Marcel Roubault.

L'étude de certains minéraux caractéristiques (amphiboles et micas) des granites permet d'envisager l'influence de paramètres physicochimiques tels que la pression partielle d'oxygène (p_{O_2}), les potentiels chimiques d'éléments mobiles, en plus de t°C et p_{H_2O} (= p totale) sur les conditions de cristallisation de ces roches.

Récemment P. Lapadu-Hargues (1) attirait l'attention sur le fait « qu'on se soit un peu trop préoccupé des feldspaths et pas assez des micas, quand on s'est penché » sur les granites. Ces réflexions sur le rôle des différents micas dans les granites sont très pertinentes. Mais comme l'a montré M. D. Foster (2), il apparaît que si les micas sont effectivement les minéraux caractéristiques les plus communs des granites, ils présentent un éventail de compositions chimiques très étendu. Aussi leur diversité rend-elle le problème de leur rôle pétrogénétique délicat et difficile à aborder. Toutefois comme cet auteur l'a signalé, une relation existe entre la nature des micas et le type de gisement, mais elle n'est pour l'instant que très incomplètement connue par manque de renseignements suffisamment précis.

A l'occasion d'autres recherches, il nous est apparu que ce problème ne pourrait être attaqué de façon efficace qu'en étudiant d'abord des granites où les micas seraient accompagnés ou remplacés par d'autres minéraux caractéristiques. C'est en particulier le cas des granites très spéciaux, connus sous le nom de « younger granites » dans l'Ouest africain, qui se présentent sous la forme de complexes plus ou moins annulaires, à caractère subvolcanique. Ils renferment une grande variété de roches plutoniques, fréquemment liées à des roches volcaniques (ring-dykes) et s'emboîtant les unes dans les autres. Leur composition chimique se distingue franchement de celle des granites communs par des teneurs élevées en alcalins et en fer accompagnées d'un déficit en Al_2O_3, CaO et MgO. L'étude d'un de ces massifs a déjà été entreprise par l'un de nous (3) du point de vue des conditions géologiques et pétrographiques. Nous la poursuivons actuellement sur le plan minéralogique et géochimique; dès à présent nous avons recueilli un certain nombre d'éléments précis, qui se retrouvent en grande partie dans les massifs du Nigéria [(4), (5)] et dont l'interprétation éclaire un des aspects du problème soulevé par P. Lapadu-Hargues.

Le Tarraouadji, situé dans le Sud de l'Aïr (République du Niger), est un massif de forme à peu près circulaire de 300 km² environ, essentiellement formé de granites alcalins. On peut distinguer la succession suivante dans l'espace (de l'extérieur vers l'intérieur) et dans le temps (du plus ancien au plus récent) :

— « ring-dykes » de microgranites à ægyrine et amphibole, parfois remplacés par des rhyolites;

— granites à ægyrine et arfvedsonite, à albite et microcline ou à perthite;

— granite porphyroïde à ferrohastingsite, à perthite;

— granite à riébeckite, à perthite;

— granites à biotite, tantôt à perthite, tantôt à albite, présentant plusieurs faciès bien différenciés;

— alaskites en filons sécants;

— greisens et pegmatites.

Il est important de remarquer que chaque unité granitique présente des faciès de variation microgrenus à micropegmatite.

Les amphiboles ferrosodiques des granites à riébeckite ont été extraites et analysées. D'après leurs caractères physiques et chimiques étudiés récemment par l'un de nous ([6]), il s'agit d'arfvedsonites riébeckitiques qui ont subi une oxydation post-cristalline, se traduisant par la transformation d'une partie des ions Fe^{2+} en Fe^{3+}. Ces amphiboles peuvent coexister parfois avec l'ægyrine et l'astrophyllite.

Les amphiboles ferrosodiques des granites à ægyrine et arfvedsonite ont également été étudiées. Leur caractère arfvedsonitique est nettement plus marqué et l'ænigmatite intervient généralement dans la paragenèse de ces roches.

L'analogie du massif du Tarraouadji avec les complexes du plateau de Jos au Nigéria a été soulignée ([3]). Certaines paragenèses des granites à amphiboles ferrosodiques sont identiques. Les caractères chimiques des amphiboles sont également très voisins ([5]).

D'après les travaux expérimentaux de W. G. Ernst ([7]), on connaît maintenant les domaines de stabilité de ces minéraux (solutions solides arfvedsonite-riébeckite) et il est possible de se faire une idée des conditions qui ont présidé à leur cristallisation : température voisine de 700°C, $p_{H_2O} < 1000$ bars (étant donnée la présence d'ægyrine et d'ænigmatite), p_{O_2} faible et composition globale dominée par une richesse en alcalins et en fer qu'accompagne un déficit marqué en CaO, MgO et Al_2O_3. Les transformations secondaires précédemment signalées (oxydation des ions Fe^{2+}) traduisent au contraire une augmentation relative de p_{O_2} ; elles sont à rapprocher des phénomènes métasomatiques qui ont entraîné l'altération du feldspath potassique, la corrosion et l'enrichissement en fer des zircons ([8]).

Les micas des différents granites à biotite du centre du massif ont été extraits et analysés. Ils sont caractérisés par l'absence presque complète de MgO, qui les place dans la série annite-sidérophyllite. Il est remarquable de constater que ces micas présentent une grande analogie avec les amphiboles ferrosodiques en ce qui concerne les proportions relatives de Mg,Fe^{2+} et (Al, Fe^{3+}, Ti) en positions octaédriques. La coexistence de ces minéraux indique des conditions physiques identiques pour leur formation; toutefois

du point de vue chimique, l'apparition des biotites à la place d'amphiboles dans les roches, ayant par ailleurs des paragenèses semblables, est sans doute liée à des potentiels chimiques de K_2O et de Al_2O_3 légèrement plus élevés.

Il faut également noter que ces biotites sont tout à fait comparables par leur composition chimique à celles des pegmatites et des greisens [2].

Comme le souligne, en outre, P. Lapadu-Hargues [1], les micas, et surtout la biotite, ont la propriété de rassembler la majeure partie des éléments en traces des granites. Dans le cas des younger granites, le problème de l'étain est assez bien connu : seuls les granites à biotite sont stannifères. D'après les données récentes sur la géochimie de l'étain dans les biotites, ce métal n'est retenu dans le réseau du minéral en quantité appréciable (en remplacement de Fe^{3+}) [9] que si la teneur en MgO est suffisante ; dans le cas contraire, l'étain s'exprime sous la forme de cassitérite. On observe effectivement dans les granites à biotite que nous venons de décrire, la présence de cassitérite comme minéral accessoire. En revanche, les amphiboles ferrosodiques semblent dépourvues d'étain.

Les considérations paragénétiques et géochimiques précédentes s'accordent parfaitement avec l'évolution complexe des roches du Tarraouadji, mise en évidence par les critères géologiques et pétrographiques. Elles précisent les modalités de cette évolution. En particulier le caractère pegmatitique, sur lequel la présence de microgranites avait attiré notre attention, s'accentue nettement au cours de l'histoire du massif (nature des biotites des granites du centre).

Conclusion. — L'étude des minéraux caractéristiques des granites alcalins nous permet de dégager les paramètres physiques et chimiques responsables de leur formation. Elle met aussi en évidence une certaine variation de ces paramètres au cours de l'histoire du massif, comme le montre la grande diversité des paragenèses observées pour des compositions globales voisines et des associations feldspathiques identiques. Or les seuls facteurs envisagés, en général, par les différents auteurs s'appuyant sur l'étude des feldspaths sont la température et la pression. La connaissance des domaines de stabilité des amphiboles ferrosodiques et des biotites des younger granites nous conduit à faire intervenir, en plus, des paramètres tels que p_{O_2} et potentiels chimiques d'éléments mobiles, en particulier des alcalins.

Il est évident que ces roches ne représentent pas la majorité des granites. Mais la connaissance de cas spéciaux peut apporter une utile contribution au problème de la genèse des granites les plus abondants à la surface de l'écorce terrestre. Par l'intermédiaire de granites alcalins, qui sont associés à des granites calcoalcalins de type banal, comme l'un d'entre nous en a observé en Mauritanie [10], et dans lesquels des biotites communes coexistent avec des amphiboles ferrosodiques, il ne nous paraît pas impos-

sible de parvenir à dégager des faits apportant des connaissances nouvelles sur les conditions physicochimiques qui ont régi leur formation et leur évolution postcristalline.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) P. LAPADU-HARGUES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3726.
(2) M. D. FOSTER, *U. S. Geol. surv. professional Paper* 354-B, 1960.
(3) G. ROCCI, *Notes du Bureau de Recherches géologiques et minières*, n° 6, Dakar, 1960.
(4) R. JACOBSON, W. MACLEOD et R. BLACK, *Geol. Soc. London*, Memoir n° 1, 1958.
(5) G. BORLEY, *Min. Mag.*, 33, 1963, p. 358.
(6) J. FABRIES, *Signification pétrogénétique des amphiboles sodiques* (2e *Thèse*), Nancy, 1963.
(7) W. G. ERNST, *J. Geology*, 70, 1962, p. 689.
(8) J. MANO, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4475.
(9) V. BARSUKOV, *Geokhimia*, 1, 1957, p. 36.
(10) G. ROCCI, *Bull. Direction des Mines A. O. F.*, 21, 1957.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Nancy*).

STRATIGRAPHIE. — *Contribution à la connaissance stratigraphique de la base du « flysch » oligocène de l'extrême-Nord tunisien.* Note (*) de M. **Henri Kujawski**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La poursuite des recherches dans l'extrême-Nord de la Tunisie nous amène à dater les séries reconnues antérieurement et à préciser la position de la base de l'Oligocène; il en découle quelques rectifications dont la portée paléogéographique et les conséquences structurales sont indiquées.

Depuis longtemps, deux problèmes concernant la Tunisie septentrionale restent en suspens sans recevoir de réponse satisfaisante. Le premier concerne la datation du « flysch ». Ces milliers de mètres d'alternances gréso-argileuses ont été attribués à l'Oligocène par analogie de faciès avec des séries datées. Quelques confirmations d'ordre paléontologique ont été fournies par Ch. Gottis, qui a eu le bonheur de découvrir au toit des grès une faune de Mollusques datant de la base du Miocène ; puis, lors des travaux d'implantation du barrage de Ben Métir, une faunule fut mise à jour par le même auteur, qui permit de dater de l'Oligocène (sans plus de précision, malheureusement) les sédiments qui la renfermaient. L'ensemble du « flysch » n'a par ailleurs fourni aucun fossile. Nous possédons donc à l'heure actuelle, grâce à Ch. Gottis, deux jalons : l'un miocène inférieur au sommet de la série, l'autre oligocène *s. l.* à un niveau intermédiaire difficile à préciser. La limite inférieure de l'Oligocène n'a jamais pu, faute de documents paléontologiques, être fixée. On a pris l'habitude de faire commencer ce système avec le premier banc des alternances. Nous verrons ce qu'il faut en penser.

Le deuxième problème est d'ordre structural et concerne la position, autochtone ou allochtone, de l'Oligocène. Il découle du précédent auquel il est étroitement lié. Ceci explique que les avis divergent totalement : autant d'auteurs, autant d'interprétations. Le problème tectonique objectif est peu à peu devenu une question d'idées, d'école, où les faits et les observations se sont effacés devant les opinions.

La limite Nord de la région étudiée correspond à la bordure du « flysch » oligocène (Nord-Ouest de la carte topographique 1/50 000, *Hedil*). Si aucune carte géologique au 1/50 000 n'a encore été publiée dans cette zone, il existe en revanche deux documents cartographiques d'ensemble : la carte géologique provisoire au 1/200 000, feuille n° 2, *Bizerte*, dressée en 1922 par M. Solignac, et la carte géologique de la Tunisie au 1/500 000, édition 1953, publiée sous la direction de G. Castany.

Figurées en jaune quadrillé sous l'indice *e*.. (Éocène moyen) sur la carte géologique au 1/200 000, et en brun portant la légende *em* (Éocène moyen), une épaisse série d'argiles s'intercale régulièrement entre la barre calcaire ypréso-lutétienne (quand elle existe) et les alternances gréso-argileuses du « flysch » oligocène. La légende décrit succinctement cette série argileuse

comme des marno-calcaires, argiles jaunes et grès glauconieux. Les études passées se sont heurtées à l'absence de tout macrofossile dans ces couches, et les attributions stratigraphiques ne sont que le fruit de comparaisons à des séries lithologiquement analogues. L'affleurement dont il va être question se situe de part et d'autre du cours supérieur de l'oued ez Zeboudj, au voisinage de sa source. Il est surmonté par les premières assises gréso-argileuses du djebel ez Zeboudj (feuille topographique 1/50 000, *Hedil*; coordonnées : $x = 449{,}5$; $y = 416{,}8$) et recouvre les calcaires de l'Éocène inférieur sous leur faciès à Globigérines qui constituent la petite colline située immédiatement à l'Est-Sud-Est de l'Aïn ez Zeboudj. Compris entre les calcaires du Lutétien inférieur et les grès oligocènes, l'affleurement pouvait fort bien être attribué, en l'absence de fossiles, à l'Éocène moyen, voire supérieur.

Cependant, la lithologie ne concorde pas avec cette attribution. Le Lutétien supérieur-Priabonien est habituellement représenté en Tunisie par une base marneuse et calcaire, puis une puissante série d'argiles jaunes ou brunes de glauconitites. Au pied du djebel ez Zeboudj, la série est entièrement argileuse ou marneuse, sans aucun niveau calcaire ou glauconieux (mais à dire vrai, les affleurements sont médiocres, masqués en bonne partie sous les sols actuels). La couleur, à laquelle on ne peut attacher qu'une importance douteuse, est à dominante gris clair, et non jaune. Du gypse est parfois visible sur le terrain ; il existe toujours dans les résidus de lavage, surtout dans les prélèvements de la base des argiles; en revanche, les grains de sable, rares à la base, deviennent de plus en plus abondants à mesure qu'on approche des grès aligocènes. La similitude lithologique entre les argiles du djebel ez Deboudj et celles de l'Éocène moyen dans le reste de la Tunisie est donc des plus précaires. Elle ne résiste pas à une observation approfondie. Reste le point de vue paléontologique.

Malgré les facteurs apparemment peu favorables (gypse à la base et sables au sommet), les argiles renferment une microfaune utilisable :

— à la base, les argiles gypseuses n'ont fourni qu'une faune à dominante benthonique ou arénacée; la seule espèce pélagique individualisée est *Globigerina venezuelana*;

— la partie moyenne, très riche, comprend un grand nombre de Foraminifères pélagiques : *Catapsydrax (Globigerina) dissimilis*, *Catapsydrax unicavus*, *Globigerina ampliapertura*, *Globigerina ciperœnsis ciperœnsis*, *Globigerina ciperœnsis angustiumbilica*, etc.;

— le sommet (les derniers échantillons étant prélevés dans les premières alternances du « flysch » est bien plus pauvre, à faune uniquement arénacée.

Sans donner une liste plus complète, qui prendra place prochainement dans un Mémoire détaillé, il est possible d'attribuer un âge oligocène à ces argiles.

Le problème se présente dès lors sous un aspect nouveau.

1° Les argiles grises, parfois jaunes, n'appartiennent pas à l'Éocène moyen ou supérieur, mais sont à ranger dans l'extrême base de l'Oligocène. D'un point de vue biostratigraphique, je propose de les désigner sous l'appellation de « Zone à *Catapsydrax dissimilis* », correspondant à l'Oligocène de base.

2° L'Oligocène à faciès « flysch » est daté à son sommet (Miocène inférieur découvert par Ch. Gottis) et désormais à sa base. La solution du problème n'est encore que partielle, mais satisfaisante. *L'Oligocène du Nord de la Tunisie comprend l'ensemble qui commence par les argiles de la zone à* Catapsydrax dissimilis, *se poursuit par les alternances gréso-argileuses et se termine sous la discordance du Miocène inférieur daté* (Ch. Gottis).

3° Les argiles sableuses ou gypseuses étant oligocènes, que devient le Priabonien ? La série stratigraphique est complète au Nord du diapir des Hédil, depuis le Campanien inférieur jusqu'au Lutétien inférieur. Le Lutétien inférieur est encore représenté par quelques mètres de marnes qui surmontent la barre calcaire de l'Éocène inférieur (gisement représenté au dos de la barre calcaire qui fait face au djebel ez Zeboudj). Au-dessus, les argiles de la zone à *Catapsydrax dissimilis* recouvrent le tout. Il est possible d'envisager plusieurs solutions pour expliquer l'absence du Priabonien :

a. Charriage de l'ensemble de l'Oligocène. — Objectons que depuis l'extrême-Nord du front oligocène sur la carte *Hédil* jusqu'au djebel Selilime inclus, soit sur un front de plus de 10 km, les argiles de la zone à *Catapsydrax* existent toujours, que leur puissance semble constante, et que *jamais* les grès ne sont directement superposés à un terme plus ancien, crétacé ou éocène, de la série. Par ailleurs, aucun affleurement gréseux n'existe au-delà de la barre éocène.

b. Lacune. — Aucun forage, aucune campagne de géophysique ne nous a fourni de renseignement sur les couches profondes de cette région qui n'a jamais attiré les pétroliers. Il n'est donc pas possible de savoir si le Priabonien est masqué par la transgression *s. s.* de l'Oligocène ou s'il ne s'est jamais déposé.

c. Conclusion. — La succession stratigraphique ne renferme aucune série renversée. Elle est continue et régulière, exception faite de l'épisode régressif priabonien. Nous considérons que *localement*, sur un front d'une dizaine de kilomètres, *l'Oligocène n'est pas charrié et se superpose avec une légère transgressivité sur le Lutétien inférieur.* Cela n'exclut pas qu'il puisse en être autrement ailleurs, notamment au voisinage de la frontière algérienne ; de même, de multiples accidents, éventuellement tangentiels, peuvent fort bien exister *au sein* du « flysch » : il faudrait alors en prouver l'existence. Mais en ce qui concerne le contact frontal, nous concluons à l'autochtonie.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Tunis.*)

TECTONIQUE. — *Sur la structure de Trás-os-Montes (Nord-Est du Portugal).* Note (*) de MM. **António Ribeiro**, **Carlos Cramez** et **José Almeida Rebelo**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Sous le nom de « nappe de Trás-os-Montes », les auteurs décrivent une nappe de charriage d'âge hercynien amenant en superposition un allochtone d'âge probablement cambrien-infracambrien sur un autochtone composé de Silurien, Ordovicien et Cambro-Infracambrien en succession normale.

Dans la province de Trás-os-Montes on peut mettre en évidence une ligne de chevauchement qui dessine un arc en demi-ellipse dont les deux branches subparallèles et l'axe sont dirigés Nord-Ouest - Sud-Est et la convexité tournée vers le Sud-Est [1]. A l'intérieur de cet arc apparaissent des terrains jusqu'à présent azoïques qui chevauchent vers l'extérieur une bande continue d'Ordovicien et de Silurien. Le chevauchement est presque partout bien défini et accompagné de mylonites qui peuvent atteindre parfois 50 m d'épaisseur [2]. Des porphyres granitiques en intrusion subconcordante affleurent aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de l'arc ou jalonnent la ligne de chevauchement. Des granites subconcordants, légèrement postérieurs au paroxysme tectonique, ou nettement intrusifs, recoupent l'ensemble, y compris le chevauchement, le tout ayant été en plus affecté par des décrochements sinistrogyres subméridiens, d'âge probablement fini-hercynien, mais ayant rejoué verticalement à une époque récente.

La série ordovicienne-silurienne présente les faciès qu'on lui connaît habituellement au Portugal. Elle débute par un conglomérat de base, d'extension assez générale, qui repose en discordance sur une série cambro-infracambrienne [3], composée essentiellement d'un flysch schisto-grauwackeux, peu ou pas métamorphique.

La série azoïque de l'intérieur de l'arc ne ressemble à aucun des terrains appartenant aux systèmes paléozoïques post-cambriens et a donc été rangée dans le complexe cambro-infracambrien. Cependant son faciès et son degré de métamorphisme sont très différents de l'Anté-Ordovicien situé à l'extérieur de l'arc. Elle comprend, de haut en bas : 8, micaschistes passant à des gneiss; 7, gneiss œillés, qui représentent probablement un niveau de migmatites stratoïdes; 6, amphibolites passant graduellement à : 5, schistes verts; 4, schistes à séricite avec une intercalation lenticulaire de calcaire; 3, schistes à séricite et à chlorite avec un excellent niveau-repère de schistes lie-de-vin à chloritoïde; 2, schistes verts et grauwackes avec intercalations de schistes à séricite et à chlorite, constituant une association volcano-sédimentaire basique et passant graduellement à : 1, flysch schisto-grauwacko-gréseux avec intercalations parfois très puissantes de micro-conglomérats passant à des quartzites, et de minces et

rares lits de lydiennes, ampélites et calcaires. Les niveaux 3 à 8 ont une puissance de 3 000 à 4 000 m; 1 et 2 font 4 000 à 6 000 m. Des péridotites et gabbros viennent s'intercaler aux niveaux 6 et 7.

Cette série est plissée en deux synclinaux, Morais et Bragança, séparés par l'anticlinal de Pinela-Penhas Juntas. Les niveaux supérieurs, très bien représentés dans le synclinal de Morais, ont été récemment décrits (4). Une métasomatose tardive sodique a pu être décelée dans la région de Mirandela-Macedo, se traduisant par la formation d'albite et de crossite dans des schistes verts ou sériciteux et dans des faciès spéciaux (5).

La structure de la région s'explique facilement si l'on admet l'existence d'une nappe de charriage venue du Sud-Ouest. Cette interprétation repose sur les arguments suivants :

Au point de vue microtectonique : 1° le long de la branche Sud-Ouest de l'arc, la schistosité a une allure subhorizontale dans les séries autochtones de l'Ordovicien, qui se présentent en série normale et plongent toujours vers le Nord-Ouest, mais parfois faiblement, sous la série azoïque. Localement, les bancs tout à fait supérieurs de l'Ordovicien sont rebroussés et renversés vers le Nord-Est; 2° la schistosité conserve une direction constante (300-320°) à l'intérieur de la partie convexe (Sud-Est) de l'arc, où l'on observe de plus une linéation fortement plongeante (30 à 60°) vers le Nord-Ouest. On peut donc admettre que la nappe disparaît au Sud-Est de la ligne de recouvrement actuelle parce qu'elle y a été érodée à la suite d'un basculement tardif.

Au point de vue de la corrélation entre les faciès de l'allochtone et du Cambro-Infracambrien des zones plus internes : 1° il y a une parenté entre les termes supérieurs de la série de Trás-os-Montes et celle d'Espinho (au Sud de Porto), où l'on trouve aussi des gneiss parfois œillés, des amphibolites, des schistes à chloritoïde, des roches ultra-basiques; 2° il existe une analogie entre le faciès du flysch basal de la nappe de Trás-os-Montes et celui de Caramulo (au Nord-Est de Coimbra) et Arouca (au Sud-Est de Porto).

Il reste à établir, si toute la série métamorphique est renversée, hypothèse déjà suggérée (4) et qui serait un argument de plus en faveur de l'existence de la nappe, ou si elle est normale, avec un gradient métamorphique inverse sur toute l'étendue des affleurements (6), ce qu'on pourrait déduire du fait que les gabbros sont géométriquement supérieurs aux péridotites. En retenant la première hypothèse comme théoriquement plus concevable et en remarquant que le flysch basal est généralement en position normale, il n'est pas exclu que deux nappes se superposent; ces nappes seraient issues de parties différentes, étant donné que dans l'autochtone, les séries plus métamorphiques et le flysch basal n'affleurent pas dans les mêmes régions. Il est en tout cas certain qu'il y a des indices d'un décollement assez important au niveau 3, où l'on trouve, en plus, les porphyres déjà cités, mais présentant un écrasement très accentué;

en effet, les niveaux 1 et 2 sont biseautés et dans la région de Bragança les niveaux 4 et 5 reposent directement ou par l'intermédiaire de porphyres écrasés, sur le Silurien autochtone. Les porphyres seraient alors synchrones de la mise en place des nappes.

Les témoins actuellement conservés de la nappe de Trás-os-Montes se prolongeraient dans le Nord-Est de Minho et en Galice sur 250 km et sur une largeur moyenne de 70 km (7).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) C. Teixeira, *Bol. Soc. geol. Port.*, Lisbonne, 13, 1959, p. 229-255. Cité pour toutes les questions concernant le socle hercynien du Portugal.

(2) *Notas prèvias sobre a geologia de Trás-os-Montes oriental : a.* A. Ribeiro, C. Mata et M. Ramos, *O Ordovícico de Vila Flor e a linha de fractura da Vilariça*; *b.* A. Ribeiro, J. Rebelo et F. Coelho, *O Ordovícico de Abreiro-Murça, e a linha de fractura Torre de D. Chama-Meireles* (*Bol. Mus. Lab. Min. geol. Fac. Ciências*, Lisbonne, 8, n° 2, 1960, p. 127-137); *c.* A. Ribeiro, M. Marques et J. Rebelo, *Alguns aspectos geológicos da região de Mogadouro* (*Bol. Soc. geol. Port.*, Lisbonne, 15, 1963, p. 63-74).

(3) A. Ribeiro, C. Cramez, L. Silva et J. Macedo, *Bol. Soc. geol. Port.*, Lisbonne, 14, 1962, p. 151-170.

(4) P. M. Anthonioz, *Bol. Soc. geol. Port.*, Lisbonne, 15, 1963, p. 75-80.

(5) R. Quadrado, C. M. Alves, J. Macedo, C. Cramez et A. Ribeiro, *Sobre a geologia da região de Macedo de Cavaleiros* (sous presse).

(6) J. Grolier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3635.

(7) Travail effectué sous la direction de M. C. Teixeira et avec la collaboration de R. Quadrado, M. Marques, L. Silva, C. M. Alves, M. Ramos, C. Mata, F. Cœlho, E. Correia, J. Coutinho, J. Macedo, R. Costa et F. d'Orey. Nous avons, de plus, profité des conseils de MM. I. Parga Pondal, L. Glangeaud, M. Mattauer, A. Caire et de l'aide très spéciale de Ph. Matte, qui nous a accompagnés sur notre terrain.

(*Faculté des Sciences de Lisbonne*
et *Laboratoire de Géographie physique*
et de Géologie dynamique de la Sorbonne.)

STRATIGRAPHIE. — *Stratigraphie du Crétacé inférieur et du Jurassique dans le forage de la Clape 1 (Aude).* Note (*) de M. **Philippe Dufaure**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Implanté au cœur de la montagne de La Clape, au Nord du Pech Redon (X = 661, 790; Y = 96, 120; Z = 172,50), par la C. E. P., le forage L. Ce 1 *a*, en 1955, recoupé sur 1975 m — avec un carottage serré au-dessous de 1100 m — une série d'âge crétacé inférieur et jurassique (1), qui n'est affectée par aucun accident important, et dans laquelle les rares pendages décelables ne dépassent pas 10°. L'étude par microfaciès faite alors par B. de Crozefon, a été reprise de ce profil, déjà succinctement reconnu [(2), (3)]. A partir de coupes de références faites en Aquitaine et dans le Sud-Est de la France [(2), (4), (5), (6), (7)], la stratigraphie, encore floue, d'une des régions-charnières pour l'étude du Mésozoïque de la Mésogée occidentale a pu être précisée :

Aptien inférieur a Barrémien terminal :

0-60 m : Calcaires peu marneux, gris noir, à spicules et Lagénidés, puis avec débris recristallisés dont Rudistes et Polypiers; *Choffatella decipiens* Schl., *Orbitolina discoidea* Gras, *Coskinolina* gr. *sunnilandensis* Maync, Arénacés agglutinants, ...; présence de *Permocalculus inopinatus* El.

60-100 m : Calcaires gris beige, à filonnets de calcite et fissures enduites d'argile rouge; *Orbitolina* sp., *Irakia* sp., *Dictyoconus cuvillieri* Four., *Choffatella decipiens*, associés à *Cuneolina hensoni* Dalb., *Nautiloculina* sp.

Barrémien et Hauterivien. — A cause de la mauvaise récupération des déblais et de leur absence au long de zones forcées en « circulation perdue », il est seulement possible d'indiquer la présence des deux étages :

100-184 m : Calcaires fissurés, grossièrement vacuolaires, non récupérés.

184-291 m : Calcaires gris, construits de Foraminifères : Miliolidés, Trochamminidés, Verneuilinidés, ...; *Orbitolinopsis* gr. *flandrini* Moul., *Trocholina* n. sp.; Dasycladacées : *Salpingoporella mülhbergii* Lor., *Macroporella* sp., *Munieria baconica* Deec.

291-340 m : Calcaires fissurés, pratiquement non récupérés.

340-460 m : Calcaires gris foncé, fréquemment recristallisés ou dolomitisés, à Foraminifères (présence de *Neotrocholina* gr. *cavernosa* Khal.) et Algues dont *Terquemella* sp.; puis calcaires blancs, peu marneux, à gros débris de Bryozoaires, Échinodermes — avec Brachiopodes, Ostréidés (?) — et de *Lithophyllum shebæ* El. (424 à 448 m).

460-547 m : Calcaires dolomitisés, non récupérés.

Valanginien supérieur. — 547-636 m : Calcaires gris clair, avec Nérinées, *Pfenderina neocomiensis* Pf., *Pseudocyclammina lituus* Yok., *Trocholina* sp., *T. alpina* Leup., *Textulariella* gr. *baretti* Park. dans un cortège à Miliolidés, Ophtalmidiidés, ...

Valanginien inférieur. — 636-710 m : Calcaires sublithographiques gris, avec oolithes en voie de formation, détritiques (Échinodermes, Mollusques, Bryozoaires ou Dasycladacées); *Dasycladaceæ* (n. g.), *Salpingoporella annulata* Car., *Actinoporella podolica* Alt. Passées de calcaire argileux, brun, parfois « silteux » avec Ostracodes.

Berriasien a Tithonique supérieur. — 710-905 m : Calcaires beige foncé et gris, avec une passée peu marneuse de 770 à 780 m, à pâte fine ou cristallins, noduleux à oolithiques, avec débris épars : Gastéropodes, Échinodermes, Rudistes; *Trocholina* gr. *alpina* Leup., *T. elongata* L., *Neotrocholina* cf. *valdensis* Reich., *Pseudocyclammina* gr. *lituus*, *Nautiloculina* cf. *oolithica* Mol., *Lenticulina* gr. *cultrata* Montf.; présence commune de *Lithoporella melobesioides* Fosl., *S. annulata*, *Macroporella* gr. *gigantea* Car.; rares niveaux

à *Cayeuxia Piæ* R-Fr., *Cayeuxia* sp. On notera dans ces faciès périrécifaux, la présence exceptionnelle de *Tintinopsella* sp. et *Calpionella elliptica* Cad.

TITHONIQUE (zone à *B. ciliata*) A KIMERIDGIEN MOYEN (zone à *Gravesia*) :

905-1190 m : Calcaires diaclasés, bréchiques, beiges et bruns, parfois rubanés, avec plages et nids finement floconeux ou noduleux, dans un fond à pâte fine et en partie recristallisé... associés à de rares microbrèches polygéniques dont tous les éléments se rattachent à des milieux lagunaires. Ensemble presque azoïque, à l'exception de niveaux avec Ostracodes et Ophtalmidiidés épars, et surtout des horizons à *Favreina* (*Coprolithus*) *salevensis* Par., plus développés à partir de 1113 m.

1190-1228 m : Calcaires également diaclasés. Des horizons à *Fav. salevensis* s'intercalent dans des calcaires tour à tour, à oolithes radiées, détritiques (Gastéropodes, Échinides, Polypiers, Annélides, ...), construits de Foraminifères; *Iberina lusitanica* Eg., *Trocholina* gr. *alpina*, *Nautiloculina* gr. *oolithica*, ... ; Algues : *Teutloporella* gr. *obsoleta* Car., *Petrascula* sp.; *Actinoporella podolica* (in Car.), *Salpingoporella annulata* formant de véritables lits, *Cayeuxia Piæ*.

1228-1290 m : Brèches calcaires polygéniques à éléments et ciment formés en milieux lagunaires, puis calcaires peu dolomitisés et à début de recristallisation, construits de grands *Fav.* gr. *salevensis* (canaux rectilignes ou sinueux).

KIMERIDGIEN INFÉRIEUR :

1290-1352 m : Calcaires sublithographiques brunâtres, à joints stylolithiques, avec lignite et traces de gypse; *Fav.* gr. *salevensis* (canaux parfois bifurqués), Ostracodes, Lituolidés primitifs, Ophtalmidiidés et *Aeolisaccus* El.

1352-1438 m : Calcaires à *Fav.* gr. *salevensis* ou à débris de *Clypeina jurassica* Fav.

1438-1484 m : Calcaires oolithiques et détritiques, en voie de dolomitisation, avec Algues : *Clypeina jurassica*, *S. annulata*, *Griphoporella* sp., *Macroporella gigantea* Car.; Foraminifères : *Valvulinella jurassica* Hens., *Nautiloculina* sp.

1484-1544 m : Calcaires peu marneux à débris : Ostréidés, Brachiopodes, Échinodermes, avec Serpules, prismes de *Pinna* ou spicules réniformes; *Pseudocyclammina virguliana* Kœch. associés à *Valvulinella jurassica* (1484-1500 m).

1544-1572 m : Calcaires gris, à pâte fine. Niveaux à Ostracodes, puis à *Favreina* gr. *prusensis* Par. encadrant des horizons à *Ps. jaccardi* Schr., petits Valvulinidés, *Aeolisaccus* sp.; *Marinella lugeoni* Pf., *Lithoporella* gr. *melobesioides*, *S.* gr. *annulata*; présence de *Saccocoma* (*Lombardia*) gr. *arachnoidea* Br. et de *Globochæte alpina* Lomb.

OXFORDIEN SUPÉRIEUR :

1572-1614 m : Calcaires avec rares spicules et petits Arénacés.

1614-1656 m : Calcaires brun foncé, à pâte fine, oolithiques et noduleux à rares petits Valvulinidés et Ostracodes, alternant avec dolomies microgranuleuses (*Ps. jaccardi*, forme A à 1653 m), puis dolomie noire issue de calcaires avec Spongiaires ?

CALLOVIEN (?)-BATHONIEN :

1656-1819 m : Dolomies noires, issues de calcaires oolithiques; silhouettes de *Trocholina palastiniensis* H., *Valvulinella jurassica*.

1819-1841 m : Faciès mixtes, laguno-lacustres et marins très côtiers, représentés par des calcaires argileux, parfois gréseux, à Ostracodes, et détritiques (*Pholadomya*, Gastéropodes, Échinodermes), avec *Meyendorffina* sp. et *Pseudocyclammina* n. sp.

BATHONIEN INFÉRIEUR À BAJOCIEN SUPÉRIEUR :

1841-1875 m : Calcaires d'abord microcristallins avec Spongiaires, Spongiomorphidés, grands *Valvulinidæ*, puis grumeleux, détritiques, à Lituolidés primitifs et calcaires à oolithes calibrées avec *Tr.* cf. *palastiniensis* Hens., *Labyrinthina mirabilis* Weyns.

1875-1904 m : Calcaires très finement gréseux et détritiques, avec oolithes isolées et plages silicifiées, puis calcaires pisolithiques avec Polypiers, Brachiopodes, Échinodermes; présence de *Trocholina conica* Schl. et Lagénidés.

BAJOCIEN :

1904-1940 m : Dolomies noires peu silicifiées, issues de calcaires « échinodermiques » avec spicules.

1940-1974,80 m : Calcaires finement gréseux, à spicules avec Échinodermes et Filaments, fréquemment silicifiés.

Conclusions. — Le Dogger découvre des successions de faciès comparables à celles de la région de Tournemire dans l'Aveyron ([8]) : calcaires à silex dans le Bajocien au toit de la zone à *L. murchisonæ*, passées laguno-lacustres et dolomies « ruiniformes » du Bathonien. Connus plus à l'Est ([2]), le Callovien et l'Oxfordien inférieur n'ont pu être caractérisés, cependant que l'Oxfordien supérieur apparaît réduit. Si l'on excepte les intercalations de faciès marins littoraux dans le Kimeridgien inférieur et moyen, les termes supérieurs du Jurassique correspondent, sur de fortes épaisseurs, à des faciès souvent bréchiques, à coprolithes de Crustacés et Gastéropodes, qui indiquent des milieux lagunaires très peu profonds, isolés de la haute mer à *Eothrix*, *Saccocoma* et Radiolaires.

Aux confins Nord-Est du domaine pyrénéen, existe bien une épaisse série de Crétacé inférieur à affinités périrécifales, dont la présence et la continuité avec un Jurassique supérieur, alors non caractérisé, avaient été pressenties par L. Barrabe (communication orale à M. Mainguy). Les étages classiques : Berriasien, Valanginien, Hauterivien et Barrémien ont pu y être reconnus par référence aux associations de grands Foraminifères et Algues ([7]). L'analogie est grande avec la coupe fondamentale de Marseilleveyre, en exceptant la présence d'un Hauterivien plus calcaire et d'indices de discontinuité plus marqués vers la limite Barrémien-Aptien.

(*) Séance du 16 septembre 1963.

([1]) Publié avec l'autorisation des Directions des Sociétés de Recherches C. E. P. et E.S.S.O.-R.E.P.

([2]) M. Gottis, *Thèse Sciences*, Montpellier, 1957.

([3]) J. Chevalier, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.

([4]) F. Dalbiez et R. M. Seronie-Vivien, *Soc. Lin. Bordeaux*, 26, 1957, p. 1-62.

([5]) M. Casteras, J. Cuvillier, M. Arnould, P. F. Burollet, B. Clavier et Ph. Dufaure, *Bull. Soc. Hist. nat., Toulouse*, 1957, p. 297-335.

([6]) Ph. Dufaure, *Revue de Micropaléontologie*, 1958, p. 87-115.

([7]) J. Cuvillier et Ph. Dufaure, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2146.

([8]) R. Nickles, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1907, p. 569-583.

(*Laboratoire de la Compagnie française des Pétroles, Bordeaux.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur l'âge sénonien des « Sables des Vitrouillères » (bassin de Dieulefit, Drôme).* Note (*) de M[lle] **Suzanne Durand**, MM. **Jean Perrin**, **Bernard Porthault** et **Jacques Sornay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'analyse pollinique de formations ligniteuses en lentilles dans les « Sables des Vitrouillères » qui surmontent le Coniacien daté du synclinal de Dieulefit, a permis d'établir que la majeure partie de ces sables, sinon la totalité, doit être attribuée au Sénonien. Ce résultat est en parfait accord avec les observations stratigraphiques faites antérieurement.

Le synclinal crétacé de Dieulefit appartient au bord occidental du Diois, dans les chaînes subalpines méridionales. Au cœur de ce synclinal, à 2 km au Nord-Ouest de Dieulefit, existe un complexe de sables, argiles et lignites, les « Sables des Vitrouillères », plus connus dans la littérature géologique sous le nom de « Continental de Dieulefit ». Cette formation qui repose sur les « grès verts de Dieulefit » du Coniacien (*fig.*) est surmontée par le calcaire lacustre du Lutétien; elle a fait l'objet de nombreux travaux [(2), (3)], mais son âge n'avait pu être établi avec certitude, faute de données paléontologiques. Sur la carte géologique de France au 80 000e (feuille de Privas), dressée d'après les travaux de Paquier, les sédiments sont rapportés à l'Éocène; en 1950 (4) l'ensemble de la série fut attribué au Sénonien.

Description lithologique. — L'établissement d'une stratigraphie précise est rendu difficile par la mauvaise qualité des affleurements, la présence de paquets glissés et les variations de faciès. Au-dessus des « Grès verts de Dieulefit » à Ammonites coniaciennes, il est cependant possible de distinguer de bas en haut dans les « Sables des Vitrouillères » :

a. Sables jaunâtres grossiers (25 à 30 m) reposant sur les « Grès verts » sans qu'on puisse observer le contact. A 15 m de la base, on note des traces de stratification entrecroisée dont la structure tabulaire indique un milieu aqueux. L'étude morphoscopique et morphométrique des grains de quartz suggère l'hypothèse d'une influence marine qui paraît appuyée par la découverte de sterrasters de *Geodiidæ* (Spongiaires marins) dans la portion la plus fine observée à la loupe binoculaire. Il convient toutefois de signaler que ces spicules, partiellement quartzifiés, sont roulés et un examen plus complet (sur frottis) doit apporter des renseignements complémentaires sur les microfossiles susceptibles d'être associés à ces sables. Cependant, ces observations nous ont incités à substituer à l'expression « Continental de Dieulefit » celle de « Sables des Vitrouillères » pour désigner l'ensemble de la formation, sans préjuger de l'origine du dépôt.

b. Niveaux lenticulaires d'argile micacée ligniteuse à débris végétaux (bois, résine fossile, restes de feuilles; 5 m).

c. Lentille argileuse blanche à la base, grise vers le sommet, formée essentiellement de kaolinite, constituant la « terre à poterie » de Dieulefit.

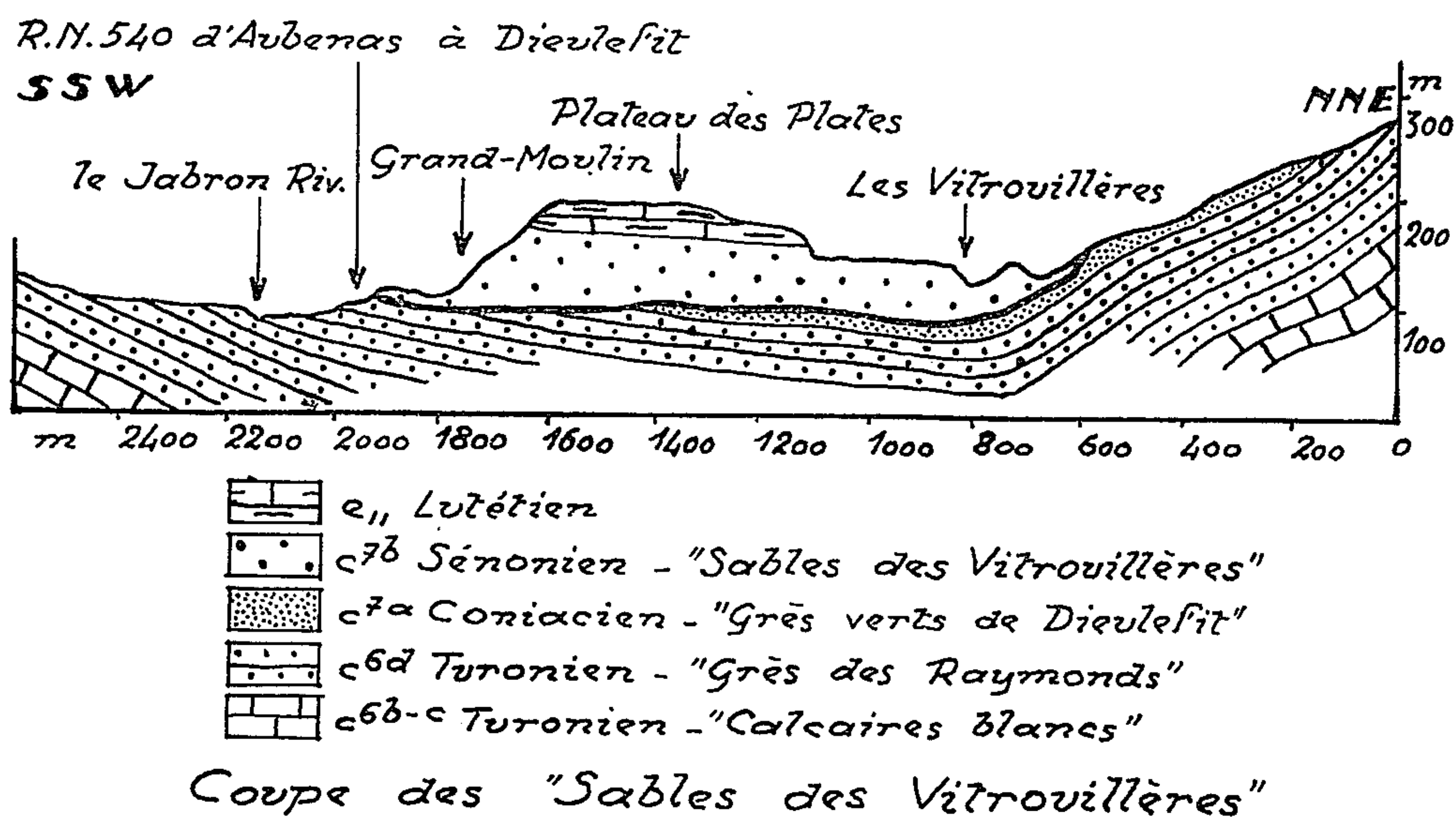
d. Sables jaunes parfois assez grossiers (15 m).

e. Argiles avec intercalations de bancs bréchiques à silex rougeâtres (5 m).

f. Sables jaunâtres (2 m).

Au-dessus apparaît, sans que le contact soit visible, le calcaire lacustre à *Planorbis pseudammonius* Schlot. Il semble néanmoins qu'il y ait concordance entre les intercalations bréchiques et le calcaire lutétien.

Analyse pollinique des zones ligniteuses. — Trois échantillons ont été prélevés à trois niveaux dans les argiles ligniteuses (*b*); ils contiennent le même assemblage de spores et grains de pollens et renferment tous de nombreux débris de bois, d'épidermes avec stomates et de menus fragments résineux. Les spores sont relativement rares; la forme la plus intéressante à signaler est *Appendicisporites tricuspidatus* Weyland et Greifeld, 1953, qui n'a pas encore été trouvée au-delà du Sénonien. Les pollens sont nombreux, parmi lesquels dominent ceux du groupe *Norma-*



Coupe des "Sables des Vitrouillères"

polles Pflug, 1953 avec les genres : *Plicapollis* Pf. 1953 [trois espèces signalées seulement dans le Sénonien moyen (⁴), p. 97] : *Trudopollis* Pf., 1953, plusieurs espèces, dont *T. rector* Pf. du Sénonien moyen *Extratriporopollenites* Pf., 1953, dont certains peuvent atteindre le Paléocène; *Vacuopollis* Pf., 1953 (plusieurs espèces), genre signalé uniquement dans le Sénonien moyen (⁴); *Basopollis* Pf., 1953, atteignant le Paléocène; *Oculopollis* Pf., 1953, dont le développement maximal se situe dans le Campanien d'Aix-la-Chapelle et qui ne figure plus qu'à titre de rares reliques du Crétacé dans le Paléocène [(³), p. 516]. Ce genre est représenté par de nombreuses formes, parmi lesquelles : *O. prædicatus* Weyland et Krieger décrit à Aix-la-Chapelle; *Interporopollenites* W. et K. avec *I. elector* Pf., 1953 et *I. proporus* W. et K., connus à Aix-la-Chapelle. Les pollens du groupe des *Postnormapolles* Pf., 1953 sont rares : *Triatriopollenites microcoryphæus* (R. Pot.) Th. et Pf., 1953, *T excelsus* (R. Pot.) Th. et Pf., *Tricolpopollenites liblarensis* (Th.) Th. et Pf.

La détermination spécifique de nombreuses formes est en cours et nécessite l'étude de plusieurs gisements pour ne pas augmenter inconsidérément le nombre des espèces nouvelles; mais l'ensemble des genres et la comparaison avec les gisements crétacés et paléocènes d'Allemagne [(3), (4)] et de France (1) suffisent pour fixer l'âge sénonien des argiles ligniteuses contenues dans les « Sables des Vitrouillères ». La présence dans ces argiles de plusieurs espèces d'*Hystrichophæridium* Deflandre, 1937, confirme le caractère littoral du dépôt indiqué dans la description lithologique.

Conclusion. — Les travaux antérieurs [(2), (5)] avaient conduit à rapprocher les « Sables des Vitrouillères » et les formations de même faciès qui surmontent le Coniacien gréseux marin, d'une part dans la forêt de Saou (environ 16 km au Nord de Dieulefit) et d'autre part à Nyons (19 km au Sud - Sud-Est de Dieulefit) où une intercalation marine, sous les lignites, a livré une faune de Rudistes coniaciens. L'analyse pollinique souligne l'analogie des lignites de Nyons et de Dieulefit et les date également du Sénonien.

Plus au Sud, au quartier de Grand Moulin, les « Sables des Vitrouillères » paraissent reposer directement sur le Turonien supérieur (« Grès des Raymonds »). L'existence de cette lacune implique une modification paléogéographique notable après le dépôt des grès conaciens : une part plus ou moins importante de ceux-ci a pu être érodée au cours d'une phase d'émersion dont la durée ne peut être précisée (*fig.*).

L'âge sénonien des couches ligniteuses étant établi, une incertitude subsiste pour la partie supérieure de la formation des Vitrouillères. Il semble que les sables reposant sur les lignites doivent encore être rapportés au Sénonien; par contre, l'apparition des niveaux bréchiques (*f*) pourrait correspondre à une reprise importante de l'érosion au Paléocène ou peut-être au Lutétien inférieur.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) S. DURAND, *Thèse* (*Mém. Soc. Géol. et Min. de Bretagne*, 12, 1960).

(2) J.-E. FALLOT, *Thèse*, Paris (*Ann. Sc. Géol.*, 18, 1885).

(3) W. KRUTZSCH, *Z. angew. Geol.*, H. 11-12, 1957, p. 509-548.

(4) H. PFLUG, *Paleontographica*, Bd. 95, 1953, Abt. B.

(5) J. SORNAY, *Thèse*, Grenoble (*Trav. Lab. Géol. Univ. Grenoble*, 27, 1950).

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences, Rennes, Laboratoire de Géologie appliquée, Faculté des Sciences, Lyon* et *Muséum national d'Histoire naturelle, Paris.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Observations sur les minéralisations en béryllium du massif granulitique d'Échassières (Allier). Découverte de herdérite.* Note (*) de MM. **Guy Aubert** et **Lucien Burnol**, présentée par M. Jean Wyart.

Le massif granulitique d'Échassières, intrusif dans une série de micaschistes, apparaît en affleurement sub-circulaire de 3 km de diamètre, à environ 30 km au Sud-Est de Montluçon (Allier). Il est constitué essentiellement par un granite à orthose et deux micas. Sur sa limite Sud une granulite à albite, appelée granulite de Beauvoir, affleure sur quelques hectares. Cette granulite présente des faciès variés enrichis en lépidolite, topaze, apatite, cassitérite, parfois en concentrations massives. A proximité immédiate et au toit de cette granulite, les micaschistes encaissants, abondamment minéralisés en tungstène, sous forme de filons et filonnets de quartz à ferbérite ont fait l'objet d'une exploitation par carrière à ciel ouvert.

En 1961, l'un de nous (G. A.) a découvert, dans un faciès localisé de granulite albitisée, du béryl en prismes blanc grisâtre, d'une longueur maximale de 2 cm, dispersés, peu abondants, et, dans les fissures des micaschistes, immédiatement au contact de cette granulite, de très rares béryls millimétriques ([1]).

Fin 1962, au cours de l'étude pétrographique, sur le terrain et en laboratoire, des différents faciès de la granulite de Beauvoir, nous avons trouvé associé aux faciès les plus albitisés et à une apatitite à topaze, un autre minéral porteur de béryllium.

Les études physiques et chimiques, effectuées aux laboratoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières, ont permis d'identifier ce minéral comme appartenant à la série isomorphe de la herdérite. En effet, son diagramme de poudre (méthode Debye-Sherrer, radiation du cuivre filtrée, chambre de 240 mm) est pratiquement identique à celui de la herdérite de la Palermo Mine, North Groton, New Hampshire ([2]). Ses propriétés optiques, observées en lames minces et en frottis (incolore, transparent, indices de réfraction compris entre 1,600 et 1,650, biréfringence donnant des teintes du second ordre, signe optique négatif, angle des axes optiques compris entre 70 et 80°, macle en quadrant), correspondent bien aux propriétés optiques des herdérites. Une analyse qualitative, à la microsonde électronique de Castaing, n'a mis en évidence que le phosphore et le calcium comme constituants majeurs du minéral (la microsonde ne peut déceler les éléments de nombre atomique inférieur à 12, ce qui est le cas pour le béryllium). Nous n'avons pas encore pu isoler une quantité suffisante du minéral pur pour effectuer une analyse chimique, mais une analyse partielle d'un concentré montre que les constituants essentiels du minéral sont bien le phosphore, le calcium et le béryllium (un dosage de ce concentré au béryllomètre de laboratoire a donné une teneur en BeO de 12,8 %) ; en outre,

elle permet de penser, que le minéral contient beaucoup moins de fluor que l'hydroxyle. Il s'agirait donc d'une hydroxyl-herdérite : CaBe (PO_4) (OH, F).

La herdérite de Beauvoir ne se distingue à l'œil nu que lorsqu'elle est teintée en rouge rosâtre par des impuretés. Dans la granulite albitisée elle se présente, vue en plaques minces, en plages pouvant atteindre 2 à 3 mm et en petits filonnets recoupant et remplaçant tous les autres minéraux (quartz, albite, micas). Plages et filonnets sont constitués d'un agrégat de petits cristaux de 10 à 50 μ, ayant souvent une disposition radiée. La roche renferme aussi de petits grains de cassitérite, dispersés, pouvant atteindre 0,5 mm, et du béryl en très rares et petits cristaux, inférieurs à 50 μ, que nous avons trouvés dans le concentré de herdérite, mais non rencontrés en plaques minces. Dans l'apatitite riche en topaze, la herdérite forme des cristaux xénomorphes, pouvant atteindre 0,5 mm, qui cimentent les cristaux fracturés de topaze.

Conclusion. — A notre connaissance, en dehors des quelques rares premiers spécimens, découverts avant 1835 dans la mine d'étain de Ehrenfriedersdorf (Saxe), la herdérite n'a été signalée (3) que comme un minéral rare des pegmatites, formé au cours des phases hydrothermales tardives. Elle n'était pas connue en France.

Dans le nouveau gisement de Beauvoir la herdérite est associée à des faciès particuliers, très évolués, de granulite. Ces faciès sont caractérisés par une albitisation parfois extrême et par l'abondance d'éléments tels que fluor, phosphore, lithium et étain.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) G. Aubert, Communication au 88e *Congrès de Sociétés Savantes*, Clermont-Ferrand, avril 1963 (sous presse).

(2) Mary E. Mrose, *Amer. Mineral.*, 37, 1952, p. 938.

(3) *Dana's System of Mineralogy*. 7e éd., 1951.

(*Bureau de Recherches Géologiques et Minières.*)

METALLOGÉNIE. — *A propos des « filons hydrothermaux » de Pierrefitte-Nestalas (Hautes-Pyrénées).* Note (*) de MM. **André Bernard** et **François Foglierini**, transmise par M. Marcel Roubault.

L'analyse détaillée de l'environnement du gisement de Pierrefitte montre sans ambiguïté que ces minéralisations doivent être rattachées à la sédimentation pré-orogénique hercynienne (origine exhalative-sédimentaire).

Depuis les travaux de L. de Launay ([1]), le gisement de Pierrefitte fut unanimement considéré par ses exploitants miniers successifs comme filonien, hydrothermal, et d'âge tertiaire. Cette attitude s'appuie sur plusieurs arguments forces qui furent peu discutés par les métallogénistes, sauf peut-être en ce qui concerne l'âge des minéralisations :

— Paragenèse mésothermale, à blende, pyrite, galène et magnétite abondante, sur gangue quartzeuse.

— Morphologie plane, à épontes nettes, des corps minéralisés « qui ne sont pas, à proprement parler, des filons-couches interstratifiés, bien qu'ils en affectent souvent l'allure, mais de véritables filons de fracture avec pénétration latérale dans les schistes voisins » ([1]).

— Liaison spatiale avec des roches ignées porphyriques qui forment le mur de la veine sud (*fig.* 1). A Bresson ([2]) admet que cette liaison est également génétique et, pour lui, ces minéralisations seraient tardi-hercyniennes et légèrement postérieures à la mise en place du granite de Cauterets. L. de Launay ([3]) replaçant le gisement dans l'ensemble de la province métallifère pyrénéenne, estime, en raison de la diversité des terrains minéralisés, que l'âge de la métallisation doit être considéré comme tertiaire, le contact schistes-porphyres expliquant la localisation préférentielle du gisement de Pierrefitte.

Étude de l'aire minéralisée de Barbazan (*fig.* 1). — Suivant les travaux miniers depuis 1959, nous avons été conduits par l'analyse détaillée des affleurements métallifères à mettre en doute la nature filonienne du gisement.

En effets, la roche-support de la minéralisation, connue par les mineurs sous le nom de « pierre à filon », n'est pas une roche quartzifiée, mais une amphibolite paradérivée dont on peut suivre le passage latéral à une dolomie qui surmonte, stratigraphiquement, les quartzites du sommet de l'Ordovicien. Amphibolite et dolomie sont uniformément recouvertes par les schistes carburés gothlandiens.

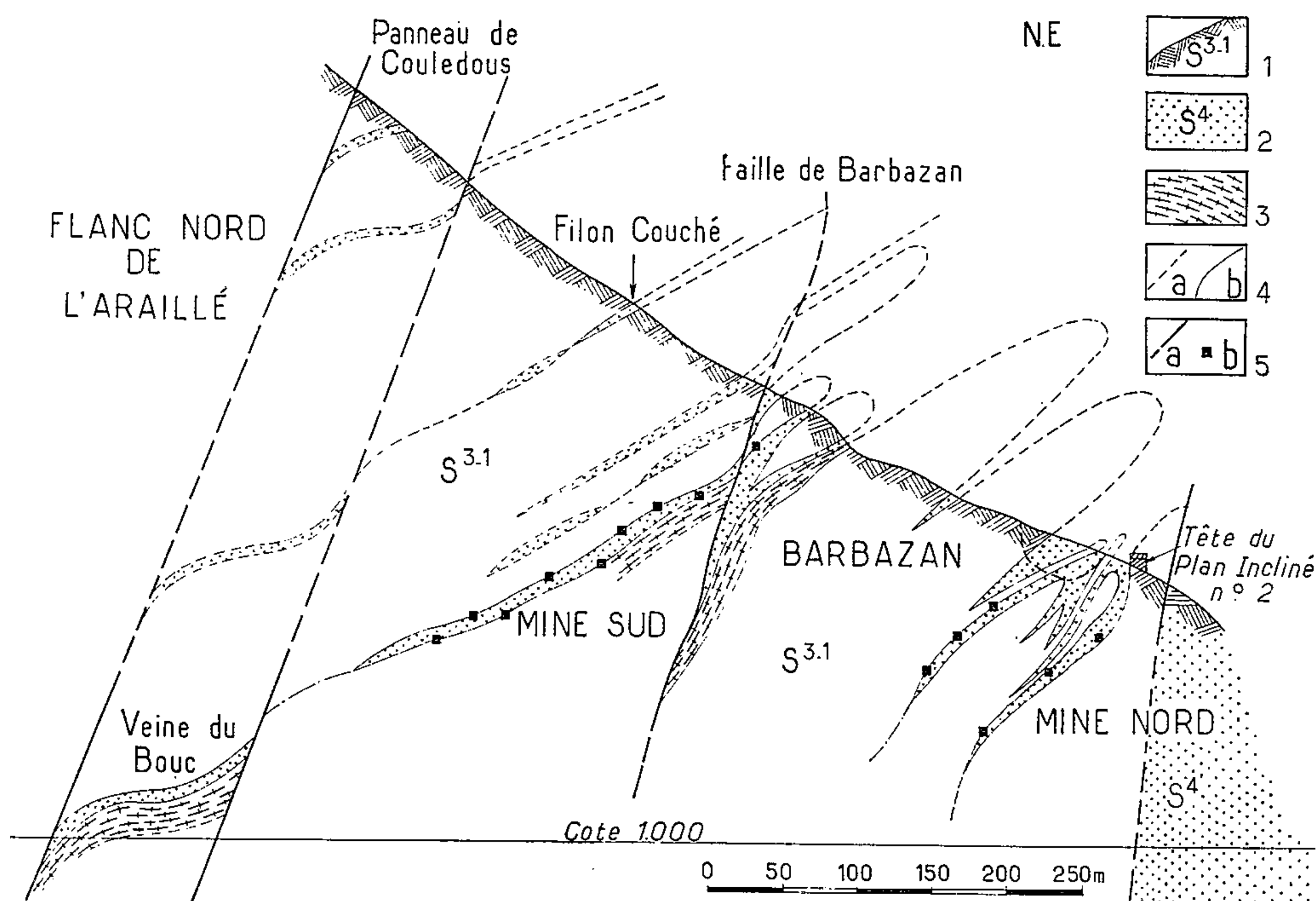
Ces propositions furent confirmées par l'étude des coupes que ménagèrent de récents effondrements (veine nord et veine sud, 1962) ainsi que les dépilages au jour en extrémité ouest de la veine nord : partout nous avons pu constater la concordance des épontes du corps minéralisé avec la stratification et la schistosité des roches encaissantes.

En bref, le contrôle stratigraphique de la minéralisation ne saurait être mis en doute ; seule la nature intrusive — c'est-à-dire sécante — ou volcano-sédimentaire — c'est-à-dire interstratifiée — des roches porphyriques du mur de la veine sud pose encore un problème structural.

Cette alternative se justifie par la présence de coulées rhyolitiques signalées près du contact ordovicien-gothlandien dans les Pyrénées centrales ([4]). L'indétermination demeure

cependant à Pierrefitte car l'observation des contacts des roches porphyriques avec les formations encaissantes ne peut être faite que dans la difficile paroi qui forme la rive gauche du gave de Cauterets; entre les cotes 800 et 1200, elle est quasiment inaccessible.

Comment, dans ces conditions, un horizon métallifère stratoïde a-t-il pu être confondu avec un système filonien ? C'est dans le dessein de résoudre cette contradiction d'importance que nous nous sommes attachés à élucider la structure tectonique de la zone médiane de l'aire anticlinoriale de Pierrefitte.



Coupe Nord-Est - Sud-Ouest de la structure anticlinale de Barbazan.

1, Ordovicien et surface topographique; 2, Gothlandien et horizon métallifère; 3, roches porphyriques; 4, contact probable (*a*) et certain (*b*); 5, faille probable et certaine (*a*), travaux miniers (*b*).

Cette figure détaille la coupe 2 Pl. I de A. Bresson : cependant, nous appellerons l'anticlinal du « Sommet d'Arrouys » (2 010 m) anticlinal de l'Araillé, le synclinal de « la mine » (point coté 1305 sur la coupe) synclinal de Coutres, pour nous conformer à une toponymie plus en usage aujourd'hui.

La figure synthétise partiellement nos conclusions : elle montre en particulier que l'anticlinal de l'Araillé, loin d'être aussi simple que ne l'imaginait A. Bresson à l'échelle du 1/40 000e, présente, à l'échelle du 1/2 500e, une structure gaufrée, par replis anticlinaux secondaires de flèche d'ordre hectométrique enserrant entre eux des invaginations synclinales très pincées, de Gothlandien, sans doute, mais encore et surtout d'horizon métallifère. On constate alors que le passage latéral dolomie-amphibolite auquel il a été fait allusion précédemment peut être aisément corrélé au degré de pincement des invaginations synclinales : il en va de même pour les schistes carburés gothlandiens qui, ici par compaction pure prennent

l'aspect de cornéennes sombres, et là, par microplissement et fracturation passent à des brèches.

On peut encore noter le passage d'un grand accident orienté N 100-110° E qui sépare l'anticlinal de l'Araillé du synclinal de Coutres et limite brutalement au Nord-Est la structure minéralisée de Pierrefitte.

Bien repéré par R. Mirouse (5) au Sud du ruisseau de Rioutout, le passage de cette faille s'observe très précisément dans les travaux miniers et, en particulier, à l'entrée du grand travers-banc 1154.

Dans l'anticlinal de Barbazan même, il convient, sur cette coupe, de distinguer deux phénomènes successifs :

a. Le plissement qui conduit à une structure anticlinoriale simple déversée vers le Nord-Est. La fréquence des plis n'est pas régulière et montre un maximum marqué au droit de la mine nord et, dans une moindre mesure, au droit de la mine sud.

Considérés individuellement les synclinaux pincés présentent une structure boudinée indiquant qu'après un resserrement transversal, des mouvements longitudinaux sont intervenus, aussi bien dans le plan de la coupe et parallèlement au pendage de l'ensemble isoclinal, que perpendiculairement, en déplacements directionnels.

b. La fracturation, marquée par les accidents de Barbazan et de Couledous. A partir de l'accident qui limite le gisement au Nord, les failles de Barbazan et de Couledous jouent davantage en décrochements latéraux — déplacement relatif du compartiment nord vers Ouest - Nord-Ouest — qu'en failles d'effondrement — affaissement relatif du compartiment sud —. Ces accidents s'inscrivent de manière cassante dans les roches compétentes (porphyres, quartzites, amphibolites) et provoquent de spectaculaires flexures, accompagnées de structure de bourrage, dans les schistes carburés.

Au total, tout se présente comme si la fracturation relayait dans le temps le phénomène de plissement mais avec un recouvrement appréciable. La parfaite continuité du Gothlandien compacté des synclinaux pincés avec les amas de schistes carburés qui jalonnent la faille de Barbazan laisserait même à penser que l'extraordinaire resserrement de ces synclinaux n'a été possible que par une expulsion fluante des schistes qui s'accumulèrent dans des zones de faiblesse qui préfiguraient en quelque sorte les accidents de Barbazan et de Couledous. Inutile d'ajouter que la présence même de ces amas de matériau plastique facilita la résolution des contraintes, causes de l'existence de ces zones de faiblesse, par les déplacements relatifs des panneaux encaissants.

Incidemment, et à l'échelle du front de taille, il n'est pas rare d'observer des pénétrations fluantes de schistes carburés, plus ou moins compactés, souvent microplissés, à l'intérieur des amphibolites métallifères. Ainsi s'explique, mais par la réciproque, « la pénétration latérale dans les schistes voisins par les filons de fractures de Barbazan » (1).

Il y a donc tout lieu de penser que le système de décrochements latéraux qui affecte l'aire minéralisée de Pierrefitte intervint à la fin de la phase de plissement des séries siluriennes. Porphyres quartzifères et amphibolites minéralisées sont engagés dans ces déformations qui marquent le début des manifestations orogéniques hercyniennes. Il faut en conclure que ces formations existaient antérieurement aux déformations et les rattacher, en première approximation, à la phase d'accumulation géosynclinale, préorogénique, de l'histoire paléozoïque des Pyrénées.

Conclusions. — Les « filons » de Pierrefitte ne sont en fait que des synclinaux très étroitement pincés où se trouve engagé un horizon métallifère de la base du Gothlandien (ou du sommet de l'Ordovicien). Liés dans l'espace et dans le temps à des roches porphyriques préorogéniques, leur origine doit être envisagée comme exhalative-sédimentaire, l'âge de la concentration métallifère apparaissant dès lors comme silurien.

Certes de nombreuses transformations épigénétiques intervinrent depuis : leur étude est en cours.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Gisement visité en 1904 et décrit en 1913, *Traité de Métallogénie*, III, p. 137, Ch. Béranger, Paris et Liège.

(2) A. Bresson, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 14, n° 93, 1903.

(3) *Ibid.*

(4) E. Raguin, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 816.

(5) R. Mirouse, *Recherches géologiques dans la partie occidentale de la zone primaire axiale des Pyrénées* (*Thèse*, Toulouse, 1962, 2 volumes ronéo, 672 pages).

(*Laboratoire de Métallogénie de l'École Nationale supérieure de Géologie appliquée et de Prospection minière de la Faculté des Sciences, Nancy.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Relations entre l'isostasie, l'érosion, la sédimentation et l'épirogenèse.* Note (*) de M. **Jean Lagrula**, Correspondant de l'Académie.

On étudie les échanges de matériaux entre l'écorce continentale et l'écorce subocéanique, provoqués par l'épirogenèse, l'érosion et la sédimentation et contrôlés par l'isostasie; on constate que l'épaisseur moyenne de l'écorce continentale doit rester sensiblement constante (même pour des configurations quantitativement très différentes de la répartition actuelle), si la surface du globe est invariable.

On discute certains aspects de l'hypothèse de la Terre en expansion et les possibilités épirogéniques des échanges entre l'eau des océans et les glaces continentales.

1. Nous nous placerons dans le cadre du schéma d'Airy, image simpliste mais très valable (pour l'essentiel) de l'équilibre de l'écorce terrestre : nous considérons une zone continentale, de surface a, d'épaisseur moyenne E_x, d'altitude moyenne x, de densité d, et une zone océanique de surface b, de profondeur moyenne y, de densité $1+\varepsilon$, comportant une couche subocéanique (de densité d) d'épaisseur moyenne E_y. La relation suivante [1] exprime l'équilibre isostatique :

$$(1) \qquad (E_x - E_y)(\delta - d) = y(\delta - 1 - \varepsilon) + x\delta,$$

où δ est la densité du substratum. En situant vers l'isobathe 200, où commence le talus continental, la discontinuité entre océans et continents, on a

$$a = 0,34, \qquad b = 0,66, \qquad x = 0,6, \qquad y = 4,0,$$

(unités : la surface de la Terre pour a et b, le kilomètre pour x et y); les valeurs de d et surtout δ sont moins sûres : suivant l'usage courant, nous adopterons

$$d = 2,67, \qquad \delta = 3,27; \qquad \text{nous avons : } \varepsilon = 0,03.$$

D'après la séismologie, l'épaisseur de la couche subocéanique de densité d s'annule pour une profondeur qui, sans être déterminée avec une grande précision, serait de 5 à 6 km : nous adopterons 5,5. Il en résulte, d'après (1), que pour

$$y = 4,0, \qquad E_y = 5,6 \text{ km}; \qquad \text{d'où} \qquad E_x = 23,8 \text{ km}.$$

2. Le système érosion-sédimentation (ES) tend à niveler très rapidement, à l'échelle des temps géologiques, la zone continentale, c'est-à-dire à annuler x; le fait que x n'est pas tout à fait nul prouve l'existence d'un « moteur » M dont l'action s'exerce en sens inverse de celle du système ES. Il s'agit de l'épirogenèse, qui tend à augmenter x; mais ES rabote constamment la surface continentale : en première approximation, x est invariable.

Nous admettons aussi à défaut d'indications contraires, que les masses totales de l'eau d'une part, des matériaux de densité d d'autre part que nous appellerons sial pour abréger, sont constantes.

Dans ces conditions, nous allons étudier comment peuvent évoluer E_x, E_y, y, a et b (surfaces et épaisseurs concernant l'eau et le sial). Nous partirons d'un cas extrême, le globe étant à l'état de « panthalassa », c'est-à-dire constitué d'un océan mondial de profondeur constante et d'une écorce (forcément subocéanique) d'épaisseur constante; nous assisterons alors à la naissance d'une zone continentale de surface d'abord négligeable (microcontinent), qui se développera sous l'action de l'épirogenèse; et nous aboutirons à l'autre cas extrême, celui du sial entièrement continental.

3. E_x, E_y, y, a et b sont donc maintenant des variables, liées par la relation (1) et aussi par les relations de conservation

$$yb = y_0, \qquad E_x a + E_y b = (E_y)_0, \qquad a + b = 1.$$

La dernière exprime que la surface de la Terre est constante. Nous examinerons plus loins le cas de la Terre en expansion.

On a facilement les valeurs initiales (panthalassa)

$$b_0 = 1, \qquad y_0 = 2,64, \qquad (E_y)_0 = 11,8, \qquad a_0 = 0, \qquad x_0 = 0,6, \qquad (E_x)_0 = 24,9,$$

les deux dernières concernent le microcontinent.

On obtient ensuite, en éliminant a, b et E_y,

$$E_x = (E_y)_0 + \frac{y_0 d'}{\delta - d} + \frac{x\delta}{\delta - d} - \frac{x\delta(y - y_0)}{(\delta - d)y},$$

où $d' = \delta - 1 - \varepsilon$.

x étant constant, la partie variable de E_x est contenue dans le dernier terme, qui est petit; numériquement, on a

$$E_x = 24,9 - 3,3\frac{y - y_0}{y}.$$

La valeur maximale de $(y_0 - y)/y$ correspond à l'autre cas extrême : $(E_y)_1 = 0$, c'est-à-dire à la relation

$$(E_y)_0 = \frac{(y - y_0)(d'y + \delta x)}{y(\delta - d)}.$$

C'est une équation du deuxième degré en y qui fournit une solution valable : $y_1 = 4,4$, d'où l'on déduit

$$(E_x)_1 = 23,6, \qquad b_1 = 0,60, \qquad a_1 = 0.40.$$

On voit donc que l'évolution résultant des actions combinées de l'épirogenèse d'une part, du système érosion-sédimentation d'autre part, sous le contrôle de l'isostasie, comporte une épaisseur quasi constante des zones continentales. L'épaisseur serait rigoureusement constante si x était nul.

4. La Terre actuelle n'est pas très différente du cas extrême n° 2 : on peut en conclure que l'épirogenèse est en pleine activité, car c'est elle qui empêche le retour au cas « panthalassa ». Nous savons aussi ([2]) que la Terre actuelle vérifie assez bien la relation : $ad' = b(1 + \varepsilon)$, qui exprime

ceci : l'altitude moyenne x des continents reste constante même lors des échanges entre l'eau des océans et les glaces continentales. La différence entre la valeur $a = 0,34$ et la valeur $a_1 = 0,40$ est peut-être due à ces échanges dont il sera question plus loin au sujet de leur possibilité d'action épirogénique.

5. De son côté, l'hypothèse de la Terre en expansion constitue une séduisante conception du moteur M : elle consiste à admettre que la surface totale $a + b$ est fonction croissante du temps. Malgré plusieurs antériorités, d'ailleurs citées par L. Egyed ([3]), c'est à ce dernier que nous devons la première étude quantitative concernant cette idée (il n'y est question ni d'isostasie ni du système ES).

L'expansion aurait provoqué la cassure de la croûte, à un moment où l'on avait

$$a + b = \theta \qquad (\theta < 1)$$

et, par conséquent,

$$y_0 = \frac{2,64}{\theta}, \qquad (E_y)_0 = \frac{11,8}{\theta}, \qquad (E_x)_0 = \frac{24.9}{\theta},$$

cette dernière valeur étant virtuelle; l'expansion continuant, la cassure se serait élargie de plus en plus, et une zone continentale aurait émergé (à partir de ce moment-là le système ES entrant en action compense l'augmentation de x provoquée par l'augmentation de θ, c'est-à-dire l'expansion).

D'après L. Egyed, la cassure aurait été nette (de sorte que le sial subocéanique actuel représenterait l'œuvre du système ES). Dans ces conditions, on a $\theta = 0,34$. La surface du globe aurait sensiblement triplé depuis la cassure. D'après le même auteur, les diminutions de densité correspondant à l'expansion n'intéresseraient que des couches très profondes, d et δ restant constants comme nous l'avons implicitement admis dans nos calculs.

Il est difficile d'expliquer, dans un tel processus, la mise à jour de couches sédimentaires anciennes. Il semble donc que, même si la Terre est en expansion, il intervient au moins un autre facteur épirogénique.

6. J'ai signalé ([4]) qu'on pouvait en trouver un dans les échanges entre l'eau des océans et les glaces continentales. Je propose maintenant de modifier le processus initialement envisagé et de considérer les continents comme les « racines » de calottes glacières formées aux dépens de l'océan mondial primitif (panthalassa). La fusion rapide de ces calottes aurait provoqué un déséquilibre isostatique, une fracture de l'écorce et la montée des blocs continentaux. Pour expliquer la configuration actuelle, il faut évidemment envisager un grand nombre de glaciations et de fusions ainsi que des translations, soit partielles (Wegener), soit globales (Campbell) ([5]).

....

Les ruptures successives auraient ainsi fragmenté l'écorce terrestre en une mosaïque de blocs séparés par des zones d'activité tectonique, volcanique et séismique.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) J. LAGRULA, *Nouvelles études gravimétriques*, Deuxième partie, Publications du Service de la Carte géologique de l'Algérie, 1959, p. 341.

(2) *Ibid.*, p. 353.

(3) L. EGYED, *A new dynamic conception of the internal constitution of the Earth. Sonderdruck aus der Geologischen Rundschau*, Stuttgart, 46, 1957.

(4) J. LAGRULA, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1817.

(5) C. HAPGOOD, *Les mouvements de l'écorce terrestre*, Traduction française, Payot, Paris, 1962.

(*Institut de Météorologie et de Physique du Globe de l'Algérie*,
B. P. nº 1296, *Alger, R. P.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Résultats obtenus à l'aide d'un inclinomètre fonctionnant sous vide.* Note (*) de MM. **Pierre-Antoine Blum**, **Roland Gaulon**, **Georges Jobert** et Mme **Nelly Jobert**, transmise par M. Jean Coulomb.

L'étude détaillée des enregistrements fournis par des pendules horizontaux en silice fondue (¹) a montré que la plupart des perturbations observées étaient causées par des mouvements de l'air dans l'enceinte de l'appareil. Si elles sont de période inférieure à 30 mn, ces perturbations limitent les possibilités d'étude des séismes enregistrés; si elles sont de période plus longue, elle diminuent la précision de la détermination des ondes de la marée d'inclinaison.

Pour remédier à ces inconvénients, nous avons réalisé un nouveau type de pendule horizontal : la partie sensible de l'appareil est placée dans une ampoule sous vide (*fig.* 1). Le réglage de l'appareil, analogue dans son principe à celui des modèles antérieurs (¹), en diffère dans la réalisation. Il sera possible désormais d'envisager des réglages à distance et même un asservissement complet et la transformation en appareil de zéro. L'ensemble est entièrement en silice fondue. La longueur réduite du pendule est plus petite que celle des modèles précédents et de l'ordre de quelques millimètres. L'amortissement, obtenu par courants de Foucault dans une plaque d'argent liée au pendule (2, *fig.* 1), est voisin du critique.

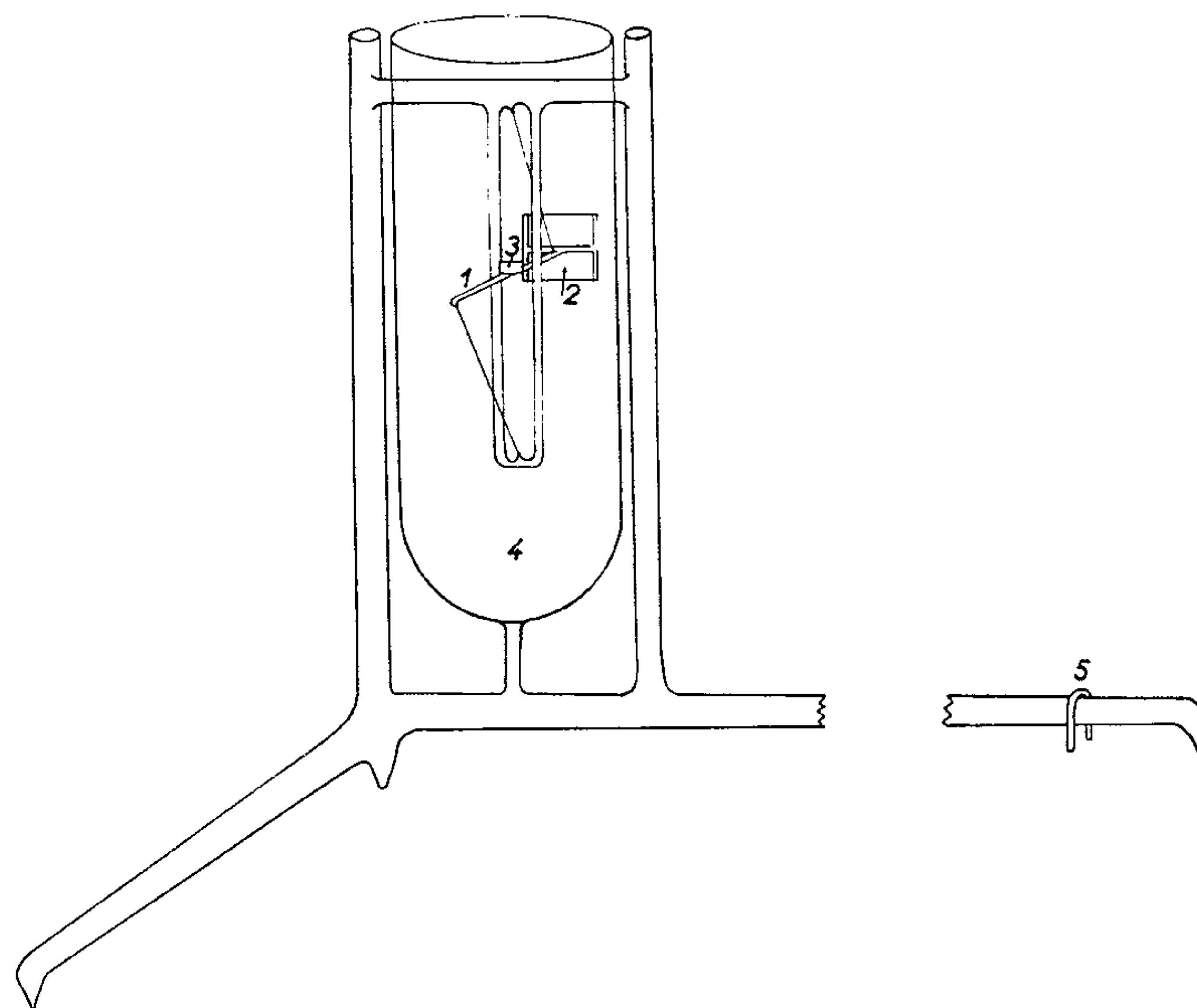


Fig. 1. — Schéma du pendule sous vide :
1, Bras du pendule; 2, Plaque d'amortissement en argent; 3, Miroir;
4, Ampoule vidée; 5, Cavalier pour le réglage de la position.

Plusieurs exemplaires de cet instrument ont été installés dans les stations de Villiers-Adam, Caen et Moulis. S'il est encore trop tôt pour savoir si les ondes de marée sont moins perturbées qu'auparavant, il est cependant possible de faire les constatations suivantes :

a. les dérives sont encore inférieures à celles des instruments précédents, ce qui n'est probablement dû qu'à l'augmentation des dimensions du bâti;

b. le bruit de fond est très réduit sur les périodes moyennes.

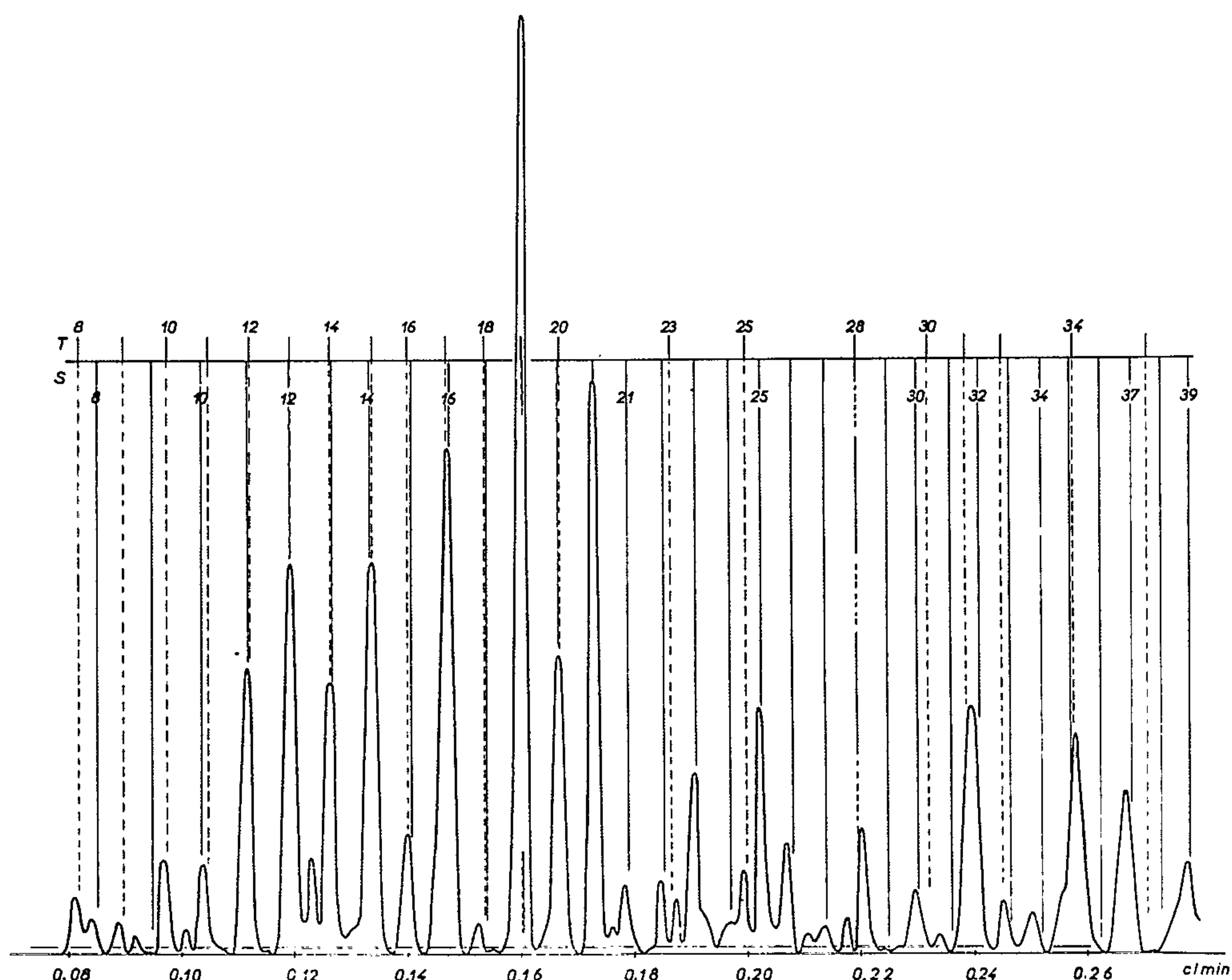


Fig. 2. — Spectre des vibrations propres de la Terre obtenu à l'aide du pendule sous vide B_V à Villiers-Adam le 13 octobre 1963 (séisme des îles Kouriles). *En haut* : positions des pics théoriques.

S, Oscillations sphéroïdales; T, Oscillations de torsion.

Le séisme du 13 octobre 1963 (îles Kouriles) a fourni sur un de ces appareils (B_V) à Villiers-Adam, des oscillations de très longue période. Les vibrations propres de la Terre ont été recherchées sur l'enregistrement obtenu. Nous nous bornerons ici à donner les premiers résultats de cette étude.

Sur le spectre (*fig.* 2) de nombreuses raies ont été identifiées. La longueur d'enregistrement utilisée (12 h) ne permet toutefois pas de séparer complètement certains pics trop rapprochés. Le tableau fournit les principales

périodes observées avec le pendule B_V et rappelle celles obtenues précédemment ([2]) avec le pendule E (et les pendules A et B).

L'analyse de 12 h d'enregistrement dans une période précédant le séisme permet une estimation du bruit de fond dans les périodes intéressantes. Son niveau maximal très faible est indiqué sur la figure 2 par la ligne parallèle à l'axe des abscisses; il est environ trois fois moindre que celui observé avec les appareils du type précédent.

Mode proposé.	Période (mn).		Mode proposé.	Période (mn).	
	B_V.	E.		B_V.	E.
T 8	12,33	12,26	S 22	5,414	5,426
S 8-1 S 5	11,91	11,78-12,09	T 23	5,342	A 5,336
T 9	11,27	11,19	S 23	5,254	5,259
T 10	10,32	10,31	S 24	5,077	5,103
1 S 0?	9,930	9,923	T 25	5,021	B 5,003
S 10-T 11	9,631	9,663	S 25	4,946	4,961
S 11-T 12	8,966	8,957	S 26	4,834	4,825
S 12-T 13	8,393	8,364-8,430	S 27	4,687	4,685
T 14-S 13	7,933	7,968-7,887	S 28-T 28	4,542	B 4,547
T 15-S 14	7,485	B 7,490	S 30	4,355	4,365
S 15-T 16	7,151	7,103	S 32	4,175	4,165
S 16-T 17	6,802	A 6,792	S 33	4,075	4,087
S 18-T 19	6,245	6,251	S 34	3,994	3,992
S 19-T 20	6,002	6,009	S 35-T 34	3,877	3,914
S 20	5,782	5,794	S 37	3,749	3,755
S 21	5,606	5,600	S 39	3,601	3,605

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) P.-A. Blum, *Ann. Géophys.*, 19, 1963, p. 215-243.

([2]) J. Connes, P.-A. Blum, G. et N. Jobert, *Ann. Géophys.*, 18, 1962, p. 260-268.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur l'origine des cadoules de l'étang de Thau.* Note (*) de MM. **Claude Veysseyre, Jacques Bergeron, Wladimir D. Nesteroff, Olivier Leenhardt** et **Guy Pautot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des carottages effectués en plongée ont permis de résoudre le problème de l'origine des cadoules, buttes sous-marines de l'étang de Thau. Il s'agit de récifs à Lamellibranches.

Les *cadoules* constituent des accidents topographiques propres à l'étang de Thau. Il s'agit de buttes grossièrement circulaires, hautes de 2 à 6 m pour 20 à 100 m de diamètre de base. On en connaît environ 400, essentiellement localisées dans la partie orientale du Grand-Étang.

En 1824, Creuzé de Lesser (1) attribue ces formations à une « argile très ferme ». Pavillard en 1905, en fait des protubérances calcaires « d'origine énigmatique »; Calvet en 1909, des « agglomérations de tubes calcaires de Serpules et d'Hydroïdes dans les interstices desquels se déposent des sables et des débris coquillers »; Kurc (2), avance en 1961, l'hypothèse de « buttes relictes immergées à la suite d'un effondrement dont témoignent les falaises côtières de l'îlot de Roquerol ».

Une prospection effectuée en janvier 1963, par trois d'entre nous, à l'aide du *mud penetrator* (3), a permis de reconnaître les structures internes des cadoules et de les classer en deux catégories :

— les cadoules « avec tréfonds » (*fig.* 1);

— les cadoules « sans tréfonds » (*fig.* 2).

Les formations présentent toutes un miroir de réflexion. Celui-ci est situé dans les cadoules avec tréfonds à une certaine distance (20 cm à 1 m) sous la surface du sédiment. Par contre, dans celles sans tréfonds, il ne s'observe que sur les bords pour remonter et venir se confondre avec le sommet lorsqu'on s'approche du centre de la cadoule où le miroir semble donc disparaître.

Des carottages effectués en plongée, en juin 1963, ont permis de percer de part en part certaines cadoules ainsi que le fond plat (ou planière) de l'étang entre les cadoules, ceci dans un but de comparaison.

Un carottage typique est celui (présenté ci-dessous) effectué sur une cadoule sans tréfonds, située à 600 m de l'îlot de Roquerol. La carotte obtenue a été découpée en fragments de 4 cm, chaque échantillon étant ensuite lavé sur un tamis de 40 μ, et les éléments figurés déterminés.

L'analyse des résultats permet de distinguer quatre types de sédimentation superposés (*fig.* 3). En partant de la base :

1° D. Une zone d'installation (— 2,3 à — 2,1 m) caractérisée par l'accumulation de coquilles très épaisses d'Huîtres et de Moules.

2° C. Une zone à Moules (— 2,1 à — 1,6 m).

3° B. Une zone à *Cardium* et Lucines (— 1,6 à 0,5 m).

4° A. Une zone terminale à Serpules (— 0,5 à 0 m).

Ces formations apparaissent donc comme un phénomène particulier de sédimentation organique. A l'origine, il y a mise en place d'un bioherm à Huîtres et à Moules, ces deux espèces présentant des caractères archaïques. Puis à partir de ce biotope, très favorable par suite de son élévation topo-

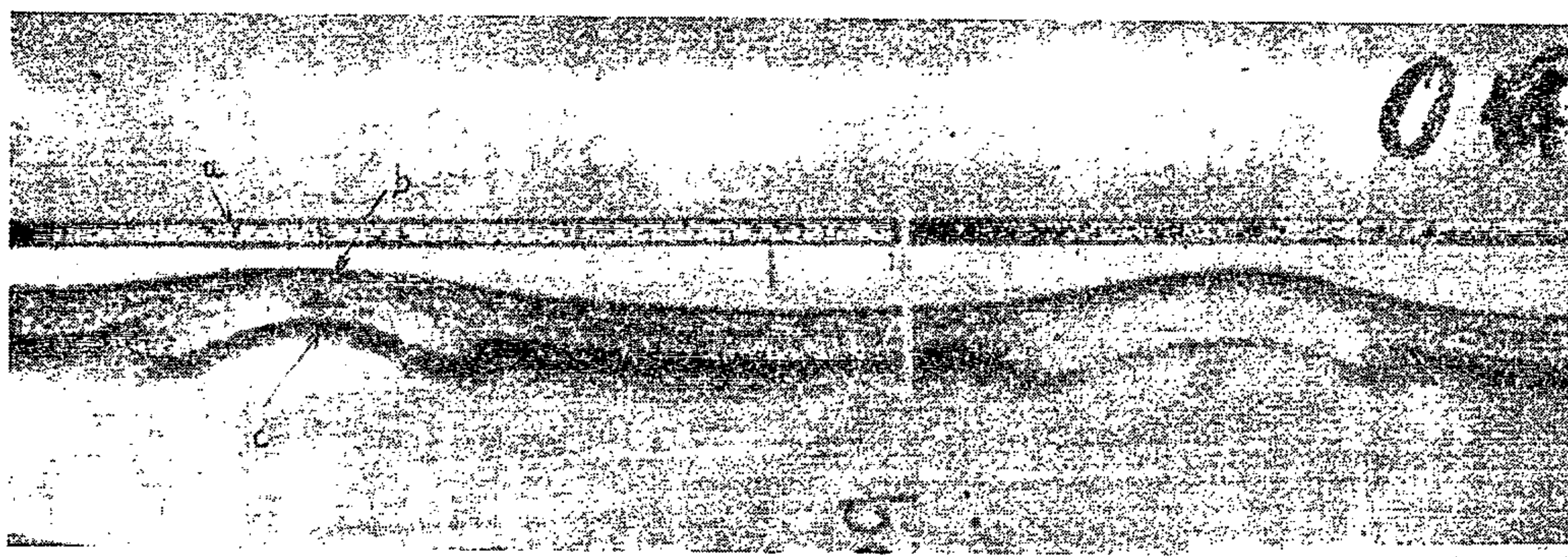


Fig. 1. — Cadoule avec tréfonds.
(*a*) Surface de l'eau.
(*b*) Surface des sédiments.
(*c*) Miroir caractéristique.

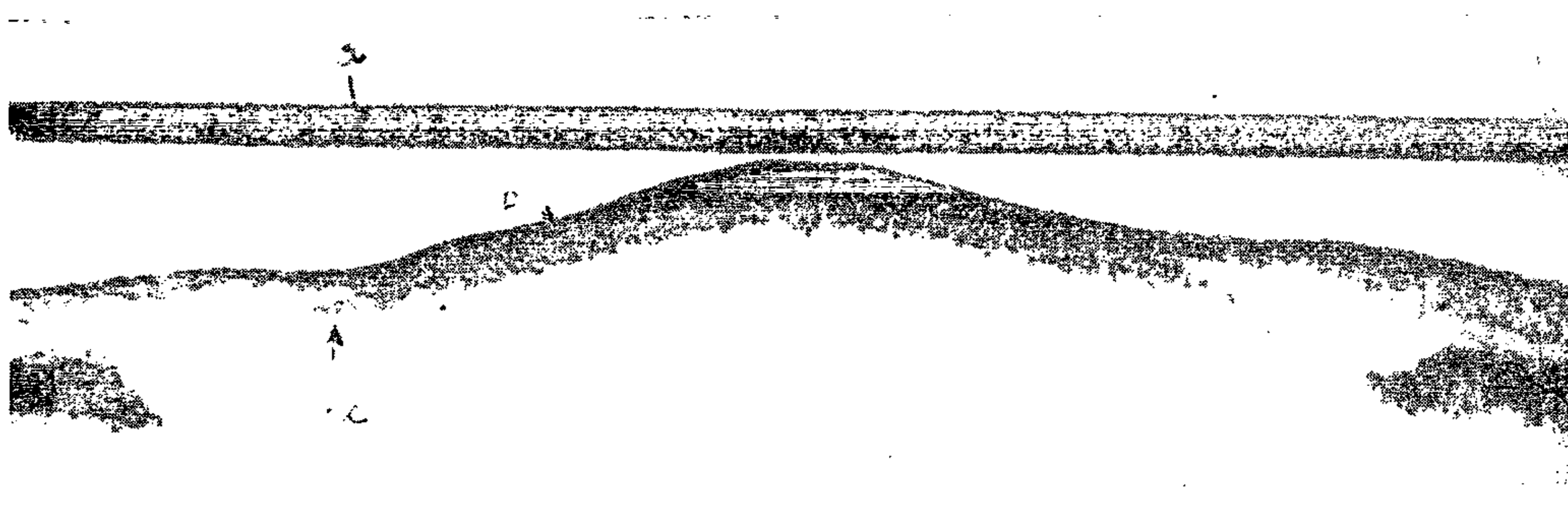


Fig. 2. — Cadoule sans tréfonds.
(*a*) Surface de l'eau.
(*b*) Surface des sédiments.
(*c*) Miroir caractéristique.

graphique, se produit une prolifération intense de Lamellibranches de grande taille. Puis de nouveau, la biocoenose change avec l'apparition des *Cardium* et des Lucines. Il est remarquable de constater que ce changement est accompagné d'une baisse très sensible de la teneur en débris organiques qui tombe à 15 %. Ceci semble indiquer une phase de stagnation dans le développement du récif, la sédimentation y devenant comparable à celle des planières (*fig.* 3). Enfin, l'évolution reprend et entre dans sa phase finale avec l'apparition des Serpules. Celles-ci donnent naissance

à une véritable carapace en soudant plus ou moins complètement les divers tests et débris de coquilles qui constituent près de 90 % du volume sédimentaire total. Cette succession de biocoenoses doit vraisemblablement correspondre à des variations du milieu ambiant : profondeur, température, salinité, etc.

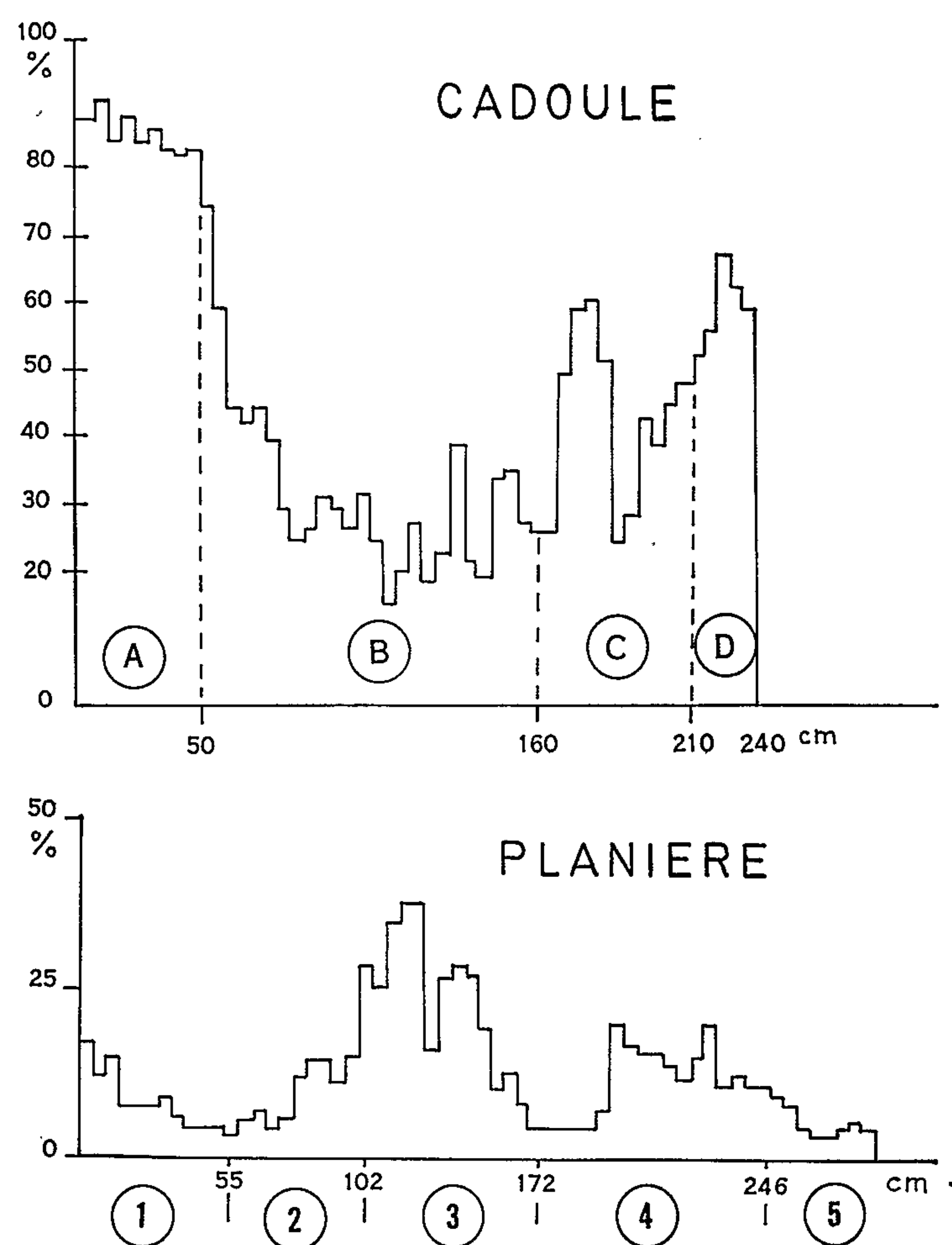


Fig. 3. — Comparaison des éléments figurés grossiers dans une cadoule et une planière.

(*En abscisse* : profondeur dans la carotte; *en ordonnée* : pourcentage de débris grossiers.)

Cadoule : A, zone terminale; B, zone à *Cardium* et Lucines; C, zone à Moules; D, zone d'installation.

Planière : 1, zone à *Tapes*; 2, zone à Lucines et *Tapes*; 3, zone à *Cardium*; 4, zone à Moules; 5, zone à *Tapes*.

Les cadoules sans tréfonds correspondent donc à des récifs biologiques dont le sommet a été maintenu libre de la sédimentation terrigène du lac. Une disposition favorable par rapport aux courants expliquerait ce phénomène. Par contre, la reprise d'une sédimentation vaseuse sur la carapace d'un récif conduit à une cadoule avec tréfonds.

A l'origine des cadoules, il ne faut donc pas voir un phénomène tectonique ou volcanique, mais plus simplement l'installation d'une sédimentation particulière conduisant à la formation d'un récif.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Une bibliographie complète des recherches est donnée par SUDRY, *L'étang de Thau* (*Annales de l'Institut Océanographique de Monaco*, 1909).

(2) KURC, *Foraminifères et Ostracodes de l'étang de Thau* (*Revue de l'Institut des pêches maritimes*, 1961).

(3) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5179.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne et Musée Océanographique, Monaco.*)

IONOSPHÈRE. — *Occurrence de la diffusion ionosphérique en deux points magnétiquement conjugués; sa corrélation avec la réception de sifflements radioélectriques.* Note (*) de M. **Michel Tixier**, transmise par M. Jean Coulomb.

Une corrélation positive est mise en évidence entre l'occurrence de la diffusion F à Poitiers et à Cape-Town d'une part, entre cette occurrence et la réception des sifflements radioélectriques à Poitiers d'autre part.

Étude comparée de l'occurrence de la diffusion F *à Poitiers, Cape-Town et Johannesburg.* — A partir des données des stations ionosphériques américaines, D. G. Singleton ([1]) a montré qu'il existait une corrélation étroite entre l'apparition de la diffusion au niveau de la région F en deux points magnétiquement conjugués. Le conjugué de la station de Poitiers se trouve en Afrique du Sud, au voisinage de Cape-Town ([2]). Disposant des données ionosphériques de ces deux stations, ainsi que de celles de Johannesburg, situé à environ 1 300 km au Nord-Est de Cape-Town, il a semblé intéressant d'y rechercher l'occurrence de la diffusion F. L'étude porte sur quatre ans, de 1959 à 1962. Les enregistrements horaires où la diffusion F est observée sont comptés par journées de 24 h débutant à 12 h T. U. Le nombre ainsi obtenu définit un indice journalier de diffusion noté N.

Le maximum d'occurrence du phénomène a lieu durant l'hiver local. Quand il se produit, il dure généralement 3 à 5 jours notés $j_0 - 2$ à $j_0 + 2$ autour du jour j_0 où la valeur de N est maximale. Une moyenne N_m de cet indice, groupant tous les cas étudiés, est ensuite calculée pour chacun des cinq jours choisis. Les valeurs de N_m obtenues à Poitiers au cours des mois de juin, juillet et août sont représentées sur la figure 1 ainsi que les résultats correspondants de Cape-Town et de Johannesburg. Il y a synchronisme entre l'occurrence de la diffusion à Poitiers et à Cape-Town, mais le phénomène est beaucoup plus marqué à cette dernière station où règne l'hiver. Par contre, la corrélation entre les données de Poitiers et de Johannesburg est beaucoup plus faible.

La figure 2 donne les résultats de Poitiers en fonction de ceux de Cape-Town, puis de Johannesburg, pour les mois de décembre, janvier et février. Là encore, il y a identité entre l'occurrence de la diffusion aux deux points magnétiquement conjugués, mais l'amplitude est, cette fois, plus grande à Poitiers où c'est l'hiver. Enfin aucun rapport n'apparaît entre les périodes où la diffusion se manifeste à Johannesburg et à Poitiers.

Relation entre l'observation de la diffusion et la réception de sifflements radioélectriques. — La réception des sifflements radioélectriques dépend davantage des conditions de propagation que des variations d'activité

des foyers orageux [3]. Ils se propagent le long de certaines lignes de force du champ magnétique terrestre, en traversant au moins deux fois l'iono-

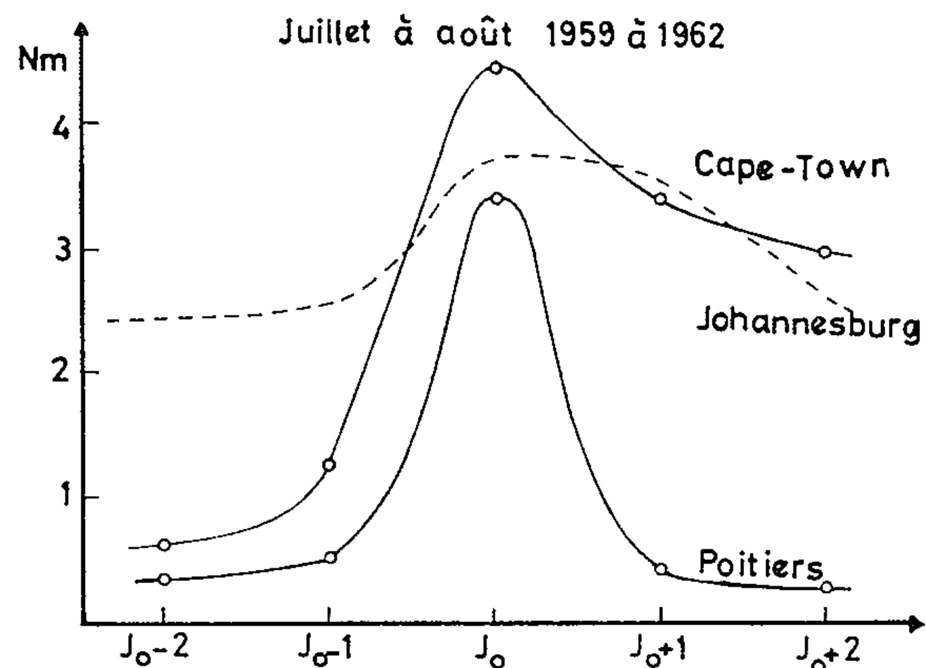


Fig. 1.

sphère; il est alors intéressant de rapprocher leur occurrence de celle de la diffusion en deux points conjugués.

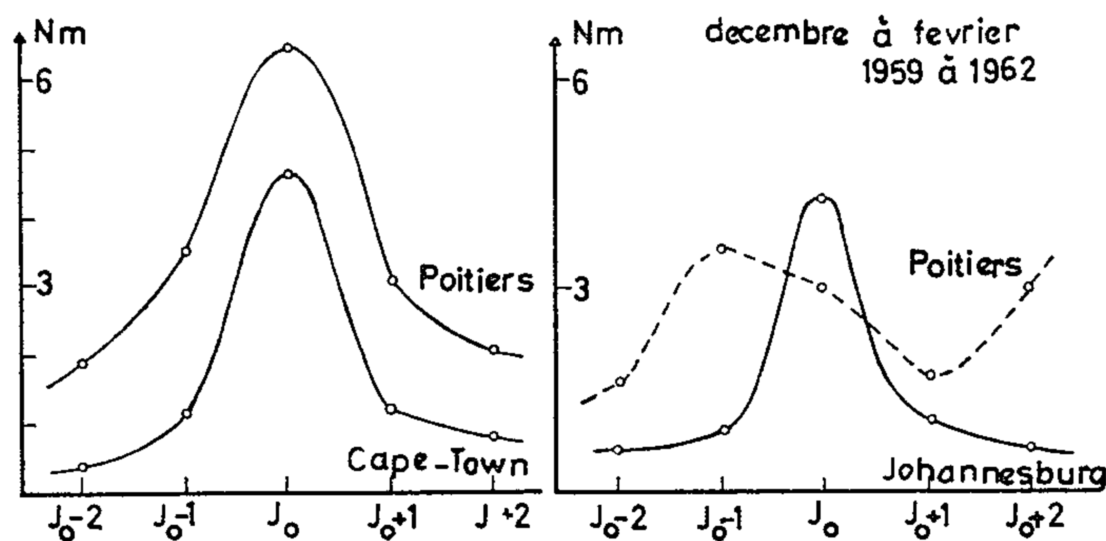


Fig. 2.

Pour éviter des conditions perturbées, l'étude ne porte que sur des périodes caractérisées par un indice $K_p < 5$. Les sifflements reçus au

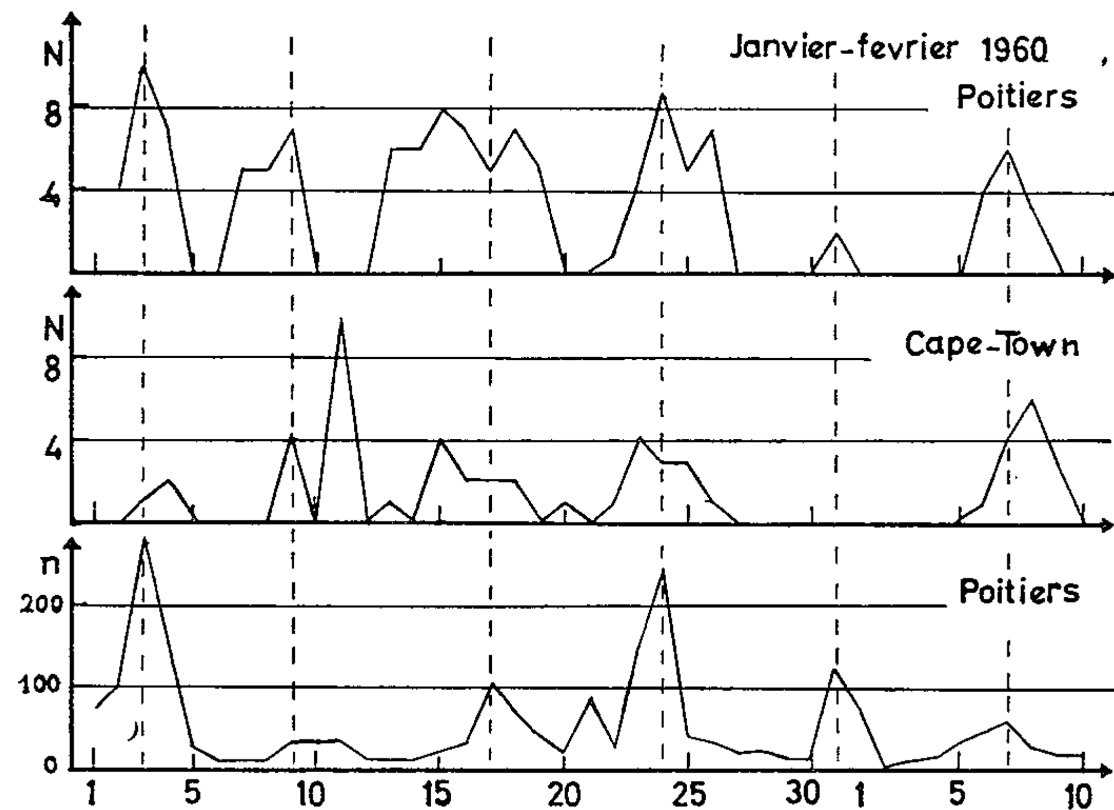


Fig. 3.

cours d'enregistrements horaires de 2 mn sont totalisés par périodes de 24 h débutant à 12 h T. U.; le nombre ainsi obtenu est noté *n*. N, indice de diffusion déterminé précédemment pour Poitiers et Cape-Town et *n*, relatif à Poitiers, sont portés (*fig.* 3), en fonction du temps, pour les mois de janvier et février 1960. Il apparaît alors que les périodes où de nombreux sifflements sont reçus à Poitiers sont aussi celles où la diffusion existe aux deux points conjugués.

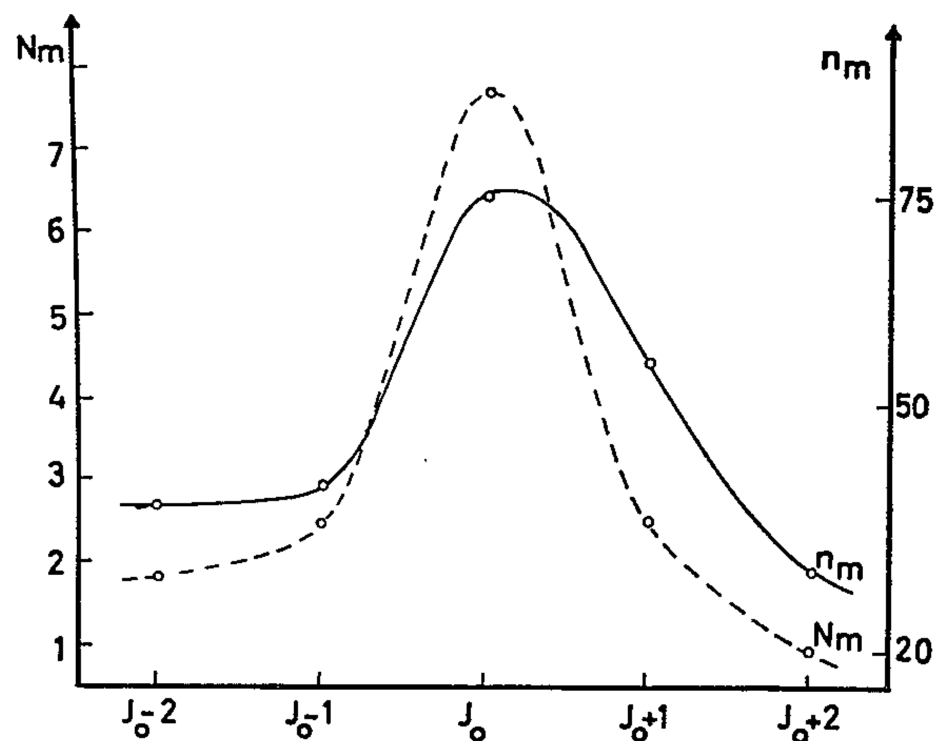


Fig. 4.

Pour étendre ce résultat à un plus grand nombre de cas, on a représenté (*fig.* 4) les données de Poitiers correspondant aux mois de novembre à février des années 1959 à 1962, en utilisant la méthode des états superposés. Les courbes des valeurs moyennes de *n* et N sont semblables et centrées sur le jour J_0.

Conclusion. — Une corrélation positive est mise en évidence entre deux phénomènes qui diffèrent par leur nature et le mécanisme de leur production : l'occurrence de la diffusion dans la région F et la réception des sifflements radioélectriques.

L'apparition de la diffusion est due le plus souvent à la présence d'irrégularités dans la région F [(4), (5)]. L'explication d'un autre phénomène souvent corrélé avec la diffusion, la scintillation des radio-sources, est aussi fondée sur l'existence de telles irrégularités orientées suivant le champ magnétique terrestre [(6), (7)]. Selon A. Hewish (8), elles sont situées au-dessus de la région F et leur dimension est de l'ordre du kilomètre.

Par ailleurs, R. L. Smith, R. A. Helliwell et I. W. Yabroff ont montré (9) que l'énergie des sifflements est guidée par des colonnes d'ionisation réparties le long de certaines lignes de force du champ magnétique terrestre.

La corrélation entre la diffusion F et la réception des sifflements à Poitiers peut alors s'expliquer si les irrégularités de la région F, responsables de la diffusion, s'orientent selon ces lignes de force et se prolongent

au-delà de l'ionosphère classique pour constituer l'amorce des trajectoires empruntées par les sifflements.

Cette même hypothèse a été formulée par G. B. Carpenter et L. Colin (10) pour expliquer la corrélation étroite trouvée entre la propagation suivant le mode sifflement de signaux de grande longueur d'onde et la réception d'échos par backscatter.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) D. G. Singleton, *Nature*, 195, n° 4845, 1962, p. 970.
(2) R. Rivault et Y. Corcuff, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 550.
(3) Y. Corcuff et F. Fisson, *Ann. Géophys.*, 19, 1963, p. 244.
(4) D. G. Singleton, *Australian J. Phys.*, 15, 1962, p. 242.
(5) D. G. Singleton, *Nature*, 189, n° 4760, 1961, p. 215.
(6) J. R. Koster et R. W. Wright, *J. Geophys. Res.*, 65, 1960, p. 2303.
(7) D. G. Singleton, *J. Atm. and Terr. Phys.*, 22, 1961, p. 219.
(8) A. Hewish, *Proc. Roy. Soc.*, A, 214, 1952, p. 494.
(9) R. L. Smith, R. A. Helliwell et I. W. Yabroff, *J. Geophys. Res.*, 65, 1960, p. 815.
(10) G. B. Carpenter et L. Colin, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 5649.

(Laboratoire de Physique de la Haute Atmosphère, Faculté des Sciences, Poitiers.)

BOTANIQUE. — *Hybridations interspécifiques dans un groupe de Pins américains.* Note (*) de Mme **Yvette de Ferré** et M. **Henri Gaussen**, Correspondant de l'Académie.

Un article récent de Critchfield ([2]) rapporte les résultats de quelques-unes des expériences d'hybridations réalisées à l'Institut forestier de Placerville (Californie). L'un de nous a visité en 1961 cette place d'expériences et admiré le grand travail réalisé. Les documents fournis par d'autres chercheurs sont aussi indiqués dans cet article.

Les résultats commentés par Critchfield portent sur les Pins originaires du Sud-Est des États-Unis.

On sait que toutes les espèces de cette région et des régions avoisinantes, notamment du Mexique, sont réunies par Shaw ([6]) dans un groupe : *Australes*.

Critchfield s'étonne de constater que plusieurs espèces de ce groupe ne s'hybrident pas entre elles, par exemple les espèces mexicaines avec les espèces de Floride. Il en conclut que le groupe *Australes* de Shaw est un groupe hétérogène.

Cette conclusion n'est pas nouvelle : l'un de nous [Y. de Ferré ([3])] y avait déjà été conduit par l'étude des plantules. Plus récemment, H. Gaussen ([5]) a proposé une nouvelle classification du genre *Pinus* dans laquelle certains groupes de Shaw sont conservés, tandis que ses groupes *Australes* et *Insignies*, complètement remaniés, disparaissent pour faire place à un grand groupe *Tædoponderosoides* subdivisé en six sous-groupes, comprenant chacun plusieurs phylums ([7]).

Il se trouve que cette nouvelle classification et les conclusions tirées de l'étude des plantules, rendent compte de façon tout à fait satisfaisante des succès et des échecs commentés par Critchfield. Pour nous en tenir aux cinq espèces de Floride les plus importantes, les résultats de cet auteur et d'autres expérimentateurs américains sont les suivants :

Pinus palustris est de beaucoup le plus difficile à hybrider. Il réussit assez bien avec *P. Elliottii*, très difficilement avec *P. echinata* et *P. tæda*. Il ne semble pas qu'il ait été essayé sur *P. rigida*, mais les essais sur *P. serotina*, espèce très voisine de *P. rigida*, ont échoué.

Pinus Elliottii réussit bien avec *P. echinata*, assez bien avec *P. palustris*, difficilement avec *P. tæda*. Insuccès avec *P. rigida*.

Pinus tæda réussit bien avec *P. echinata* et *P. rigida*, difficilement avec *P. Elliottii*, très difficilement avec *P. palustris*.

Pinus echinata réussit bien avec *P. Elliottii*, *P. rigida* et *P. tæda*; très difficilement avec *P. palustris*.

Pinus rigida, enfin, s'hybride facilement avec *P. echinata* et *P. tæda*. Il a donné un échec avec *P. Elliottii* et n'a pas été essayé sur *P. palustris*.

Pour l'interprétation de ces résultats, la considération des formules cotylédonaires nous paraît très importante. On sait que Boureau ([1]) a

défini chez les plantules de Conifères quatre types cotylédonaires qu'il appelle A, B, C et D. Les trois premiers sont en relation avec les convergents de la racine; les cotylédons D au contraire sont des éléments surnuméraires, insérés au niveau du verticille cotylédonaire, sans relations avec les convergents de la racine; ils ont, de ce fait, une moindre importance dans la structure de la plantule.

La « formule cotylédonaire » d'une plantule est une fraction qui indique, en dénominateur, le nombre de convergents de la racine, et, en numérateur, le nombre de cotylédons de chaque type.

Dans chaque espèce, plusieurs formules sont possibles, dont l'une, appelée « formule cotylédonaire principale », est plus fréquente que les autres.

Il semble que deux espèces, pour être susceptibles de s'hybrider, doivent avoir, dans leur potentiel, au moins une formule cotylédonaire commune [Y. de Ferré ([4])]. Cette condition nécessaire n'est évidemment pas suffisante, car il peut y avoir d'autres barrières; mais s'il n'y a pas de formule commune, l'hybridation paraît être vouée à l'échec. Inversement, elle est d'autant plus aisée que les formules communes aux deux espèces considérées sont plus nombreuses.

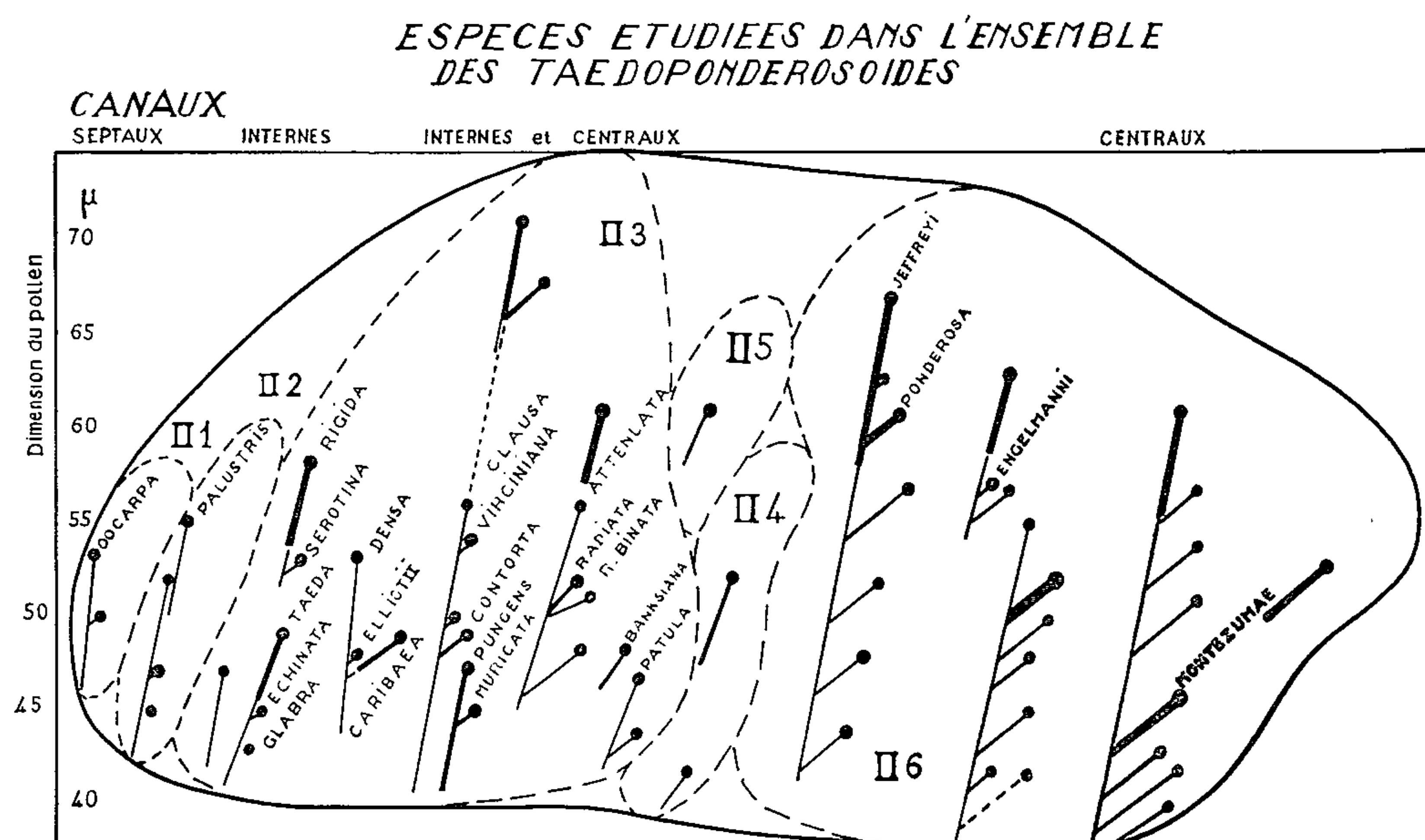
Dans le groupe qui nous occupe ici, le type cotylédonaire fondamental est toujours le type A, auquel se superposent parfois quelques cotylédons D. Nous pouvons, pour simplifier, négliger ceux-ci et donner pour chaque espèce la formule principale et les différentes formules possibles, simplifiées, exprimées seulement par le nombre des cotylédons A. Les formules principales sont en caractères gras.

Pinus rigida :	**3 A**, 4 A.
P. echinata :	**3 A**, **4 A**, 5 A, 6 A, 7 A.
P. tæda :	3 A, **4 A**, 5 A, 6 A, 7 A.
P. Elliottii :	3 A, 4 A, **5 A**, 6 A, 7 A, 8 A.
P. palustris :	6 A, 7 A, **8 A**, 9 A, 10 A, 11 A.

Il suffit de jeter un coup d'œil sur ce tableau pour s'expliquer que *P. palustris* soit plus difficile à hybrider que ses congénères; qu'il réussisse cependant assez bien avec *P. Elliottii*, avec lequel il a trois formules communes, beaucoup moins bien avec *P. echinata* et *P. tæda* avec lesquels il n'a que deux formules communes, avec une grande divergence entre les formules principales. Enfin l'absence complète de formule commune avec *P. rigida* est, à nos yeux, l'indice d'une incompatibilité.

Remarquons que l'hybridation entre *P. Elliottii* et *P. tæda* est moins facile qu'entre *P. Elliottii* et *P. echinata*. Il existe sans doute une certaine barrière d'une autre nature. Un exemple de ces barrières est l'incompatibilité entre les espèces étudiées ci-dessus et des espèces mexicaines et californiennes malgré des formules cotylédonaires parfois communes.

Quant à la classification proposée par Gaussen ([5]) dont nous reproduisons ci-dessous la partie qui se rapporte aux espèces considérées, on voit qu'elle répartit ces espèces en « phylums » dont la validité est confirmée par les résultats cités plus haut.



Ce tableau est un extrait du tableau de classification de Gaussen ([5]). Les traits fins indiquent que les espèces ont des cotylédons A, les traits forts indiquent la présence de cotylédons A et B ou B.

Pour plus d'explications se reporter au tableau complet ([5]).

Pinus palustris est placé à part, dans le sous-groupe 2, tandis que les autres espèces appartiennent au sous-groupe 3.

Dans celui-ci *P. echinata* et *P. tæda* appartiennent à un même phylum. *P. Elliottii*, *P. carabæa*, *P. densa* en constituent un second; *P. rigida* et *P. serotina* un troisième. Tous les trois sont à gauche du sous-groupe 3 dans le tableau.

Les Pins mexicains et californiens avec lesquels l'hybridation ne réussit pas, sont les uns (sous-groupe 1, *oocarpa*) plus à gauche, les autres beaucoup plus à droite (sous-groupe 6 par exemple : *ponderosa*, *Montezumæ*, *Jeffreyi*.

On voit que ce tableau concorde avec les résultats mentionnés par Critchfield. Il n'est d'ailleurs pas étonnant qu'une classification établie en 1960 et tenant compte des derniers travaux faits à cette date, utilisant les données nouvelles sur les pollens et les convergents, soit en progrès sur la classification de Shaw, remarquable pour son époque, mais qui remonte à 1914.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) E. Boureau, *Recherches anatomiques et expérimentales sur l'ontogénie des plantules de Pinacées et ses rapports avec la phylogénie* (*Thèse*, Faculté des Sciences de Poitiers, 1 volume, 219 pages, Paris, 1938).

(2) W. B. Critchfield, *Hybridization of the Southern Pines in California*. (*Proc. of a Forest Genetics Workshop*, Macon, Georgia, 1962).

(3) Y. de Ferré, *Les formes de jeunesse des Abiétacées. Ontogénie, phylogénie* (*Thèse*, Faculté des Sciences de Toulouse, 1951, 1 volume, 284 pages, Toulouse, 1952 et *Trav. du Lab. for. de Toulouse*).

(4) Y. de Ferré, *La structure des plantules de Conifères; son importance en phylogénie* (*VIIIe Congrès international de Botanique*, Paris, 1954, Rapports Sect. 4, p. 78-80).

(5) H. Gaussen, *Les Gymnospermes actuelles et fossiles. Le genre* Pinus, 1 volume, 272 pages (*Trav. du Lab. for. de Toulouse*, II, 1re sect., vol. 1, fasc. VI, Toulouse, 1960).

(6) G. R. Shaw, *The genus* Pinus (*Publ. of the Arnold Arboretum*, no 5, 1 volume, 96 pages, Cambridge, 1914).

(7) Le mot « phylum » est pris dans un sens élargi. Les espèces ne descendent pas les unes des autres, mais se mettent en série par un grand nombre de caractères.

MYCOLOGIE. — *Sur l'origine et la structure des asques du type annellascé.* Note (*) de M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

D'une Note précédente (¹) (en collaboration avec Mme M.-A. Letrouit-Galinou et Mlle M. C. Favre), il résultait que l'asque des Discomycètes de l'ordre des Lécanorales, pour la plupart lichénisants, est fondamentalement d'un type archaïque (le type « archæascé »), que sa paroi comportait primitivement un *exoascus*, un *endoascus*, et la *doublure* de celui-ci, de nature amyloïde, et qu'ensuite il y a eu réduction de cette doublure à un *dôme apical* qui, également amyloïde, est percé au sommet (souvent incomplètement) d'un *oculus*, et peut contenir une *nasse apicale* (*fig.* 1).

A partir de là peut se concevoir l'origine des deux principaux types d'asques observables chez les autres Ascomycètes : le type « nassascé » et le type « annellascé ».

Pour le type « nassascé », les choses paraissent simples : le dôme apical a cessé de devenir amyloïde, et sa substance ne se distingue plus nettement de celle de l'endoascus. Ce type a été réalisé chez quelques Lécanorales, lichénisantes ou non (par exemple le *Patellaria atrata*), et chez les Pyrénomycètes « dothidéens », qui sont en outre ascoloculaires et bituniqués.

Pour le type « annellascé », au contraire, il a dû y avoir une évolution beaucoup plus complexe. Parmi les Lécanorales, en effet, ce type est annoncé chez diverses espèces, et de diverses façons, parce qu'elles n'ont pas évolué toutes dans le même sens. Ainsi :

a. Chez les *Pertusaria*, qui sont demeurés pourvus d'une belle nasse apicale, le dôme apical est demeuré morphologiquement inchangé, mais il est lamelleux, il ne devient plus amyloïde, et entre ses lamelles se différencient, autour de l'oculus, les éléments, également lamelleux, d'un *anneau péri-oculaire* amyloïde (*fig.* 2);

b. Chez les *Cladonia*, la partie péri-oculaire du dôme se développe vers le bas, dans la chambre sous-apicale, pour former un gros *pendentif*, en forme de bouchon. Au-dessus, le reste du dôme tend à se réduire à un simple *ménisque*, qui coiffe le pendentif, et que peut coiffer à son tour une mince lame *réfringente* (*fig.* 3);

c. Chez les *Cladonia* également, la partie axiale du pendentif et le ménisque, plus fortement amyloïdes que le reste, tendent à constituer les deux pièces d'un anneau apical amyloïde, saillant dans la chambre sous-apicale, et différent de celui des *Pertusaria* : l'*anneau du pendentif* (*fig.* 4).

Cela dit, l'*appareil apical des Annellascés*, supposé *complet*, cumule les dispositions observables, d'une part chez les *Pertusaria*, et d'autre part chez les *Cladonia*, avec toutefois cette particularité que ses anneaux

apicaux, encore amyloïdes chez les Discomycètes « Hélotiens » et les Pyrénomycètes appartenant aux Diatrypales et aux Xylariales, ne sont au contraire que chitinoïdes chez les Diaporthales, les Sordariales et les Nectriales. Dans cet appareil, supposé complet, sous la *calotte apicale* de l'exoascus, on observerait un *coussinet apical*, puis un *dôme apical complexe* qui, non amyloïde et percé d'un *oculus* axial, comporterait, de haut en bas (*fig.* 5) :

a. un *dôme supérieur*, comparable au dôme des *Pertusaria*, c'est-à-dire lamelleux et garni, autour de l'oculus, d'un *anneau péri-oculaire*, ou *anneau apical supérieur*, formé de pièces empilées, plus ou moins nombreuses. Les bords amincis de ce dôme seraient appliqués sur le *bourrelet sous-apical* de l'endoascus, qui sépare (très incomplètement) la chambre sous-apicale de l'asque du reste de sa cavité;

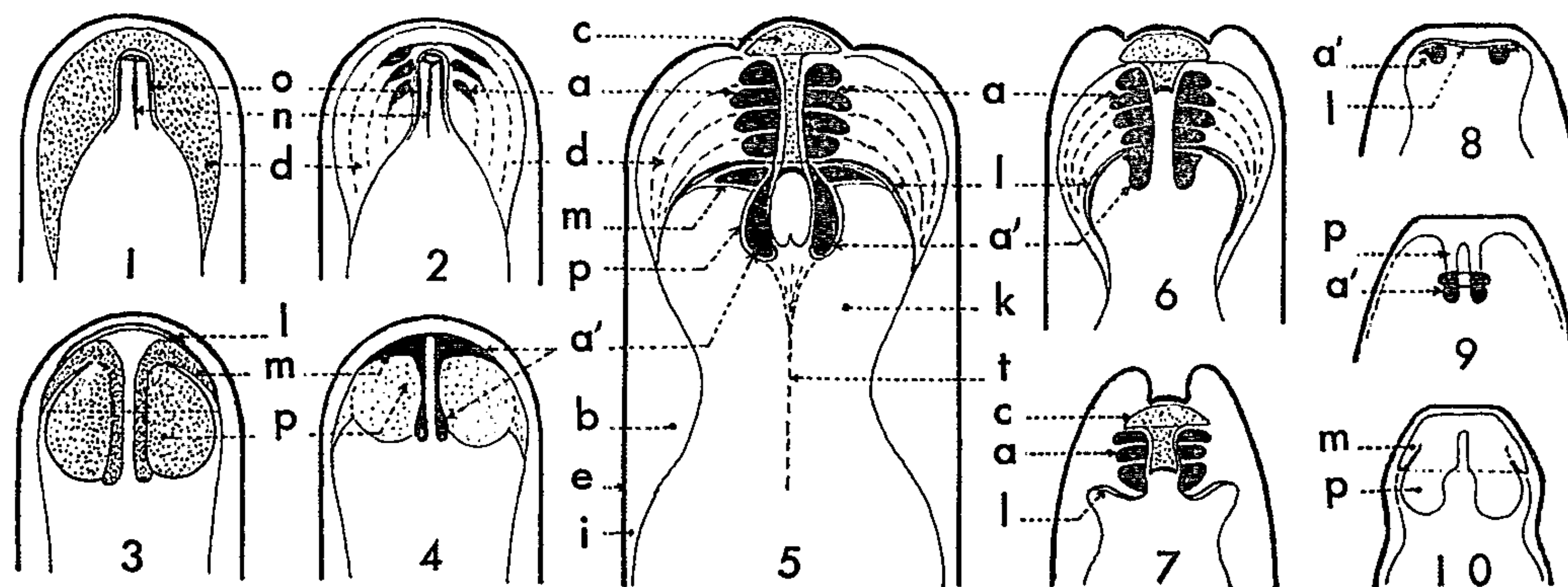


Fig. 1 à 10. — Appareils apicaux d'asques (coupes longitudinales axiales; dessins schématisés; *voir* le texte).

1, *Caloplaca* (Lécanorale); 2, *Pertusaria* (id.); 3, *Cladonia floerkeana* (id.); 4, *Cladonia macilenta* (id.); 5, l'appareil apical des *Annellascés*, supposé complet; 6, *Hypocopra amphisphærioides* (Xylariale); 7, *Caudospora taleola* (Diaporthale); 8, *Lasiosphæria* sp. (Sordariale); 9, *Valsa* sp. (Diaporthale); 10, le bouchon apical des Ostropales et des Clavicipitales.

(*e*, exoascus; *i*, endoascus; *b*, bourrelet sous-apical de l'endoascus; *c*, coussinet sous-apical; *d*, dôme apical; *l*, lame réfringente; *m*, ménisque; *p*, pendentif; *o*, oculus du dôme; *n*, sommet de la nasse apicale; *k*, chambre sous-apicale; *a*, anneau apical supérieur (= péri-oculaire); *a'*, anneau apical inférieur (= du pendentif); *t*, tractus.

b. un *dôme inférieur*, analogue à celui des *Cladonia*, c'est-à-dire réduit à un *ménisque*, séparé du dôme supérieur par une *lame réfringente*, et pourvu en son centre d'un *pendentif*, avec en outre différenciation, dans celui-ci et le ménisque, des deux parties de l'*anneau du pendentif*, ou *anneau apical inférieur*.

Ce dispositif ne comporterait pas la présence d'une nasse apicale. Par contre, il serait complété par un *tractus* qui, accroché au pendentif par un entonnoir, relierait l'appareil apical aux ascospores. Parmi les Lécanorales, il est déjà à peu près réalisé chez le *Collema pulposum*, où l'on distingue l'anneau du pendentif, formé de deux tores amyloïdes superposés, et

l'anneau péri-oculaire, réduit à de minces disques empilés. Parmi les Ascomycètes annellascés :

a. On observe un appareil apical à peu près complet chez diverses Xylariales, avec un anneau péri-oculaire formé de plusieurs disques empilés chez l'*Hypocopra amphisphærioides*, et réduit à un disque unique (qui parfois lui-même fait défaut) chez les *Rosellinia*, *Xylaria*, etc. (*fig.* 6).

b. L'anneau péri-oculaire est seul présent chez les Diatrypales du g. *Cainia* (où il est à la fois chitinoïde et amyloïde) et la Diaporthale *Caudospora taleola* (où il est seulement chitinoïde). Chez ces espèces, il est complexe, formé de plusieurs pièces empilées (*fig.* 7);

c. C'est au contraire l'anneau du pendentif qui seul existe chez la plupart des autres Diatrypales et Diaporthales, les Sordariales et les Nectriales, ainsi sans doute que chez les Hélotiales (*fig.* 8 et 9);

d. Enfin, chez les espèces à bouchon apical, telles que les Ostropales et les Clavicipitales, ce bouchon est constitué par un gros pendentif sans anneau différencié, et par le ménisque coiffant celui-ci (*fig.* 10).

(*) Séance du 16 décembre 1963.
(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4003.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Origine des espaces intercellulaires dans les méristèmes radiculaires de* Raphanus sativus *L.* (*Crucifères*). Note (*) de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans la racine de Radis, les espaces intercellulaires proviennent de la dégénérescence du contenu protoplasmique de certaines cellules du méristème ou de la zone qui se différencie. Quelques modalités de leur lyse sont étudiées à l'échelle des infrastructures.

Méats et lacunes forment un système d'espaces intercellulaires qui jouent un rôle important dans la vie de la plante, et dont l'extension varie selon certaines conditions extérieures [Burstrom (1)]. Les lacunes des racines sont des espaces aérifères allongés parallèlement à l'axe. Elles se distinguent des méats, bien plus réduits, localisés aux angles des cellules. En recherchant l'origine des lacunes corticales dans diverses racines (*Zizania*, *Sagittaria*, *Zea*), plusieurs auteurs [(2), (3), (4)] ont montré que dans la zone différenciée, ces lacunes contiennent fréquemment des débris cellulaires; elles proviennent de cellules préexistantes qui dégénèrent. Dans les méristèmes, où les membranes sont très fines, les méats se constituent très précocement [Martens (6)]. Ils se formeraient selon un processus schizogène. Dans la mesure où l'on peut en juger, compte tenu de la ténuité des membranes, ils dériveraient d'une fente intramembranaire de délamination, apparue dans la lamelle moyenne pectique, fente qui s'agrandirait par destruction d'une partie de cette substance.

Dans les germinations de Radis, obtenues sur papier filtre humide, les coupes histologiques de racines montrent les premières lacunes dans le méristème, à peu de distance de la pointe, entre des cellules de la région moyenne de l'écorce. Plus haut, des lacunes étroites et allongées séparent les files de cellules isodiamétriques corticales.

Les mêmes images se retrouvent dans les coupes ultrafines, étudiées au microscope électronique. Grâce au pouvoir séparateur élevé, on peut

EXPLICATION DES FIGURES.

Cellules méristématiques corticales de la racine de *Raphanus sativus*. Fixation, tétroxyde d'osmium (*fig.* 1 à 3, 5), permanganate de potassium (*fig.* 4); inclusion, araldite; contrastant : permanganate de potassium (*fig.* 1 à 3, 5).

Fig. 1. — Section triangulaire d'une lacune contenant des débris d'origine cytoplasmique; *ih*, inclusion huileuse; *v*, vésicules; *bd*, bordure sombre en continuité avec la région médiane des membranes pecto-cellulosiques.

Fig. 2. — Cellules aux extrémités effilées (*ca*), allongées entre des rangées de cellules méristématiques courtes; début d'altération du cytoplasme dans la cellule *du haut*. Dans la cellule *du bas*, la dégénérescence est plus accentuée. Remarquer le contraste entre les cellules méristématiques, au contenu dense, et les cellules allongées, avec d'importantes zones claires. Les cellules méristématiques possèdent des vacuoles (*va*) contenant des inclusions sphériques réductrices. *mb*, membrane inerte.

PLANCHE I.



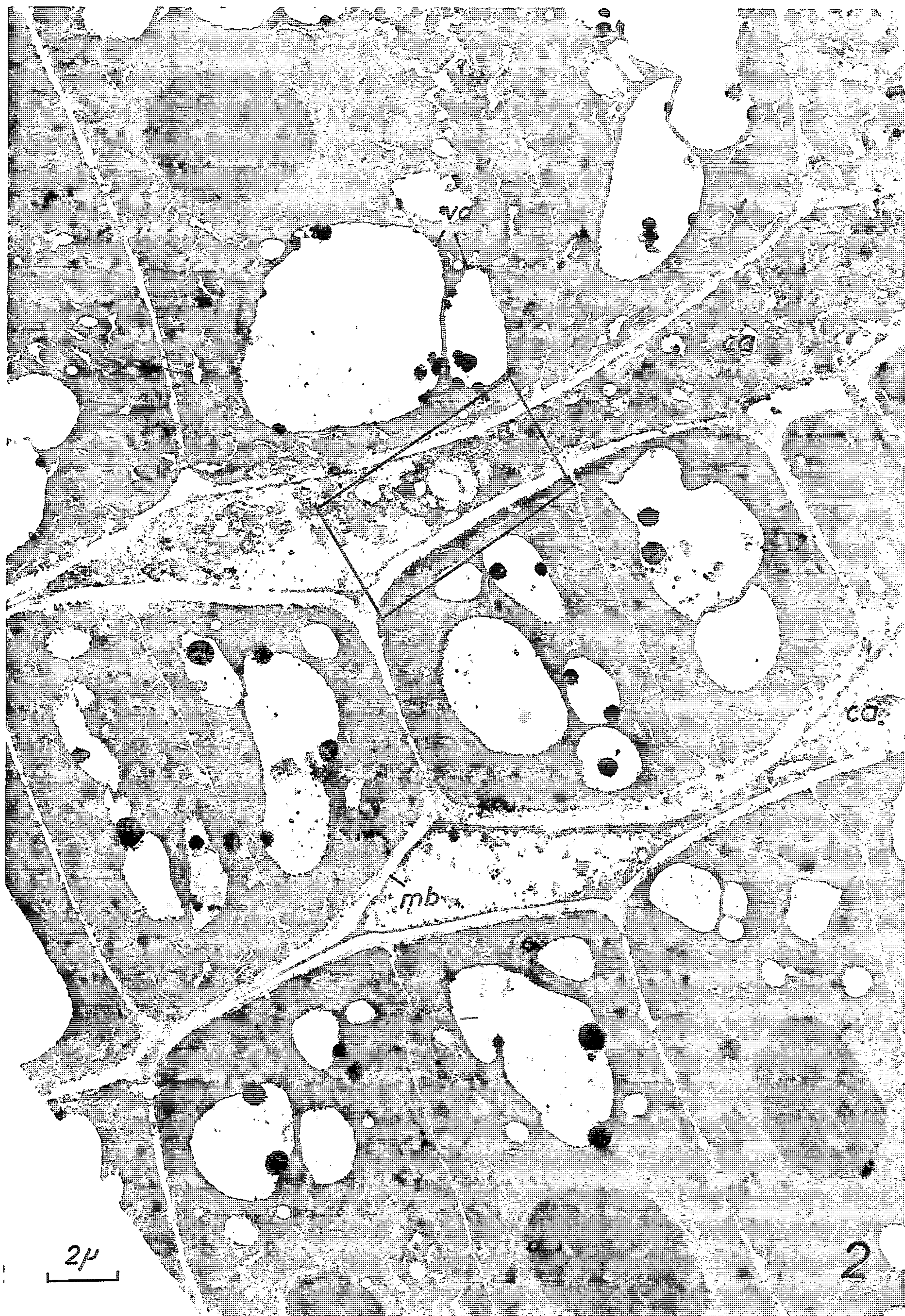
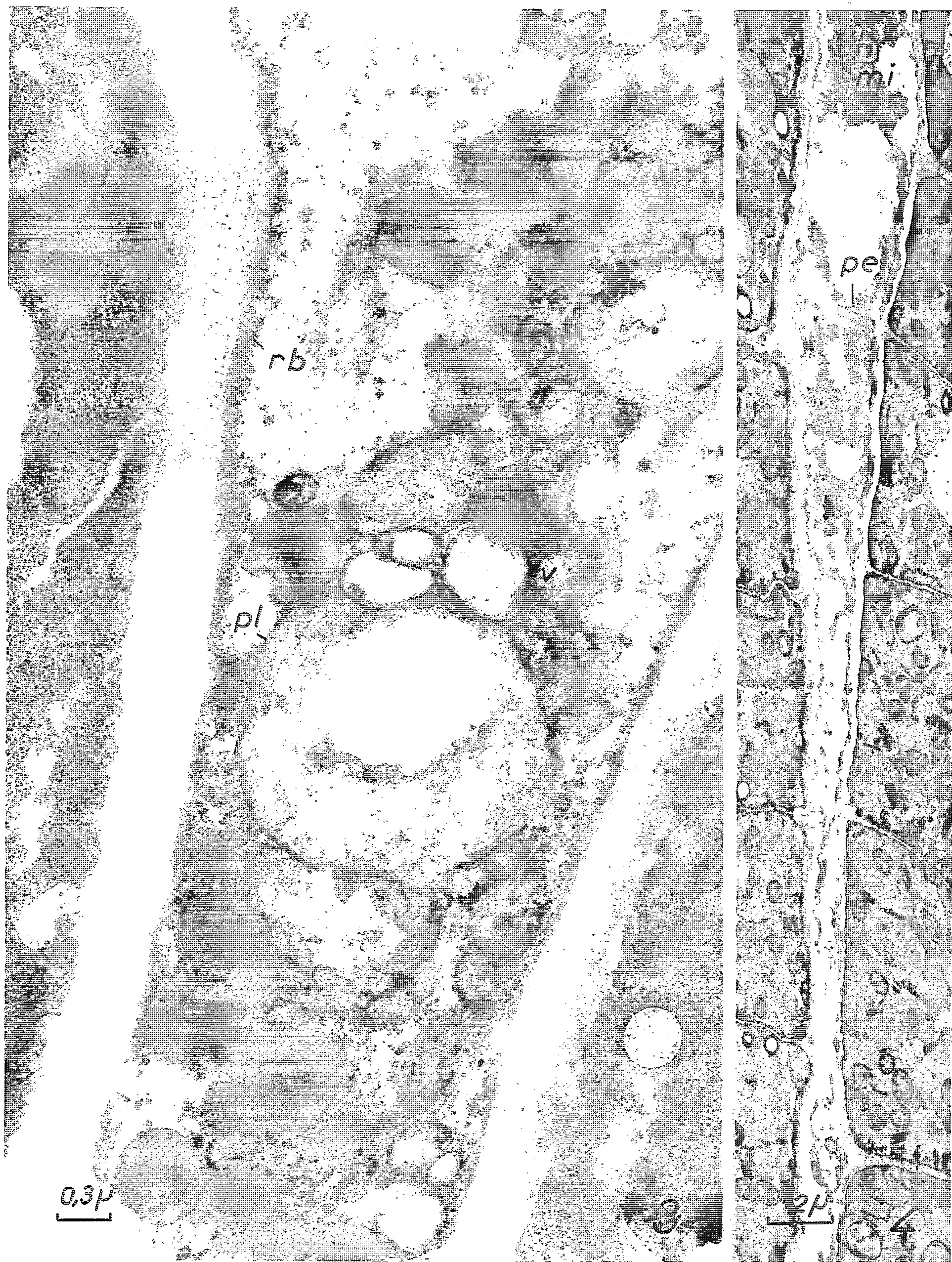

va
ca
ca
mb
2μ
2

PLANCHE III.



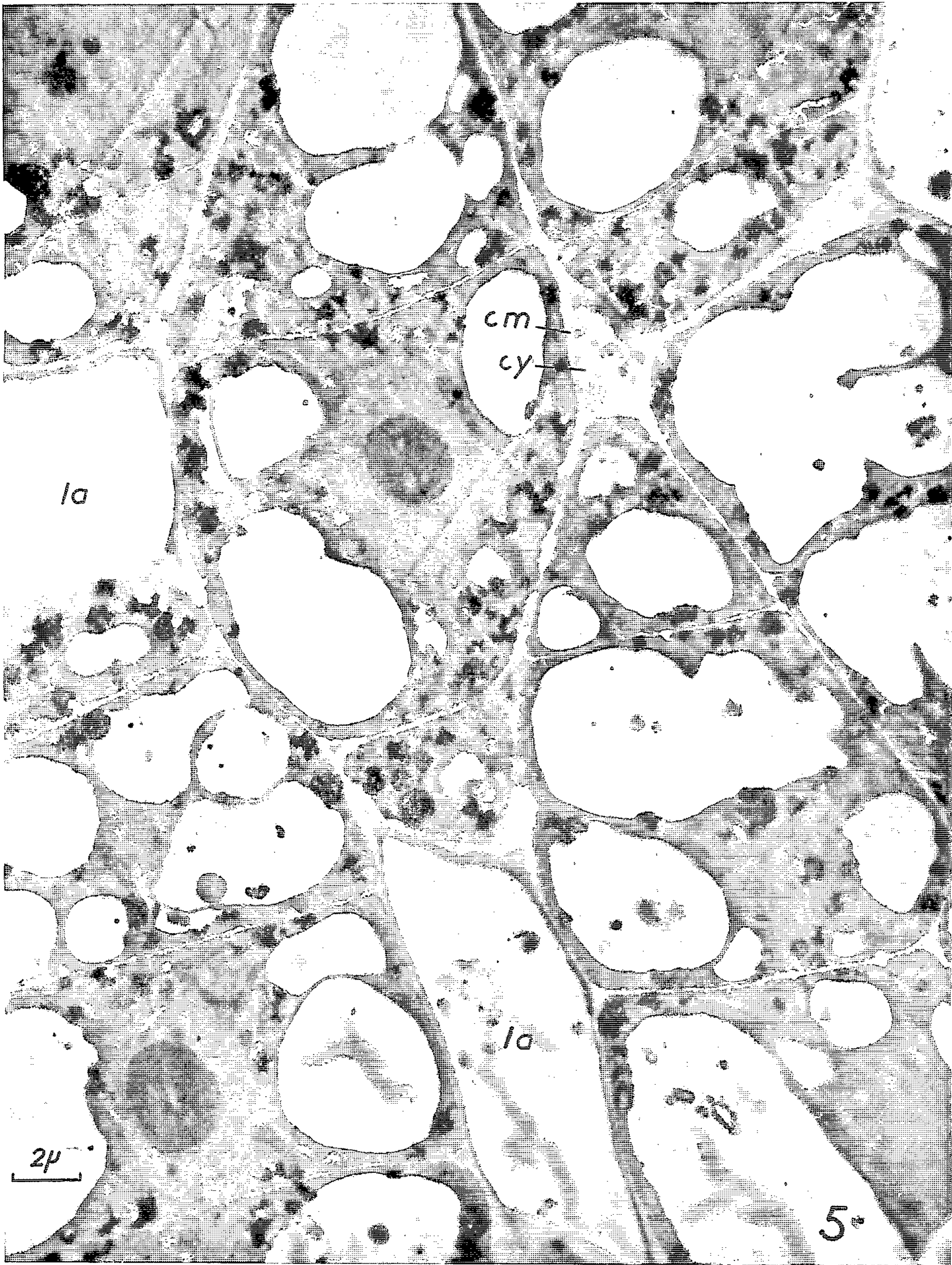

cm
cy
la
la
2µ
5

Fig. 3. — Plage cytoplasmique plus grossie (*voir* cadre de la figure 2). Les ribosomes (*rb*) sont moins abondants que dans les cellules voisines. Le plaste (*pl*) est encadré de multiples vésicules (*v*).

Fig. 4. — Section longitudinale d'un espace intercellulaire possédant encore des plages cytoplasmiques (*pe*) attachées aux parois. *Vers le haut*, un groupe de mitochondries (*mi*).

Fig. 5. — Coupe oblique montrant des lacunes (*la*) disposées entre des séries de cellules méristématiques. Une section latérale minuscule (*cm*) de cellule dont le cytoplasme (*cy*) est en voie d'altération, est enserrée entre quatre cellules corticales. En dégénérant, elle aurait engendré un espace intercellulaire.

observer des *débris d'origine cytoplasmique dans certaines lacunes.* Des globules lipidiques, des amas de vésicules, sont rattachés à la membrane (*fig.* 1). Une mince couche granuleuse, irrégulière, réductrice, tapisse les faces internes de la lacune, se prolongeant par une travée sombre, dans l'épaisseur de la membrane, sur l'emplacement de la lamelle moyenne. Les techniques employées (fixation osmique) ne donnent pas de renseignements suffisants sur la nature même des composants de la membrane pecto-cellulosique. Mais la présence d'inclusions cytoplasmiques dans des lacunes méristématiques pose le problème de leur origine.

Fréquemment, les files longitudinales de cellules de l'écorce sont séparées par des cellules allongées, rectangulaires ou terminées en pointe (*fig.* 2). Leur contenu paraît moins méristématique que celui des voisines. Dans le cytoplasme, se forment des plages claires, dépourvues des organites habituels. Les ribosomes régressent, et de multiples vésicules apparaissent (*fig.* 3). Ces faits sont l'indice d'une dégénérescence qui touche aussi les plastes, les mitochondries et la pellicule ectoplasmique. Dans la cellule étroite et longue, le cytoplasme n'est plus représenté ensuite que par une fine trame, percée de cavités, accrochée aux parois de place en place, et qui contient encore quelques inclusions telles que des mitochondries (*fig.* 4, *mi*).

Des espaces intercellulaires proviennent donc de cellules méristématiques qui s'allongent sans se diviser pendant que leur contenu dégénère et disparaît. Seule persiste la membrane inerte dont la forme est modifiée par le développement des tissus adjacents, mais dont l'épaisseur reste constante.

Fréquemment, de petites enclaves cytoplasmiques sont incluses entre les cellules (*fig.* 5). Leur aspect, leur situation, les altérations éventuelles de leur cytoplasme amènent à les considérer comme des sections de cellules destinées à produire des espaces intercellulaires.

Les coupes histologiques obtenues par les méthodes mitochondriales classiques (Regaud-hématoxyline) confirment la présence de plages cytoplasmiques dans des espaces intercellulaires. Certaines de leurs limites restent confuses; on ne peut guère interpréter leur origine que d'après la connaissance des infrastructures.

Ces processus jettent un jour nouveau sur le fonctionnement de l'extrémité de la jeune racine de Radis. La plupart des cellules corticales se divisent activement; elles synthétisent des substances vivantes comme l'indiquent les dimensions des nucléoles et l'abondance des ribosomes. Certaines de ces cellules, dont la position est précise, subissent une dégénérescence rapide. Leurs débris sont repris et assimilés par les tissus contigus. Sur leur emplacement se créent des *espaces intercellulaires dont l'origine est lysigène.*

Dans la région dont les cellules se différencient, le processus se poursuit en produisant des lacunes qui dérivent aussi de cellules dont le contenu protoplasmique se dégrade et disparaît. Ce mécanisme paraît donc général pour l'ensemble de la racine.

D'après nos observations, effectuées dans la zone méristématique elle-même, la mort des cellules d'où proviendront les lacunes précède l'étirement mécanique. Ce dernier est donc une conséquence et non une cause, contrairement à ce que plusieurs auteurs [(2), (3)] ont pensé à propos de la zone différenciée. C'est plutôt dans la biologie des racines, organes foncièrement aquatiques, que résident vraisemblablement les causes, d'ailleurs complexes, de la genèse de lacunes « aérifères » lysigènes.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) H. Burstrom, *Physiologia plantarum*, 12, 1959, p. 371-385.
(2) E. L. Stover, *Ohio J. Science*, 28, 1928, p. 43-49.
(3) C. F. Severin, *Bot. Gaz.*, 93, 1932, p. 93-99.
(4) D. C. Mc Pherson, *The New Phytologist*, 38, 1939, p. 190-202.
(5) P. Martens, *La Cellule*, 46, 1937, p. 356-388.

(*Laboratoires de Botanique de l'École Normale Supérieure et de Biologie végétale, VI.*)

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Développement de l'embryon chez l'*Argyrolobium Linnæanum *Walp.* (*Papilionacée-Génistée*). Note (*) de Mlle **Marie-José Goursat**, présentée par M. René Souèges.

L'*Argyrolobium Linnæanum* Walp. appartient à la famille embryogénique du *Trifolium minus* Rehl. Peut-être cette observation permettra-t-elle d'éclaircir le problème de l'embryogenèse des *Cytisus* auxquels certains auteurs rattachent cette espèce. Le volumineux suspenseur propre à toutes ces Génistées a rendu impossible jusqu'à ce jour l'étude des *Cytisus* typiques.

Chez la plupart des Génistées, mis à part le *Lupinus polyphyllus* Lindl. [1], le développement de l'embryon est homogène. Cependant le problème reste entier pour certains genres. Leurs suspenseurs très volumineux, rendent leur étude difficile. C'est le cas des *Cytisus* où le suspenseur atteint un développement tel qu'il a fait écrire à Léon Guignard [2] : « que cet organe atteint des proportions dont on ne connaît pas d'exemple ». Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de connaître, avec certitude, les étapes successives des segmentations dans la partie apicale du proembryon chez ce dernier genre [3]. Nous nous sommes adressée à un genre voisin, le genre *Argyrolobium.* En effet, si certains systématiciens, comme Taubert, *in* Engler et Prantl [4] et Baillon [5], l'éloignent des *Cytisus* dans leur classification des Génistées, chez Endlicher [6] et Walpers [7], il en serait, au contraire, comme le plus proche. Il ne semble pas d'ailleurs y avoir de différences morphologiques notables entre les deux groupes. En outre, les *Argyrolobium* ne sont représentés en Europe que par une seule espèce, l'*A. Linnæanum* Walp. seul représentant des *Chamæcytisus* [8]. Nous le retrouvons chez de Candolle sous le nom de *Cytisus argenteus* L. [9], cet auteur semblant réunir les deux genres. Cette dénomination de *Cytisus argenteus* se retrouve d'ailleurs chez certains systématiciens plus modernes [10]. Nous avons pu suivre chez cette espèce, les différents stades du développement de l'embryon.

Au proembryon bicellulaire (*fig.* 1), fait suite une forme tricellulaire où la cellule basale s'est cloisonnée verticalement, ce qui déterminera plus tard la forme globuleuse du suspenseur (*fig.* 2). Aussitôt après, il se produit un cloisonnement oblique de la cellule apicale *ca* (*fig.* 3) d'où résulte une tétrade globuleuse en B_1; à la division suivante, il se différencie une épiphyse très nette *e* (*fig.* 4). A ce moment, se produit une accélération marquée de la division des cellules issues de *cb* par rapport à celles issues de *ca* (*fig.* 5, 6 et 7). Une des cellules sous-épiphysaires subit une division, soit verticale, soit horizontale, et, dans le même temps, se produit en *cb* un nombre important mais variable de segmentations qui concourent à la formation d'un suspenseur globuleux de grande taille. Dès cet âge, la limite entre l'embryon proprement dit et le suspenseur

devient peu distincte, mais on peut affirmer cependant que tout le corps embryonnaire provient de la cellule apicale (*fig.* 8). Il se produit des divisions dans l'assise sous-épiphysaire qui va engendrer la partie cotylée *sensu stricto*, la partie hypocotylée et l'extrémité radiculaire. La limite entre ces étages manque de précision, étant donnée l'obliquité constante des premières parois qui constituent cette assise (*fig.* 10, 11 et 12). A cet instant, le globule embryonnaire est enfoncé dans la masse du suspenseur, et leurs cellules prennent peu à peu une apparence semblable.

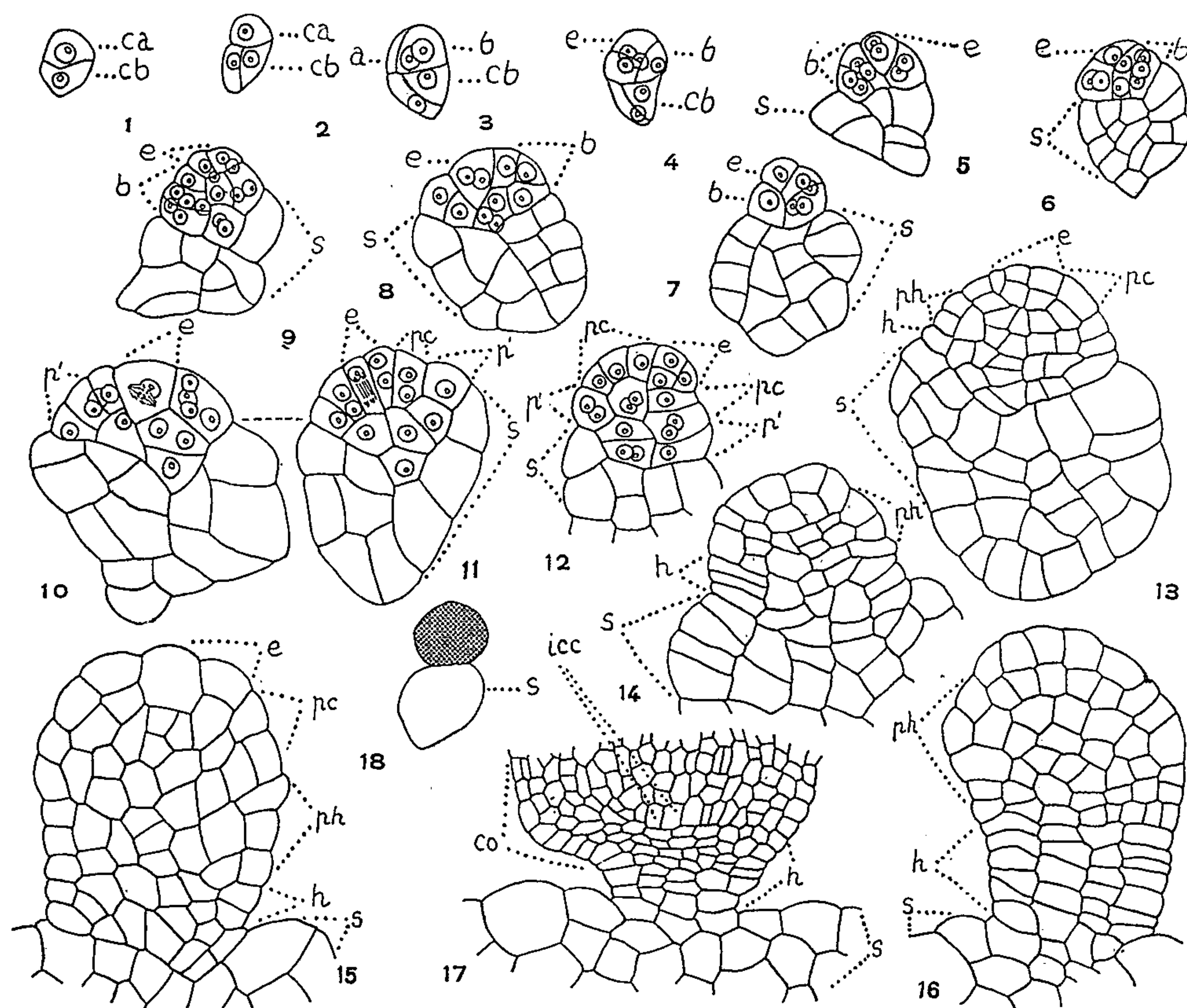


Fig. 1 à 18.

Argyrolobium Linnæanum Walp. — Fig. 1 à 18 : *ca*, cellule apicale; *cb*, cellule basale; *a* et *b*, cellules issues de *ca*; *e*, épiphyse; *pc*, partie cotylée proprement dite; *p'*, assise qui engendre la partie hypocotylée *ph* et le massif hypophysaire *h*; *icc*, initiales du cylindre central; *co*, primordium de la coiffe; *s*, suspenseur. En 10 et 11, deux coupes voisines d'un même embryon. En 18, schéma de l'embryon représenté en 17. (G × 340 pourles figures de 1 à 16; G × 195 pour la figure 17; G × 40 pour la figure 18.)

Puis, en raison de la croissance des différents étages qui se constituent, l'embryon fait saillie au-dessus du suspenseur (*fig.* 13). A ce moment, on observe nettement la disposition des diverses assises. L'assise hypophysaire *h* présente bientôt des couches de cellules aplaties en files verticales (*fig.* 14) qui deviennent encore plus nettes aux stades suivants (*fig.* 16), dans la partie qui réunit l'embryon au suspenseur *sensu stricto*. L'embryon proprement dit surmonte alors un suspenseur globuleux

de grande taille. Il semble, dès la figure 15, que le suspenseur ne soit plus capable d'accroissement, alors que l'embryon évolue normalement. Nous avons donc là un développement identique à celui de la plupart des Génistées, avec une tétrade globuleuse en B_1. Malgré un passage délicat, mais très court, où les limites entre embryon proprement dit et suspenseur apparaissent assez imprécises, nous retrouvons bientôt la même disposition que celle qui a été rencontrée chez les Génistées, dont l'observation était déjà délicate dans les stades suivant immédiatement la formation de l'épiphyse.

On peut se demander si, grâce aux observations effectuées sur cette Génistée très proche des *Cytisus*, il ne serait pas possible de résoudre le problème dont ceux-ci font l'objet. En effet, les premiers stades du développement ont déjà été observés et semblent tout à fait comparables. L. Guignard, en 1881, a donné des figures tout à fait superposables à celles qu'a fournies l'*Argyrolobium*. Seulement, dans le cas du *Cytisus*, le suspenseur prend un développement encore plus considérable et les cellules du corps embryonnaire doivent, pendant quelque temps, se confondre morphologiquement avec celles du suspenseur. Il en résulte un passage difficile à interpréter. L'*Argyrolobium*, avec un suspenseur moins développé nous permet de franchir le stade pendant lequel les cellules de l'embryon proprement dit, en nombre très réduit, semblent se perdre dans la masse du suspenseur.

Cette étude nous permet d'affirmer que les cellules issues de la cellule basale *cb* ne contribuent en aucune façon à l'édification de l'embryon. En plaçant l'*Argyrolobium Linnæanum* Walp. dans le deuxième groupe du VIe mégarchétype de la classification embryogénique de R. Souèges [(11), (12)], on peut espérer qu'il sera bientôt possible d'y ranger les *Cytisus*.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1410.

(2) L. Guignard, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6, n° 12, 1881, p. 78.

(3) G. Moggi, *Nuovo giorn. bot. ital.*, nouv. série, 1950, p. 186.

(4) P. Taubert, *in* A. Engler et K. Prantl, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, Leipzig, 3, n° 3, 1894, p. 232.

(5) Baillon, *Histoire des plantes*, Paris, II, 1870, p. 333.

(6) S. Endlicher, *Genera plantarum secundum ordines naturales disposita*, Vienne, 1836-1840, p. 1266.

(7) Walpers, *Ann. Botanices systematicæ*, Leipzig, 4, 1887, p. 470.

(8) G. Bentham et J. D. Hooker, *Genera plantarum*, Londres, 1, 1862-1867, p. 480.

(9) de Candolle, *Prodromus regni vegetabilis*, Paris, II, 1825, p. 156.

(10) H. Coste, *Flore descriptive et illustrée de la France*, Paris, I, 1901, p. 304.

(11) R. Souèges, *La Cinématique de la vie*, Flammarion, s. d., Paris, p. 63.

(12) R. Souèges, *Embryologie et classification*, 3e fasc., partie spéciale, 1re *période du système*, Hermann, Paris, 1948, p. 20.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude morphologique de la Parisette* (Paris quadrifolia *L.*) : *développement du rhizome et structure histologique du point végétatif.* Note (*) de M. **Philippe Levacher**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le rhizome a un développement monopodique. Tous les ans, dans le bourgeon terminal se forment, en général, trois écailles avec leur bourgeon axillaire. Chaque bourgeon commence à construire un rameau feuillé florifère, mais un seul achèvera sa croissance et s'épanouira au-dehors, un an et demi après son initiation. La structure du point végétatif, avec anneau initial, est de type classique.

Développement du rhizome (*fig.* 1 à 5). — Les rhizomes à *développement monopodique*, c'est-à-dire dont l'allongement est assuré par la croissance indéfinie du bourgeon terminal, semblent rares chez les Monocotylédones. Tel est pourtant le cas du *Paris quadrifolia.* Sa tige souterraine (*fig.* 1), brune, couchée horizontalement dans le sol, assez rarement ramifiée, est constituée par une suite d'articles (entre-nœuds), limités par les nœuds, où s'inséraient les écailles du rhizome. A certains nœuds (ta) (en règle générale tous les trois entre-nœuds, mais ce nombre varie de 2 à 5), on voit une large cicatrice : c'est la marque laissée par les rameaux axillaires aériens des années précédentes. Un seul rameau s'épanouit chaque année : deux cicatrices successives délimitent donc l'accroissement annuel du rhizome.

Si l'on considère les rhizomes en *mars-avril* (*fig.* 1), au moment où l'activité reprend, on remarque que leur extrémité antérieure est redressée, et, à travers la déchirure d'une écaille (E) quelque peu jaunie et flétrie, le rameau aérien (TA) de l'année, qui est axillé par cette écaille, est visible : il va bientôt émerger du sol, portant les quatre feuilles (ce nombre peut varier de 3 à 6) souvent surmontées d'une fleur, qui donnent à la plante sa physionomie si particulière. Une fois ôtée l'écaille E (*fig.* 2), on découvre la base de la tige aérienne, où sont insérées deux préfeuilles adossées (pf) (ou une préfeuille bifide); l'axe principal (ap) qui prolongera le rhizome est encore très court (quelques millimètres); il porte le bourgeon terminal.

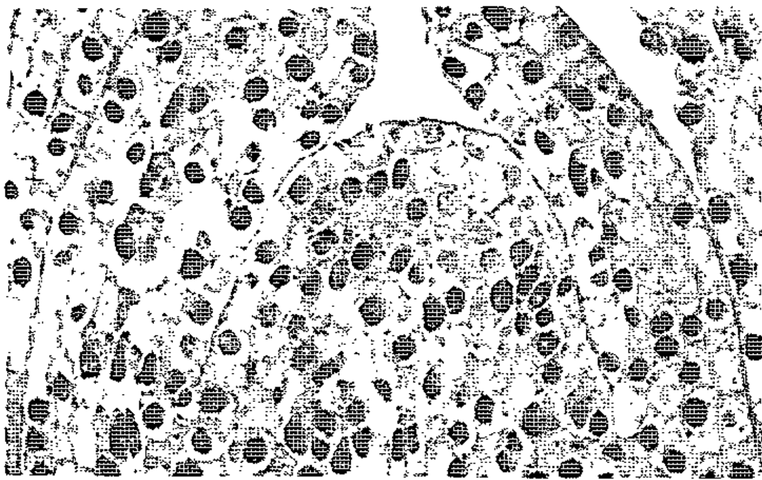
Explication des figures 6 a 9 (G×93).

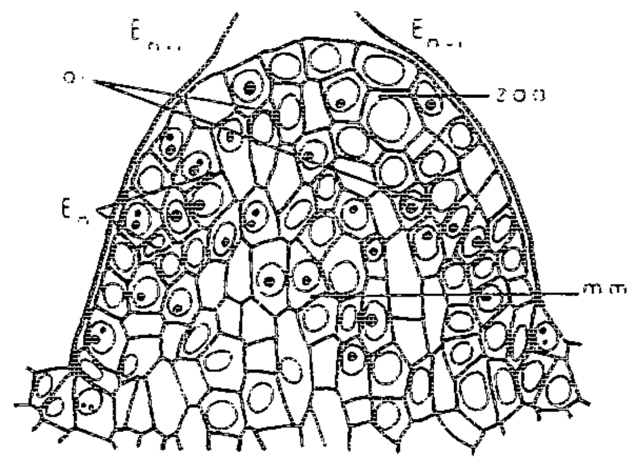
Photographies, avec dessin ou schéma, de coupes longitudinales faites dans le bourgeon terminal du rhizome, montrant l'évolution du point végétatif durant un plastochrone (entre l'initiation de l'écaille E_n et l'initiation de l'écaille E_{n+1}). Explications dans le texte.

ai, anneau initial; ba_n, bourgeon axillaire de E_n; E_{n-1}, E_n et E_{n+1}, trois écailles formées successivement; mm, méristème médullaire; zaa, zone apicale axiale; zc, zone en coquille.

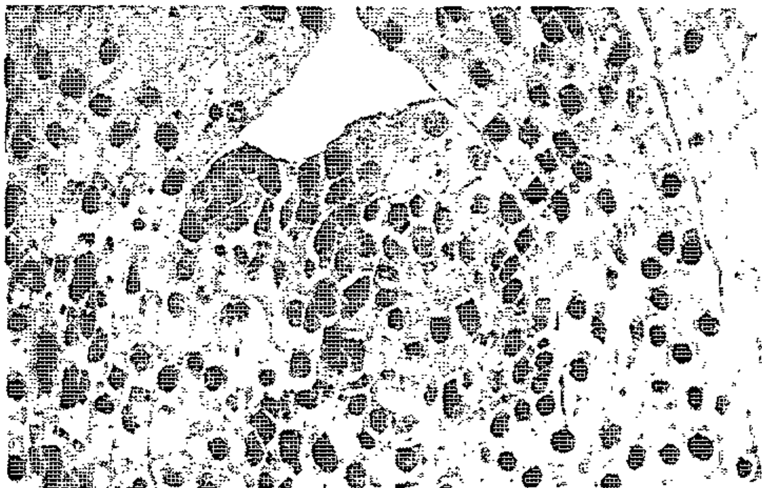
Fig. 6, 7 et 9. — Alcool-formol-acide acétique, vert de méthyle-pyronine.

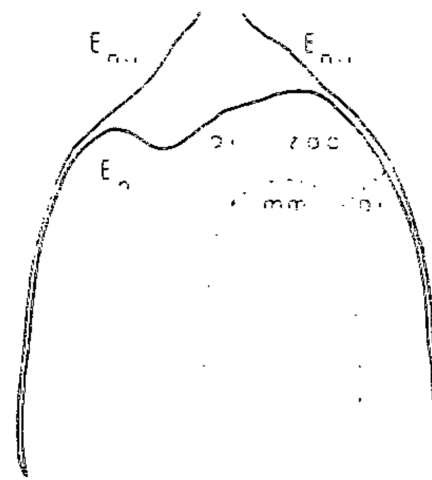
Fig. 8. — Helly, Feulgen et Mac-Manus.



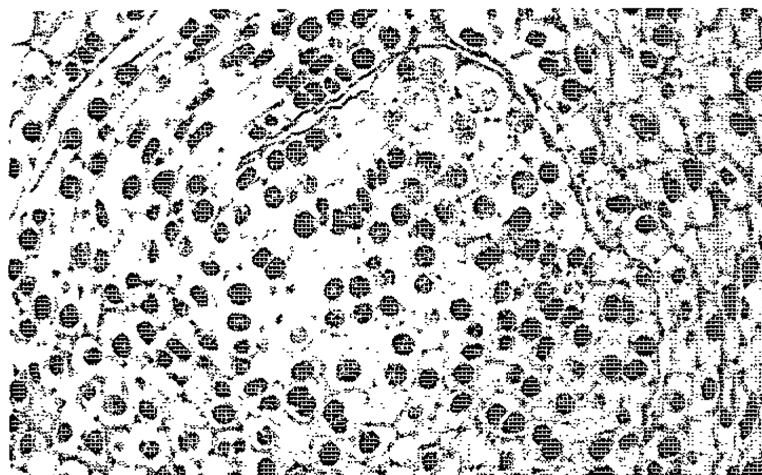


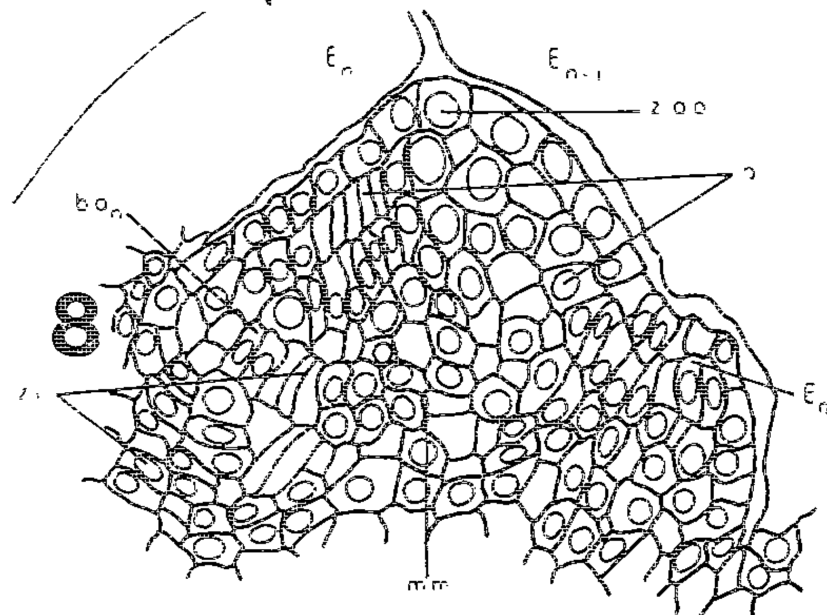
6



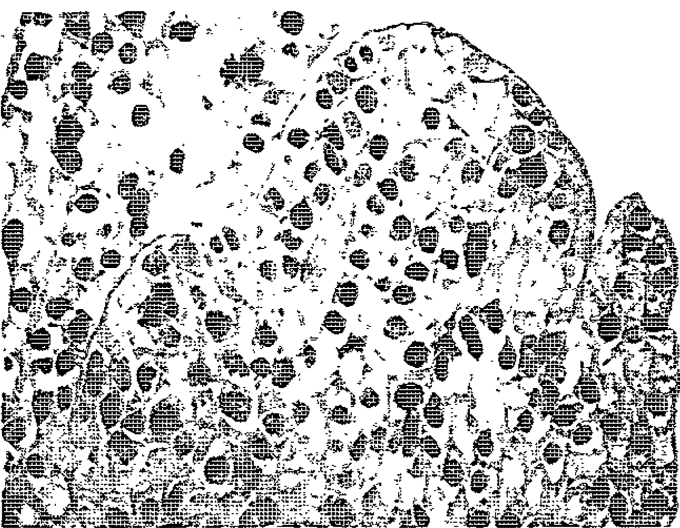


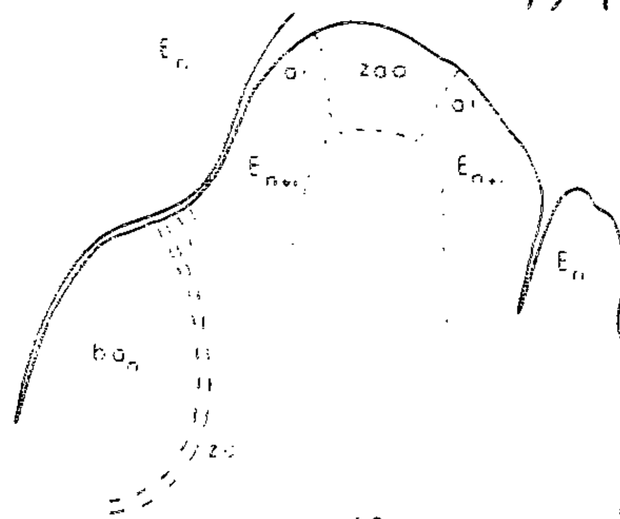
7



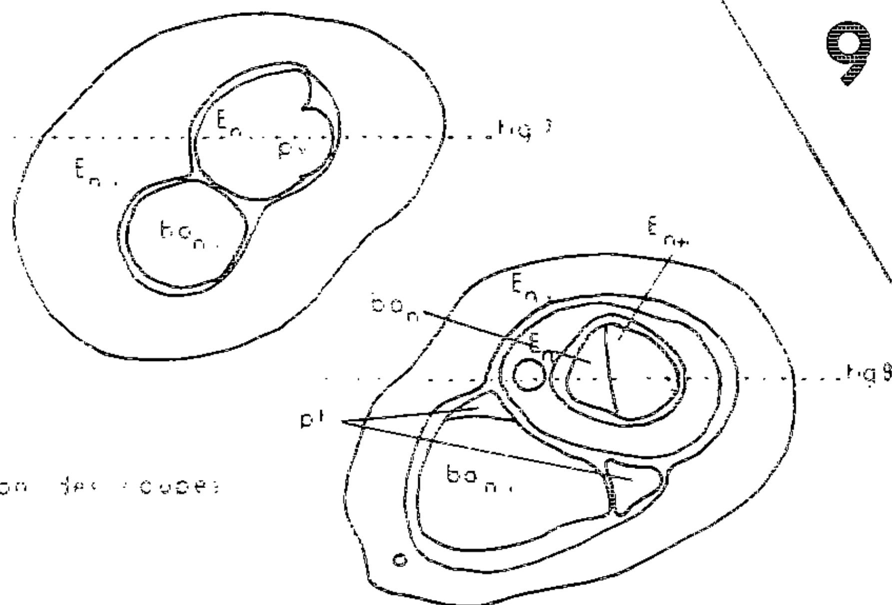


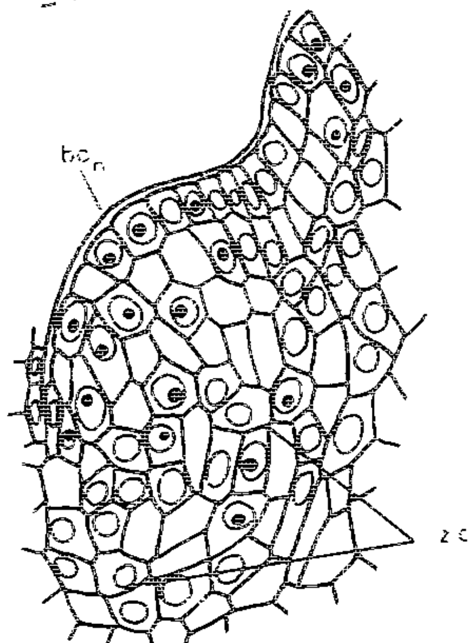
8





9





La première écaille E_1 de celui-ci (*fig.* 2 et 3), blanche, conique, est complètement refermée sur elle-même, sauf en une très étroite fente sub-apicale. Son bourgeon axillaire (*fig.* 3, ba_1) a constitué une ébauche de tige aérienne : un verticille de quatre petites feuilles (F), insérées au-dessus de deux longues préfeuilles (pf), entoure une très petite fleur plus ou moins nécrosée. Le bourgeon axillaire (*fig.* 4, ba_2) de la deuxième écaille E_2, également close, est moins avancé dans son développement : les quatre feuilles ne sont que des primordiums qui entourent un apex floral (af). La troisième et dernière écaille E_3 (*fig.* 4 et 5), à l'état d'ébauche, laisse voir le point végétatif (pv) qu'elle entoure; celui-ci, très bombé, est déformé par une protubérance qui, située à l'aisselle de l'écaille, marque le début de son bourgeon (ba_3).

Si l'on considère maintenant les rhizomes en *septembre-octobre* de la même année (*fig.* 1), on constate que l'axe s'est agrandi de trois longs entre-nœuds (en). Les écailles E_1 et E_2 se sont flétries et déchirées, et l'on retrouve, à leur niveau, l'ébauche de leur rameau axillaire, qui s'est desséchée sans se développer. L'écaille E_3, grande, blanche et fermée, est recourbée vers le haut. Elle recouvre : 1° la future tige aérienne, issue du bourgeon de E_3. Complètement constituée, mesurant jusqu'à 3 cm, elle n'a plus qu'à grandir pour s'épanouir; 2° le bourgeon terminal du rhizome qui est presque identique, dans son aspect et sa structure, à celui de mars-avril décrit précédemment (*fig.* 2 à 5). Tout est donc déjà prêt pour le printemps suivant, et peu de modifications seront apportées à cet état, pendant la période de repos hivernal.

Le point végétatif forme donc chaque année trois nouvelles écailles, chacune avec son bourgeon axillaire; le bourgeon de chacune des deux premières écailles commence à ébaucher un rameau aérien, qui avortera. Le bourgeon de la troisième écaille, qui est encore extrêmement petit, continuera sa croissance après une première période de repos hivernal, et lui seul achèvera son développement complet en rameau aérien. Ce rameau restera enfermé dans la troisième écaille et s'épanouira après une nouvelle période de repos hivernal, soit donc environ 18 *mois après son initiation.*

Histologie du point végétatif (*fig.* 6 à 9). — Le point végétatif terminal reste constamment souterrain. Sa croissance, toujours végétative, est indéfinie, et il forme, chaque année, seulement trois écailles avec leur bourgeon axillaire. Malgré ces caractères assez particuliers, il présente une structure et un fonctionnement de type classique.

Les cellules de la *zone apicale axiale* (zaa) sont larges et possèdent de gros noyaux peu colorés (*fig.* 8). Elles contrastent fortement, sur les coupes longitudinales, avec les cellules de l'*anneau initial* (ai), plus petites et à contenu très dense. Au centre, des cellules disposées assez régulièrement en files verticales constituent le *méristème médullaire* (mm). L'initiation d'une écaille (*fig.* 6) se fait par des divisons périclines dans l'assise sous-

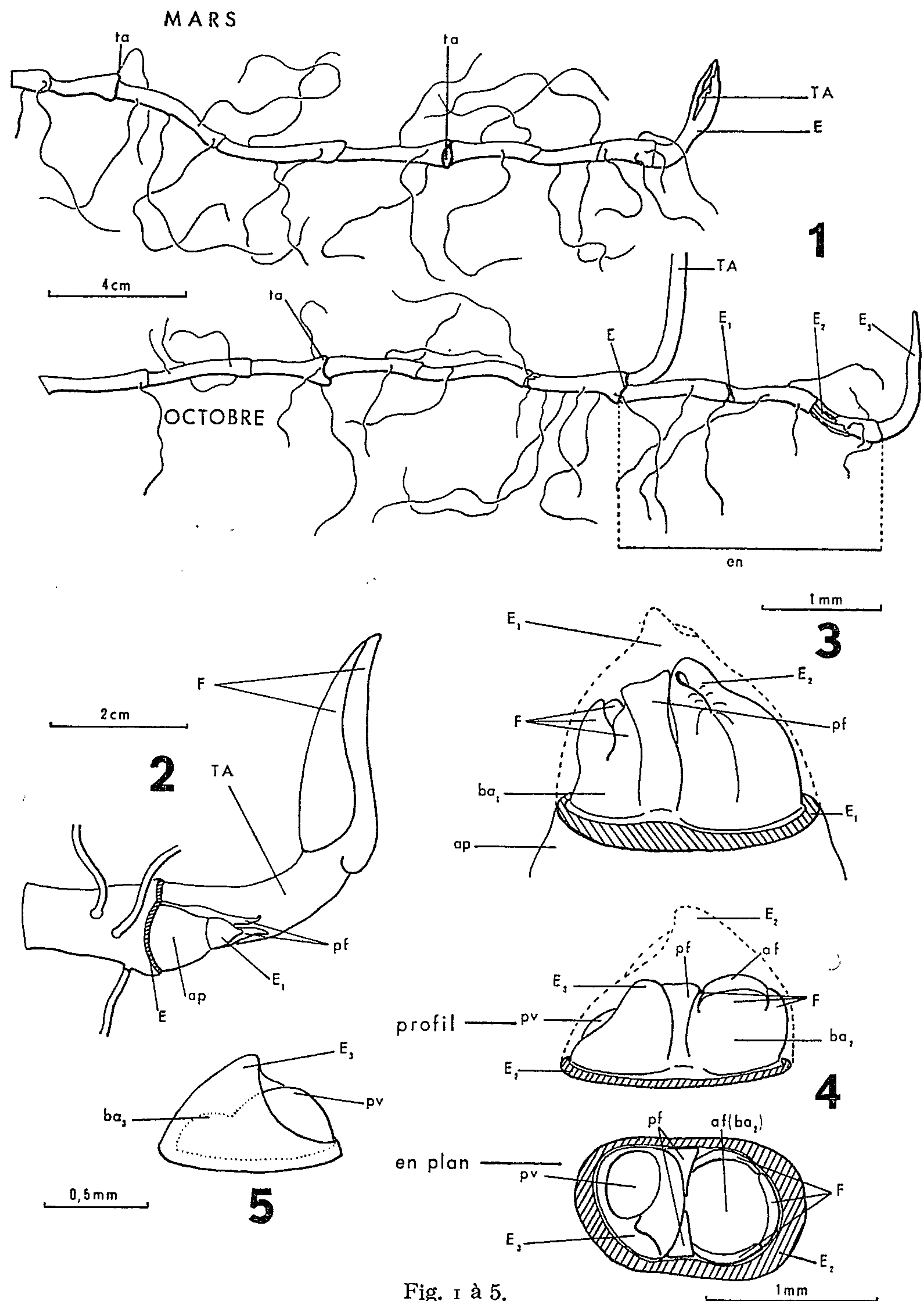


Fig. 1 à 5.

Fig. 1. — Rhizomes en mars et en octobre.
ta, nœud où s'insérait une tige aérienne d'une année précédente; TA, tige aérienne de l'année, axillée par l'écaille E. L'accroissement en du rhizome, en octobre, est dû à l'apparition de trois nouveaux entre-nœuds, limités respectivement par les écailles E_1, E_2, et E_3.

Fig. 2 à 5. — Phases successives dans la dissection du bourgeon terminal du rhizome, en mars. Explications dans le texte.
af, apex floral; ap, axe principal du rhizome; ba_1, ba_2, ba_3 bourgeons axillaires, des écailles E_1, E_2, E_3; F, feuille; pf, préfeuille; pv, point végétatif.

épidermique (E_n). Le primordium surgit sur un flanc de l'apex (*fig.* 7). Il continue de s'étendre de part et d'autre, et, entamant tout l'anneau initial, finit par entourer complètement le point végétatif; ainsi se construit une écaille engainante.

Lorsque l'écaille n'est encore qu'une jeune ébauche, à son aisselle apparaissent des divisions périclines sous-épidermiques, initiatrices du bourgeon axillaire; celui-ci (*fig.* 8 et 9, ba_n), très tôt, est nettement délimité par une *zone en coquille* (zc). Pendant ce temps, des divisions anticlines ont restauré l'anneau initial (*fig.* 8, ai), permettant l'initiation d'une nouvelle écaille (*fig.* 9, E_{n+1}). C'est le début d'un nouveau plastrochrone.

On insistera, *en conclusion*, sur les deux caractères les plus singuliers du rhizome monopodique de la Parisette :

1° Si l'activité morphogène du point végétatif est très faible, puisqu'en six mois il construit seulement trois écailles avec leur bourgeon axillaire, elle semble en quelque sorte compensée par l'activité propre de ces bourgeons dont chacun élabore deux préfeuilles, quatre feuilles et le début au moins d'une fleur.

2° Sur les trois tiges axillaires ainsi ébauchées, une seule, privilégiée, achèvera complètement sa croissance et s'épanouira au-dehors un an et demi après son initiation, constituant la seule partie aérienne de la plante.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

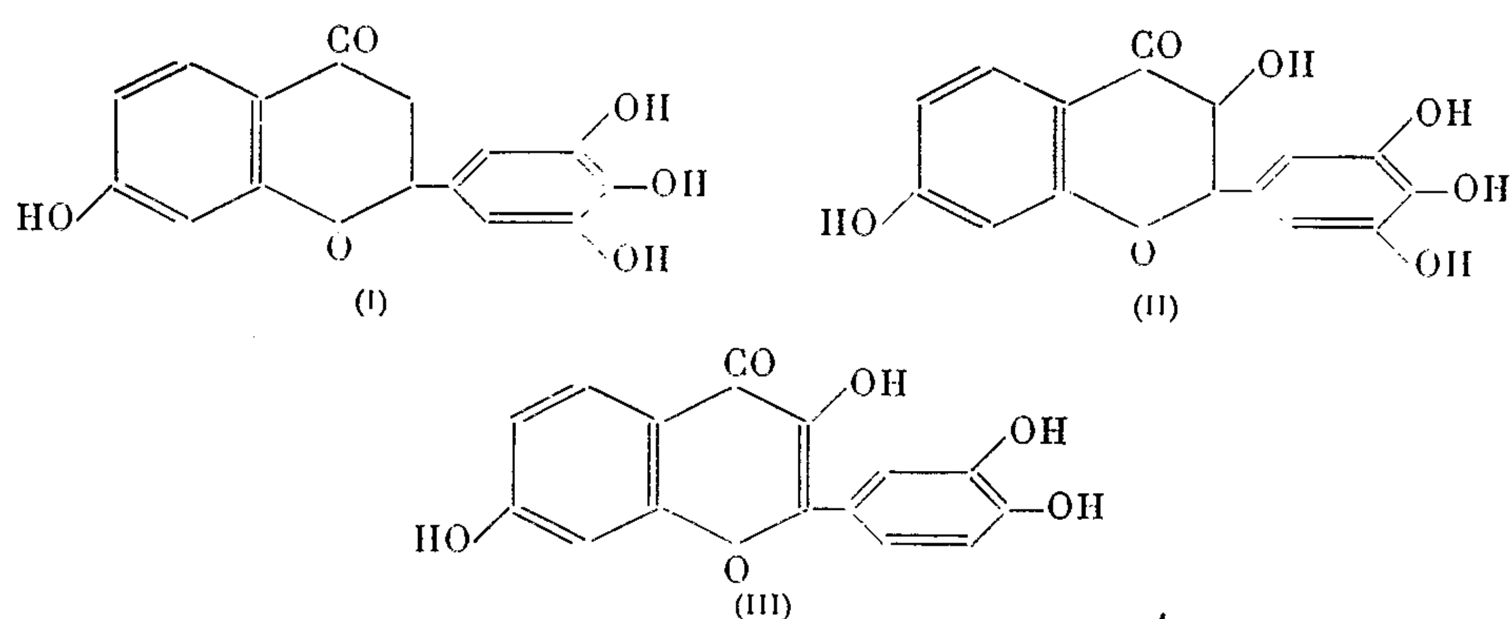
(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Incorporation de l'acide trans-cinnamique*-$[^{14}C]$-3 *dans les composés flavoniques de* Robinia pseudoacacia. Note (*) de MM. **Albert Ville** et **Henri Pachéco**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les branches de *Robinia pseudo acacia* paraissent capables d'incorporer l'acide trans-cinnamique-$[^{14}C]$-3 dans la robtine (I) et la dihydrorobinétine (II).

Le schéma biogénétique des composés flavoniques n'est pas encore établi avec certitude; on est encore souvent réduit à des hypothèses [(1) à (6)]. Plusieurs travaux avaient déjà montré que l'acide trans-cinnamique marqué peut être incorporé par différentes plantes dans des composés flavoniques : flavonols, catéchine, isoflavones [(7) à (10)].

D'après les résultats de nos expériences, *Robinia pseudoacacia* semble pouvoir utiliser l'acide trans-cinnamique-$[^{14}C]$-3 pour édifier la robtine (I), la dihydrorobinétine (II) et peut-être la fisétine (III) et un leucodérivé non encore identifié. C'est la première fois, à notre connaissance, que sont apportés des arguments expérimentaux en faveur de l'incorporation de l'acide cinnamique dans un flavanonol, et de plus, dans une flavanone et un flavanonol dérivant de la résorcine.



16 mg de cinnamate de potassium (11), d'activité spécifique 250 μc/mM, préparé selon la technique mise au point par l'un de nous (12), sont dissous dans 10 ml d'eau distillée et administrés à un jeune plant de *Robinia pseudoacacia* (h = 1 m), suivant la technique de Mentzer (13). L'expérience a été effectuée en mai 1963. Huit jours après le début de l'introduction du produit marqué, le plant a été sacrifié et les feuilles séparées des rameaux. Ceux-ci ont été coupés en menus fragments qui ont été épuisés par l'éthanol, d'abord à froid (1 × 100 ml), ensuite à chaud (2 × 100 ml). Les solutions alcooliques évaporées sous vide, ont donné 75 mg de résidu sec (radioactivité : 5 700 cp/mn/mg^{-1}) (14).

Cet extrait, déposé sous forme d'un trait sur des bandes de papier Whatmann n° 4 larges de 40 cm, a été soumis à la chromatographie descendante, en une dimension (solvant : AcOH à 2 %) ([6]). Quatre zones radioactives ont été repérées.

	Zones.			
	I.	II.	III.	IV.
R_f	0	0,22	0,48	0,65

Les produits de la zone I ont été élués avec l'éthanol et chromatographiés de nouveau avec le système de solvant; *n*-butanol saturé d'eau. Parmi les différentes taches, l'une a le même R_f (0,65) que la fisétine ([15]) témoin (III) et la même fluorescence jaune; cette tache a une radioactivité de 87 cp/mn, alors qu'une autre tache, de R_f 0,30, correspondant à la robinétine, ne paraît pas radioactive.

Le produit de la zone II a le même R_f que la robtine témoin (I) et les mêmes réactions colorées. Il a été élué avec de l'éthanol chaud; le solvant évaporé sous vide a donné 5 mg de résidu sec radioactif qui ont été dissous, avec 7,2 mg de robtine pure, inerte, dans 2 ml d'eau. Au bout de 2 jours, nous avons recueilli 3 mg de cristaux (radioactivité : 234 ± 12 cp/mn/mg^{-1}; activité spécifique : 26 mμc/mM). La radioactivité du produit contenu dans la solution était 204 ± 25 cp/mn/mg^{-1}. La robtine marquée, soumise à la chromatographie sur papier, a montré un seul spot radioactif.

L'élution de la zone III nous a donné 0,75 mg de dihydrorobinétine marquée que nous avons diluée avec 36,75 mg de produit pur, inerte. Une première cristallisation dans 5 ml d'eau a donné 27 mg de produit (radioactivité : 66 ± 6 cp/mn/mg^{-1}). Une deuxième cristallisation dans 2,5 ml d'eau a donné 5,5 mg de produit (radioactivité : 55 ± 8 cp/mn/mg^{-1}; activité spécifique : 18 mμc/mM).

La zone IV contient un leucodérivé, apparemment marqué, dont l'étude est en cours. Nous essayons d'isoler la fisétine radioactive et de localiser, par dégradation, dans les différents composés flavoniques, l'isotope ^{14}C qui se trouve, selon toute vraisemblance, en position 2.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) C. Mentzer, *Conférence au Centre de Perfectionnement technique*, n° 2907, 1952, p. 14.
([2]) H. Pacheco, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 972.
([3]) Ph. Comte, *Thèse Docteur*, Université de Lyon, décembre 1958.
([4]) H. Grisebach, *IV° Internationaler Kongress für Biochimie*, Wien, 1-6 septembre 1958.
([5]) H. Grisebach, *Planta Medica*, 1962, p. 385.
([6]) D. G. Roux et E. Paulus, *Biochem. J.*, 82, 1962, p. 329.
([7]) E. W. Underhill, J. E. Watkin et A. C. Neish, *Can. J. Biochem. and Physiol.*, 35, 1957, p. 219.
([8]) Ph. Comte, A. Ville, G. Zwingelstein, J. Favre-Bonvin et Ch. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1117.
([9]) Ph. Comte, A. Ville, G. Zwingelstein, J. Fabre-Bonvin et Ch. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1079.

(10) H. Grisebach et G. Brandner, *Biochim. Biophys. Acta*, 60, 1962, p. 51.
(11) Produit synthétisé avec la collaboration de J. Pla.
(12) A. Ville, Ph. Comte, G. Zwingelstein et J. Favre-Bonvin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1352 et 1355.
(13) C. Mentzer, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2354.
(14) cp/mn/mg^{-1} : coups par minute et par milligramme (radioactivité mesurée avec un compteur Geiger sans fenêtre S. A. I. P.).
(15) Produit extrait par Mlle Chadenson.

(Service de Chimie biologique,
Institut National des Sciences appliquées, Villeurbanne, Rhône.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de quelques fractions phosphorées au cours de la croissance* in vitro *de colonies tissulaires normales et tumorales de Scorsonère.* Note (*) de M. **Roland Douce**, présentée par M. Roger Heim.

Le phosphore lipidique et la fraction esters phosphoriques présentent, au cours du temps, une évolution parallèle à celle du phosphore nucléique total dans une souche normale et deux souches tumorales de tissus de Scorsonère. D'autre part, l'orthophosphate libre constitue dans tous les cas et quel que soit l'état des colonies, une fraction importante (30 à 50 %) du phosphore total. Enfin, les teneurs en formes phosphorées organiques de la souche anergiée sont très supérieures à celles des deux autres tissus.

La comparaison des teneurs en phosphore des tissus tumoraux avec celles des tissus normaux correspondants a suscité de nombreux travaux, surtout au cours des 15 dernières années [(1) à (8)], et les auteurs se sont généralement accordés à reconnaître que le matériel pathologique renfermait des quantités de cet élément très supérieures à celles des tissus sains.

Or, ces travaux ne permettent pas en fait d'établir une relation certaine entre nature des tissus et teneur en phosphore. En effet, la plupart des études ont mis en parallèle des fragments de tiges saines et des tumeurs induites sur plantes entières par l'*Agrobacterium tumefaciens* et les conclusions basées sur des tissus de physiologie aussi différente sont sujettes à caution.

Il importait donc de réexaminer ce problème avec des conditions expérimentales rigoureuses. Nous l'avons fait sur des cultures de tissus, en suivant les recommandations de Lance (9). De plus, nous ne nous sommes pas borné à suivre uniquement le phosphore total, mais avons en outre analysé le comportement de différentes fractions phosphorées. Enfin, pour donner éventuellement plus de généralité à nos observations, nous avons examiné simultanément deux catégories de tissus tumoraux d'origines différentes.

Nos recherches ont été conduites sur les trois souches de Scorsonère (normale, crown-gall et anergiée) dans les conditions expérimentales décrites dans une Note précédente (10). Rappelons brièvement que les lots de cultures prélevés périodiquement étaient lyophilisés, puis broyés finement. Un épuisement par l'acide trichloracétique 0,6 N permettait de recueillir l'orthophosphate libre et les esters phosphorés. Les phosphatides étaient alors extraits par un mélange éthanol-éther éthylique (3:1) bouillant. Les acides nucléiques étaient finalement obtenus à partir du résidu, préalablement desséché, par la méthode de Schneider (11). Le phosphore des différents extraits était ensuite dosé colorimétriquement après minéralisation sulfurique, sauf pour la détermination de l'orthophosphate, par la méthode de Fiske et Subbarrow (12).

TABLEAU I.

Évolution des teneurs (µg/g de substance sèche) *en diverses fractions phosphorées des souches normales et tumorales* (*souche de crown-gall et souche anergiée*) *de Scorsonère au cours de leur culture* in vitro.

A. — *Souche normale.*

	Temps en jours.										
	0.	4.	7.	13.	21.	28.	35.	48.	62.	82.	103.
Phos. total exp.	1 900	1 950	2 670	2 780	2 840	2 800	2 970	2 510	2 340	1 950	1 710
» nucléique	231	200	243	254	346	369	375	306	268	222	177
» lipidique	246	282	298	306	365	360	376	327	297	250	218
Esters phosphorés	686	699	877	900	960	1 068	1 033	924	868	723	653
Orthophosphate	720	742	1 200	1 260	1 270	1 080	1 250	939	921	722	600
Phos. total calc.	1 883	1 923	2 618	2 720	2 941	2 877	3 034	2 496	2 354	1 917	1 648

B. — *Souche de crown-gall.*

	Temps en jours.										
	0.	4.	7.	14.	20.	28.	35.	46.	60.	75.	89.
Phos. total exp.	1 500	1 580	1 590	2 100	2 220	2 400	2 580	2 000	1 950	1 750	1 400
» nucléique	213	230	247	327	346	387	411	338	291	239	199
» lipidique	257	255	291	380	424	501	480	429	360	299	266
Esters phosphorés	249	340	393	451	453	612	715	570	534	432	316
Orthophosphate	770	686	661	963	941	938	900	838	735	751	662
Phos. total calc.	1 489	1 511	1 592	2 121	2 164	2 438	2 506	2 175	1 920	1 721	1 443

C. — *Souche anergiée.*

	Temps en jours.										
	0.	4.	21.	28.	35.	46.	57.	75.	86.	126.	171.
Phos. total exp.	2 990	3 170	3 360	3 370	3 600	3 380	3 430	3 210	3 190	2 940	2 610
» nucléique	595	663	691	722	726	752	800	702	707	611	553
» lipidique	466	535	572	579	569	600	593	586	607	530	424
Esters phosphorés	700	745	900	906	839	750	924	929	803	829	542
Orthophosphate	1 174	1 237	1 153	1 161	1 375	1 327	1 064	987	1 143	993	1 171
Phos. total calc.	2 935	3 180	3 316	3 368	3 509	3 429	3 381	3 204	3 260	2 963	2 690

Le tableau I, qui donne en fonction du temps l'évolution de la teneur en phosphore exprimée en microgrammes par gramme de substance sèche, permet de constater tout d'abord que les différentes formes de phosphore augmentent régulièrement dans les trois types de tissus, depuis le repiquage, jusqu'à la fin de la croissance active des colonies. Elles diminuent ensuite en raison de l'épuisement du milieu en phosphore [10], épuisement qui n'entraîne pas immédiatement un arrêt des synthèses de composés inertes intervenant dans le poids sec.

De plus, l'évolution des fractions phosphore lipidique et esters phosphoriques est parallèle à celle du phosphore nucléique total et rien ne s'opposerait à ce que la croissance soit rapportée à ces composés. Enfin, dans tous les tissus, l'orthophosphate libre constitue toujours une fraction

importante (30 à 50 %) de la masse du phosphore total. Ce pourcentage élevé se maintient même lorsque le phosphore du milieu de culture est entièrement absorbé et que les colonies entrent dans la phase de sénescence.

Si l'on compare maintenant, les trois types de tissus pris chacun dans leur phase de croissance active, c'est-à-dire à un stade physiologique où les différents matériels sont réellement comparables, on aboutit aux conclusions suivantes :

1° Contrairement à l'opinion généralement admise, la teneur en phosphore total est légèrement plus élevée dans la souche de tissu normal que dans la souche de crown-gall. Ce résultat s'accorde avec une observation antérieure d'Heller ([13]) sur le même matériel. La différence entre les deux tissus provient surtout d'une proportion nettement accrue dans le tissu normal des esters phosphorés et de l'orthophosphate.

2° Les teneurs en phosphore nucléique sont du même ordre de grandeur chez le tissu normal et le tissu de crown-gall. Par contre, ce dernier est légèrement plus riche en phosphore lipidique.

3° Enfin, dans le cas de la souche anergiée, ses teneurs en diverses fractions phosphorées sont, à l'exception toutefois des esters, plus élevées que chez les deux autres tissus. Ces résultats confirment des observations de Merett ([14]) sur le Tabac normal et anergié. Il est, d'autre part, intéressant de constater que les hautes teneurs en composés phosphorés, et notamment en acides nucléiques et en phospholipides, du tissu anergié vont de pair avec la forte teneur en protéines que présente également ce tissu ([9]). Quant à la proportion relativement faible, au sein du phosphore total, de la fraction esters phosphoriques, elle peut probablement être reliée à la faible vitesse de croissance manifestée par ce tissu.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) P. Manigault et J. Jussieu, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1788-1790.
([2]) G. Stapp et E. Pfeil, *Zentr. Bakteriol. Parasitenk.*, Abt. II, 101, 1940, p. 261-286.
([3]) T. H. Tsao et W. G. Whaley, *Bull. Torrey Botan. Club*, 77, 1950, p. 382-384.
([4]) W. Maciejewska-Potapczyk, *J. Experimental Botany*, 11, 1960, p. 98-103.
([5]) R. M. Klein, *Plant S. Physiol.*, 27, 1952, p. 335-354.
([6]) E. Lee, *Plant S. Physiol.*, 27, 1952, p. 173-178.
([7]) A. W. Harhash et W. Brucker, *Acta Biologica et Medica Germanica*, 4, 1960, p. 343-357.
([8]) K. J. Scott, R. M. Smillie et G. Krotkov, *Can. J. Botan.*, 40, 1962, p. 1251-1256.
([9]) C. Lance, *Ann. Sc. Nat. Bot. Biol. vég.*, 12e série, 4, 1963, p. 1-158.
([10]) R. Douce, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3458.
([11]) W. Schneider, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293-303.
([12]) C. H. Fiske et Y. Subbarow, *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 375-400.
([13]) R. Heller, *Ann. Sc. Nat. Bot. Biol. vég.*, 14, 1953, p. 1-223.
([14]) M. J. Merett, *Biochim. Biophys. Acta*, 69, 1963, p. 405-406.

(Laboratoire de Biologie végétale IV,
Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Essai de localisation de la biogenèse des flavonoïdes dans le genre* Tropæolum. *Isolement de rutoside du* T. peregrinum *L.* Note (*) de M. **Pierre G. Delaveau**, présentée par M. René Souèges.

Des greffes croisées sont réalisées entre des pieds de *T. majus* L. et de *T. peregrinum* L. Les flavonoïdes caractéristiques de l'épibiote sont retrouvés dans celui-ci, sans que l'hypobiote paraisse influer sur la biogenèse de ceux-ci. Les flavonoïdes ne subissent pas de translocation au niveau de la greffe. La différence entre les trois hétérosides observés réside dans la nature de la copule glucidique.

Les organes aériens, tiges, pétioles et surtout limbes foliaires du *Tropæolum majus* L. contiennent deux hétérosides du quercétol (tétrahydroxy-5.7.3'.4'-flavonol). Avec R. Paris ([3]) nous avons identifié l'un deux à l'isoquercitrin (A); l'autre hétéroside (B) est l'objet de nouvelles recherches. Les racines du *T. majus* paraissent dépourvues de flavonoïdes.

Pour tenter de fixer le siège de la biogenèse de ces pigments flavoniques, la méthode des greffes croisées est utilisée, selon un protocole appliqué déjà à l'étude de la localisation de la biogenèse des hétérosides soufrés ([2]). Le choix du *T. peregrinum* L. pour la réalisation des greffes est ici justifié par deux raisons : 1° quoique les conditions écologiques — éclairement, humidité — réclamées par le *T. majus* et le *T. peregrinum* soient assez différentes, les sujets greffés sont vigoureux, capables de fleurir et de fructifier; 2° le *T. peregrinum* contient un flavonoïde différent de ceux du *T. majus*. La caractérisation de ces trois pigments flavoniques est possible à l'aide de la chromatographie sur papier.

Préalablement, il était nécessaire d'identifier le pigment caractéristique du *T. peregrinum*. A partir de 900 g de tiges feuillées a été isolé, par une méthode habituelle dans ce laboratoire ([3]), 1,4 g d'un pigment jaune se comportant comme un hétéroside : les oses issus de l'hydrolyse sulfurique sont le rhamnose et le glucose; la génine est identifiée au quercétol par un ensemble de caractères physiques et chimiques conformes à ceux d'un échantillon de référence de quercétol (F, spectres ultraviolet et infrarouge, R_f dans différents solvants, analyse élémentaire centésimale, produits de dégradation après fusion alcaline). Il s'agit d'un rhamnoglucoside du quercétol identifié au rotuside (F, spectre ultraviolet, R_f dans différents solvants, identiques à ceux d'un échantillon de référence de rutoside).

Dans une première série d'essais, les greffes sont réalisées généralement à 5 cm environ au-dessus du collet. Les réussites à long terme sont plus nombreuses lorsque l'épibiote est le *T. majus* L. L'observation peut porter ainsi sur 42 individus où l'épibiote est le *T. majus* et 18 où l'épibiote est le *T. peregrinum*. Les plantes greffées sont sacrifiées entre 2 et 5 mois après la greffe. Le poids atteint par la plante entière varie entre 10 et 30 g pour les plantes laissées en serre; il peut atteindre 80 g pour des plantes de pleine terre.

Les organes correspondant à l'épibiote et à l'hypobiote de chacune des plantes examinées sont traitées isolément : stabilisation dans l'alcool éthylique bouillant (100 ml pour 5 à 10 g d'organe frais), puis nouvelle extraction des résidus broyés. Le solvant est distillé sous pression réduite; le résidu de l'extrait est repris par de l'alcool méthylique de façon à obtenir 1 ml de l'extrait alcoolique par gramme d'organe traité. Ces différents extraits sont systématiquement soumis à l'analyse par la chromatographie sur papier à l'aide de plusieurs solvants dont les trois suivants :

I. Butanol-acide acétique-eau	4-1-5
II. Acide acétique-eau	15-85
III. Dichlorométhane-alcool éthylique-eau	1-10-89

Les valeurs de R_f indiquées sont les moyennes de cinq déterminations. La révélation des taches est assurée par examen des chromatogrammes en lumière ultraviolette — fluorescence violacée des hétérosides flavoniques, bleue de composés non encore identifiés — et après pulvérisation de solution alcoolique de potasse à 5 % — coloration jaune avec les flavonoïdes et certains composés non identifiés — et de solution alcoolique de chlorure d'aluminium à 5 %, formant avec les flavonoïdes un complexe jaune vert fluorescent.

	Solvant.		
	I.	II.	III.
Rutoside	0.55	0.40	0.60
Isoquercitrin	0.70	0.25	0,45
Hétéroside B	0.75	0,80	0,50
Composés à fluorescence bleue de T. *majus*	0.70	0.78	0.75
Composés à fluorescence bleue de T. *peregrinum*	0.55	0.78	0.75

Les résultats obtenus sont homogènes : lorsque l'épibiote est le *T. majus*, on retrouve dans celui-ci les deux constituants flavoniques caractéristiques de cette espèce; lorsque l'épibiote est le *T. peregrinum*, seul y est reconnu le rutoside. Les observations concernant les hypobiotes, toujours pondéralement réduits et privés de feuilles, ne permettent pas de conclusion nette. Dans quelques cas cependant où la greffe a été réalisée à un niveau plus élevé de l'hypobiote qui a ainsi conservé quelques feuilles, celles-ci possèdent les constituants caractéristiques de l'espèce utilisée. D'autre part, chez le *T. majus*, l'hétéroside B paraît toujours proportionnellement moins abondant dans les tiges que dans les feuilles.

Ainsi, à première vue, deux conclusions peuvent être dégagées : — 1° La biogenèse des pigments flavoniques chez le *T. majus* et chez le *T. peregrinum* paraît s'effectuer au niveau des organes aériens (tiges et feuilles). Ce fait est en accord avec les résultats obtenus par Underhill et coll. ([5]), dans le cas du Sarrasin, à l'aide d'éléments marqués. En outre, l'hypobiote, dans nos expériences, ne semble pas imprimer de caractère particulier à la biogenèse des pigments flavoniques. — 2° Ceux-ci ne paraissent pas subir de translocation au niveau de la greffe.

....

De toute façon, la différence de constitution entre les trois hétérosides caractéristiques des deux espèces étudiées réside dans la nature de la copule glucidique fixée sur le même quercétol. Barber [1] a montré, à l'aide de préparations enzymatiques de feuilles de *Phaseolus aureus*, qu'il est possible d'obtenir la formation *in vitro* de rutoside en deux étapes : le glucose se fixe sur le quercétol en donnant l'isoquercitrin, puis, une molécule de rhamnose s'assemble avec le reste glucose. Peut-être un processus identique a-t-il lieu également dans la Coca où nous avons reconnu avec R. Paris [4] la présence concomitante de rutoside et d'isoquercitrin. D'autre part, pour Watkin et Neish [6], chez le Sarrasin, le rhamnose dérive du glucose avec réarrangement du squelette carboné.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence de rutoside chez les pieds normaux ou greffés de *T. majus* examinés, ni d'isoquercitrin chez le *T. peregrinum.* Des recherches ultérieures permettront peut-être de fixer si les processus en cause ici sont identiques à ceux qui ont été reconnus dans le cas d'autres espèces riches en flavonoïdes.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) G. A. BARBER, *Biochemistry*, 1, 1962, p. 463.
(2) P. G. DELAVEAU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1231.
(3) R. R. PARIS et P. DELAVEAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1510.
(4) R. R. PARIS et P. DELAVEAU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 301.
(5) E. W. UNDERHILL, J. E. WATKIN et A. C. NEISH, *Can. J. Biochem. and Physiol.*, 35, 1957, p. 229.
(6) J. E. WATKIN et A. C. NEISH, *Phytochemistry*, 1, 1961, p. 52.

(*Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *Stérilité et chromosome surnuméraire chez le* Plantago coronopus *L.* Note (*) de M. **Robert Gorenflot**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La présence d'un chromosome surnuméraire chez de nombreux individus de populations naturelles du littoral de la Manche (environs de Wimereux) entraîne la stérilité des étamines, diminue la fertilité femelle, augmente l'amplitude de la variation et la taille cellulaire.

En 1932, A. Gravis signalait, sans l'expliquer, l'extraordinaire polymorphisme du *Plantago coronopus* L. dans les environs de Wimereux (Pas-de-Calais), en particulier autour de la Pointe aux Oies [1]. Reprenant le problème posé par cet auteur, nous avons, d'abord, établi une comparaison d'ordre morphologique entre les individus vivant dans différentes stations naturelles échelonnées entre cette pointe et celle de la Rochette. Puis, les descendances de ces individus, par autofécondation ou en fécondation libre, furent suivies dans des populations expérimentales au sein desquelles il a été possible d'étudier la transmission de certains caractères. C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence deux formes de *P. coronopus* vivant au voisinage l'une de l'autre.

1. Les deux formes de *P. Coronopus*. — Sur le sable se trouvent de petites rosettes aux feuilles plaquées et de longueur inférieure à 7 cm. Dentées, pennatifides, pennatipartites et même quelquefois bipennatipartites, elles possèdent des divisions étroites et aiguës faisant avec le rachis un angle compris entre 45 et 90°. Les scapes également plaqués sont terminés par un épi vertical.

La seconde forme peuple les formations argilo-sableuses humides, les unes quaternaires, les autres wealdiennes, du sommet des falaises. Ses feuilles, plaquées ou dressées, peuvent atteindre 20 cm de longueur. Dentées, pennatifides, elles montrent des divisions larges et obtuses faisant un angle inférieur à 45° avec le rachis qu'elles recouvrent souvent plus ou moins partiellement. Les inflorescences sont dressées ou obliques.

Ces deux formes ne sont pas séparées sexuellement. Leur hybridation naturelle donne de nombreux types intermédiaires. Le *P. coronopus* étant vivace dans les stations étudiées, les hybrides introgressés ainsi réalisés sont d'âges réels ou physiologiques souvent très différents. En outre, la vitesse du développement hétéroblastique (ou de la régression foliaire) variant d'un individu au suivant, il en résulte que les populations naturelles sont constituées de rosettes dissemblables.

2. La stérilité mâle. — Qu'ils appartiennent à l'une des deux formes ou à un hybride, la plupart des individus (75 % environ) possèdent des fleurs dont l'androcée est stérile. Les filets de leurs étamines sont très courts; leurs anthères desséchées et vides restent à l'intérieur de la corolle.

En revanche, les fleurs privées d'androcée fonctionnel produisent des graines. Or une étude caryologique devait révéler que si les individus normaux sont diploïdes ($2n = 2x = 10$), les individus anormaux possèdent un chromosome surnuméraire (*fig.* 1 et 2).

Si, mis à part l'avortement souvent précoce de l'androcée, *les caractères morphologiques* d'ordre qualitatif des rosettes à $2n = 11$ ne permettent pas de les distinguer facilement de celles à $2n = 10$, la variation significative de certains caractères quantitatifs doit être signalée.

A. *Nombre et taille des graines.* — Sur 20 individus à $2n = 11$, on prélève à chacun un épi. Les 671 capsules correspondantes fournissent 786 graines, soit 2,6 graines/capsule. Une étude comparable faite sur des individus à $2n = 10$ montre qu'ils produisent un nombre plus important de graines (4,6 graines/capsule). Quant à la taille de ces graines, elle est plus grande chez les pieds anormaux ($L = 1,26 \pm 0,01$) que chez les pieds normaux ($L = 0,94 \pm 0,01$).

B. *Taille des pièces florales.* — Elle est légèrement supérieure chez les individus fertiles.

C. *Taille cellulaire.* — 50 stomates foliaires et 50 stomates de la carène des sépales antérieurs sont mesurés chez cinq pieds de chaque catégorie. Les tailles moyennes exprimées en microns sont les suivantes :

$$2n = 11 \begin{cases} \text{stomates foliaires :} & m = 28,58 \pm 0,15, \\ \text{stomates de la carène :} & m = 22,82 \pm 0,13; \end{cases}$$

$$2n = 10 \begin{cases} \text{stomates foliaires :} & m = 25,72 \pm 0,15, \\ \text{stomates de la carène :} & m = 22,22 \pm 0,15. \end{cases}$$

Les différences de taille cellulaire entre individus à $2n = 10$ et individus à $2n = 11$, bien qu'assez faibles au moins en ce qui concerne les stomates des carènes des sépales antérieurs, sont pourtant significatives.

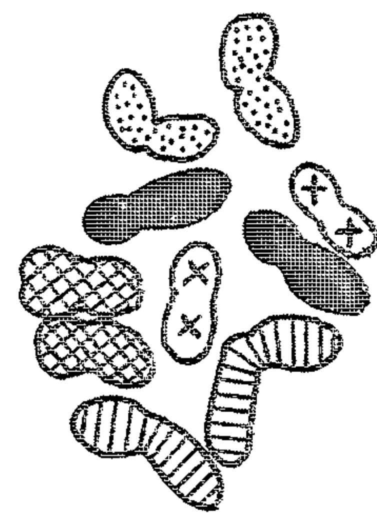
Des *caractères physiologiques* opposent également ces deux types d'individus. C'est ainsi que les pieds anormaux résistent mieux au gel que les pieds à $2n = 10$.

Enfin, les individus dont l'androcée est stérile portant des graines, la question se pose de savoir si ces graines proviennent de fécondations croisées ou sont d'origine apomictique. Pour y répondre, huit individus ont été isolés des autres et toutes les fleurs produites par chacun d'eux disséquées pour rechercher les graines qu'elles pourraient contenir. C'est ainsi que 203 épis ont été récoltés et 9 389 capsules ouvertes. Toutes étaient privées de graines. Cette observation, jointe au fait que des ségrégations morpho-

EXPLICATION DES FIGURES.

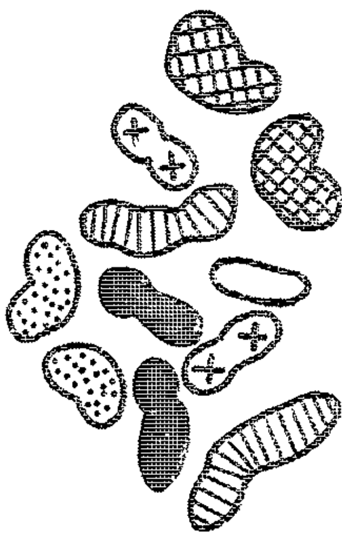
Les plaques métaphasiques présentées sont relatives à un individu normal (*fig.* 1) et à un individu anormal (*fig.* 2). Les préparations ont été faites sur paroi ovarienne (fixation et coloration au carmin acétique de Belling). Les microspores (*fig.* 3 à 6) appartiennent à un même individu à $2n = 11$.





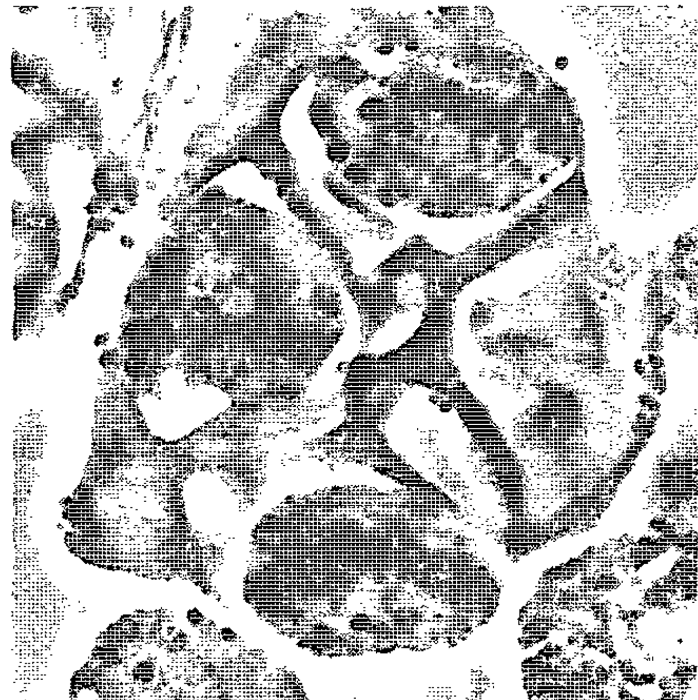
1



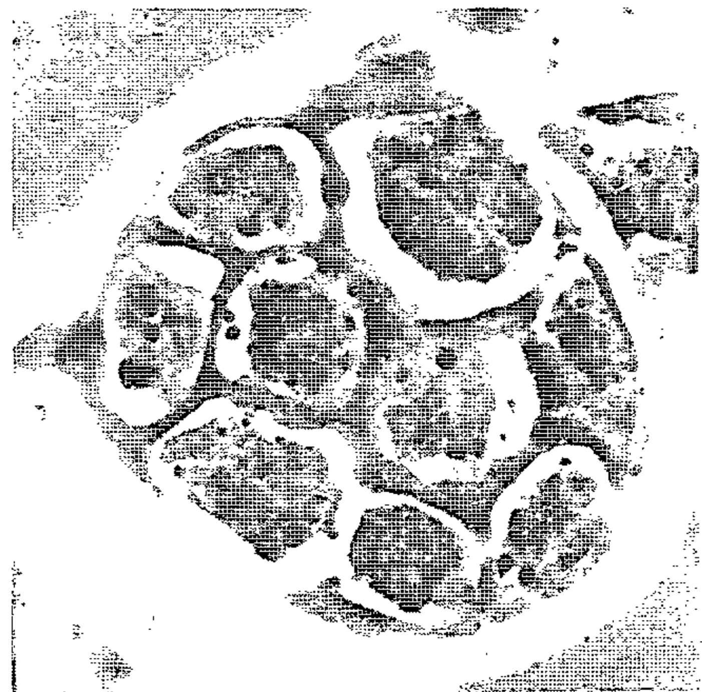


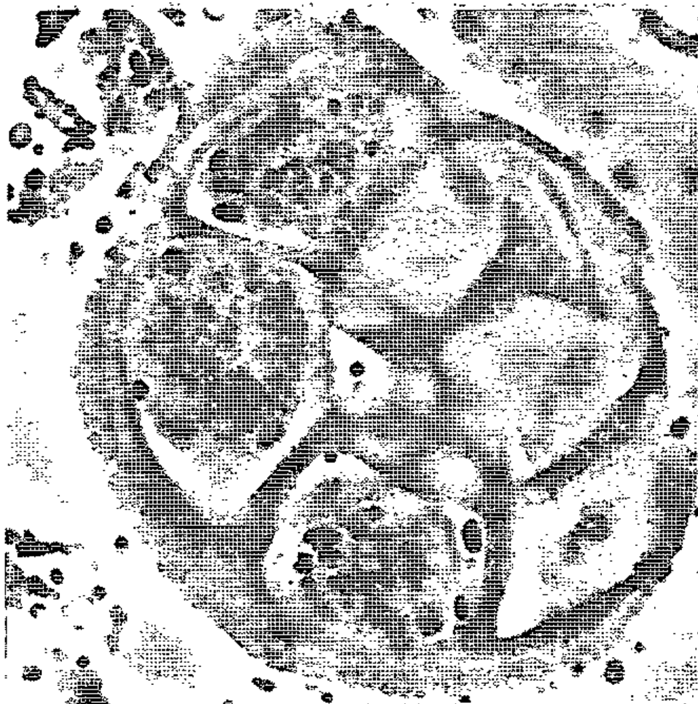
2





3 | 4
5 | 6





logiques ont été observées dans la descendance des individus anormaux, prouve que nous ne serions pas en présence d'un cas d'apomixie absolue. Toutefois, des expériences sont en cours afin de savoir si une excitation mécanique due à la germination de pollen étranger sur le stigmate des fleurs dont l'androcée est stérile, ne suffirait pas à déclencher une évolution du gamète femelle sans fécondation préalable. Parallèlement à ces expériences il est fait, par ailleurs, une étude de la macrosporogenèse et des premiers stades du développement chez les individus normaux et chez les individus anormaux, pour connaître le déroulement des processus cytologiques qui président à la mise en place de l'oosphère et à son évolution ultérieure.

3. Nature du chromosome surnuméraire. — Les faits rapportés doivent être rapprochés de ceux signalés en 1959 par R. L. Paliwal et B. B. Hyde [2]. Cultivant aux U. S. A. des individus de *P. coronopus* issus de graines provenant de l'Institut indien de recherches agronomiques de New-Delhi, mais d'origine non précisée, ces auteurs obtiennent, par génération, quelques plantes dont les fleurs ne sont pourvues que d'étamines vides et desséchées. Cette stérilité est rapportée à la présence d'un chromosome accessoire beaucoup plus petit que ceux de la plus petite paire et restant à l'état d'univalent pendant une méiose pollinique normale. Les microspores formées dégénèrent toujours, qu'elles possèdent ou non le chromosome B.

En revanche, dans le cas présent, le chromosome surnuméraire n'est pas sensiblement différent de ceux de la plus petite paire et la plupart des cellules mères de microspores dégénèrent très précocement. Il est donc extrêmement rare de pouvoir observer des méioses, méioses irrégulières d'ailleurs, conduisant à des microspores anormales. Les tétrades sont constituées de spores de tailles très différentes (*fig.* 3) ou comportent des spores vides (*fig.* 4). Le partage des 11 chromosomes se fait souvent en un nombre de spores supérieur à quatre (*fig.* 5). Dans ce cas, les spores vides sont encore très fréquentes (*fig.* 6).

Bien que nos observations diffèrent de celles de Paliwall et de Hyde, nous sommes probablement en présence d'un chromosome B dont la présence entraîne la stérilité des étamines. D'ailleurs, lorsqu'il nous a été donné de rencontrer des individus trisomiques formant régulièrement des trivalents lors de la méiose, ils était toujours fertiles.

4. Conclusions. — L'unique chromosome surnuméraire rencontré chez la grande majorité des individus de *P. coronopus* des stations côtières des environs de Wimereux n'est pas neutre, puisqu'il provoque la stérilité des étamines et diminue la fertilité femelle. Malgré cela les pieds à $2n = 11$ se maintiennent dans les populations naturelles où la compétition avec ceux à $2n = 10$ et les espèces environnantes ne leur est pas défavorable, bien au contraire.

C. D. Darlington signalait en 1956 que les chromosomes B pourraient être utiles, car, en augmentant la variabilité des espèces, ils leur fourniraient des possibilités nouvelles d'adaptation (3). Or, parmi toutes les populations naturelles que nous avons rencontrées depuis plus de dix ans, nous n'avons jamais observé une amplitude de variation aussi grande qu'à Wimereux. Il est probable que le onzième chromosome doit être, en partie au moins, responsable du très haut degré de polymorphisme signalé déjà par Gravis.

A l'échelle cellulaire, comme la polyploïdie, plusieurs chromosomes B sont, dans certains cas, susceptibles de provoquer une augmentation de la taille cellulaire (3). Ici, un seul chromosome surnuméraire fait également sentir d'une façon significative son influence sur la taille cellulaire.

Dans le genre *Plantago*, la présence d'un chromosome supplémentaire se traduit d'une manière très différente d'une espèce à l'autre, puisque, chez le *P. serraria* par exemple, un ou deux chromosomes B n'ont aucun effet sur la fertilité (4).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) A. Gravis, *Bull. biol. Fr. Belg.*, Suppl. 14, 1932, p. 1-70.

(2) R. L. Paliwal et B. B. Hyde, *Amer. J. Bot.*, 46, 1959, p. 460-466.

(3) C. D. Darlington, *Chromosome Botany*, 1 vol., G. Allen and Unwin Ltd., London, 1956.

(4) S. Fröst, *Hereditas*, 45, 1959, p. 191-210.

(*Institut de Biologie maritime et régionale de Wimereux, Faculté des Sciences, Lille*
et *Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de l'administration de la testostérone sur le taux des 17-cétostéroïdes plasmatiques* (1). Note (*) de MM. **Henri Bénard**, Membre de l'Académie, **Jacques-Sylvain Bourdin**, **René Tagliante Saracino** et Mme **Anna Seeman** (2).

L'étude du métabolisme de la testostérone et de ses différents esters chez l'Homme a déjà fait l'objet de nombreux travaux.

C'est ainsi que Dobriner et Liebermann en 1950 (3) ont isolé des traces de testostérone dans les urines après administration parentérale de plusieurs grammes de cette hormone.

Plus tard, Schubert et Wehrberger (1960) (4) ont mis en évidence la présence de testostérone dans les urines d'un homme bien portant, en dehors de tout traitement.

Camacho et Migeon (1963) (5) ont isolé et dosé la testostérone des urines de sujets (hommes et femmes) normaux ou atteints de maladies endocriniennes.

La testostérone a été identifiée dans le sang de la veine spermatique chez l'Homme par Hollander (1958) (6) et par Lucas et coll. (1957) (7).

Certel et Eik-Nes (1959) (8) ont décelé la testostérone dans le sang périphérique humain après administration de gonadotrophines chorioniques.

Finkelstein et coll. (1961) (9) ont pu doser la testostérone dans le plasma de sujets normaux même en l'absence de toute stimulation par la gonadotrophine.

Tout récemment Riondel et coll. (1963) (10), utilisant la méthode de dilution isotopique, ont trouvé un taux de testostérone plasmatique plus élevé chez l'Homme normal que chez la Femme (0,80 μg contre 0,059 et 0,079 μg/100 ml); après castration le taux s'abaisse chez la Femme (0,032 μg/100 ml) et plus encore après castration et surrénalectomie (0,013 μg/100 ml). Forchielli et coll. (1963) (11) confirment ces résultats.

De nombreuses recherches ont été effectuées sur le métabolisme de la testostérone au contact de différents tissus humains : foie [Samuels, 1947 (12); Clark, 1947 (13)]; rein [West, 1951 (14)]; prostate [Wotiz, 1954 (15); Farnsworth, 1963 (16)]; placenta [Ryan, 1958 (17)]; surrénale [Chang, 1963 (18)]; tissu néoplasique [Wotiz, 1954 (19)].

Les études sur l'influence de la testostérone sur le taux des 17-C. St. sanguins (20) sont rares.

En 1951 (21) West et coll. constatent que les 17-C. St. sanguins s'élèvent 20 mn après l'administration de la testostérone. Cette élévation est plus marquée chez les sujets normaux que chez les hépatiques.

Sandberg et Slaunwhite notent en 1956 (22), après l'administration de testostérone marquée par C^{14}, une augmentation des stéroïdes marqués glycuroconjugués. En 1957 (23) les mêmes auteurs notent, après injection

TABLEAU I.

Taux des 17-cétostéroïdes plasmatiques avant et après l'administration intramusculaire d'une dose unique de 100 mg *d'ester de testostérone.*

Sujets.	Sexe.	Age (ans).	Diagnostic.	Hormone administrée.	Délai entre les deux dosages (h).	17-C. St; Pl. en µg/100 ml avant.	après.	Différence en µg/100 ml.
Th...	F	55	Carcinome épidermoïde	Propionate de testostérone	2	90,0	99,0	+ 9,0
Fo...	H	59	Sténose œsophagienne néoplasique	Id.	»	73,0	88,0	+ 15,0
Gu...	F	60	Épithélioma du sein	Id.	48	54,0	169,0	+115,0
Be...	F	61	Hernie diaphragmatique	Id.	»	25,7	35,0	+ 9,3
Me...	F	36	Épithélioma du sein	Hexahydrobenzyl carbonate de testostérone	»	78,0	147,0	+ 69,0
Vl...	F	42	Tumeur de cavum	Id.	»	59,0	117,0	+ 66,6
						74,0	88,0	+ 14,0
Bo...	F	50	Hyperplasie mammaire	Id.	»	43,0	77,0	+ 34,0
Th...	H	64	–	–	»	70,0	93,0	+ 23,0
Vi...	H	64	Sténose de l'œsophage	Id.	»	31,0	128,0	+ 97,0
Moyennes des résultats obtenus avant et 48 h après administration de l'hormone.................						54,3±6,5 (*)	106,7±15	53,4±13,9

(*) $\pm 6,5 = s/\sqrt{n}$.

TABLEAU II.

Taux des 17-cétostéroïdes plasmatiques avant et 48 h *après l'injection intramusculaire de* 500 mg *d'hexahydrobenzyl carbonate de testostérone.*

Sujets.	Sexe.	Age (ans).	Diagnostic.	17-C. St. plasmatiques en µg/100 ml. avant.	après.	Différence en µg/100 ml.
La.......	F	42	Carcinome mammaire très indifférencié	52,0	61,0	+ 9,0
Lo.......	F	44	Épithélioma du sein droit, métastases abdominales	50,0	86,0	+ 36,0
Me......	H	45	Traumatisme crânien. Hémiplégie droite	48,5	163,0	+114,5
Mo......	H	48	Adénocarcinome de l'œsophage	90,0	98,0	+ 8,0
Ma......	F	50	Épithélioma mammaire	68,0	88,0	+ 20,0
Fr.......	F	54	Épithélioma mammaire bilatéral	69,0	84,0	+ 15,0
Th.......	F	63	Épithélioma mammaire	70,0	93,0	+ 23,0
Th.......	F	64	» »	60,0	100,0	+ 40,0
Co......	F	70	» »	61,0	83,0	+ 22,0
Ve.......	F	71	» »	57,0	65,0	+ 8,0
Ve.......	F	71	» »	42,5	95,8	+ 53,3
Moyenne..................................				60,4 ± 4 (*)	92,4 ± 8	31,6 ± 9,2

(*) *Voir* tableau I.

intraveineuse de testostérone-4 C^{14}, la présence dans le plasma sanguin de C^{14}-isoandrostérone, C^{14}-etiocholanolone et C^{14}-androstérone. Cinq stéroïdes radioactifs, non identifiés, ont été également mis en évidence.

Nous avons nous-même étudié l'influence de l'administration de propionate ou d'hexahydrobenzylcarbonate de testostérone (Uclaf Roussel) sur le taux des 17-C. St. du plasma sanguin.

Nos dosages ont été effectués suivant notre technique habituelle (Seeman, 1961) [24] soumise au contrôle du rendement par la méthode de dilution isotopique (Bénard, 1963) [25].

Dans un premier groupe de recherches nous avons envisagé l'action de ces deux esters de la testostérone administrés en injection intramusculaire

TABLEAU III.

Taux des 17-cétostéroïdes plasmatiques en µg/100 ml avant et après l'administration de 100 ml d'hormone.

Sujets.	Sexe.	Age (ans).	Diagnostic.	Temps après l'injection.	17-C. St. en µg/100 ml.
			Propionate de testostérone.		
Gu..........	F	60	Épithélioma du sein gauche	T_0	54,5
				2 jours	169,6
				4 »	107,5
				6 »	36,3
				8 »	71,2
Be..........	F	61	Hernie diaphragmatique	T_0	25,7
				2 jours	35,0
				4 »	37,0
				6 »	13,7
				8 »	16,6
Pa..........	F	59	Récidive vagino-périnéale d'un épithélioma glandulaire rectal	T_0	Acc. technique
				2 jours	20,0
				4 »	40,0
				6 »	80,0
				8 »	9,6
			Hexahydrobenzylcarbonate de testostérone.		
Vi..........	H	64	Sténose de l'œsophage	T_0	31,8
				2 jours	128,8
				4 »	53,0
				6 »	45,4
				8 »	51,5
Me.........	F	36	Épithélioma du sein	T_0	78,0
				2 jours	147,0
				4 »	126,0
				6 »	104,0
Bo.........	F	50	Hyperplasie mammaire bilatérale sans signe histologique de malignité	T_0	3,0
				2 jours	77,0
				4 »	129,0
				6 »	100,0
				8 »	45,0

TABLEAU IV.

Influence sur le taux des 17-cétostéroïdes plasmatiques d'un traitement prolongé par le propionate de testostérone.

Sujets.	Sexe.	Age (ans).	Diagnostic.	17-C. St. en µg/100 ml.	Dose d'hormone et durée de l'administration.	17-C. St. en µg/100 ml.	Différence en µg/100.	Durée du traitement (jours).
La...	F	30	Adénocarcinome mammaire atypique et infiltrant	13-6-61:54,0	100 mg/48 h du 13-6-61 au 26-6-61 soit 600 mg	26-6-61: 88,0	+34	13
La...	F	42	Carcinome mammaire très indifférencié	29-1-63:52,0	200 mg/48 h du 11-3-63 au 1-4-63 soit 2 000 mg	1-4-63:130,0	+78	20
Co...	F	25	Adénocarcinome secrétant du sein	7-6-62:56,0 20-7-62:50,0	100 mg/48 h du 20-12-62 au 10-1-63 soit 1 000 mg	10-1-63:115,0	+65	20
No...	F	59	Épithélioma anaplasique du sein droit	22-4-61:89,0	100 mg/48 h du 19-6-61 au 21-7-61 soit 1 500 mg	21-7-61:102,0	+13	32
Ja...	F	62	Épithélioma atypique du sein droit	31-3-62:60,0	200 mg 3 fois par semaine du 13-4-62 au 25-5-62 soit 4 800 mg	25-5-62:145,0	+85	42
Pi...	F	27	Cancer du sein, métastases vertébrales	31-1-61:94,0	100 mg/48 h du 31-1-61 au 31-5-61 soit 6 000 mg	31-5-61:105,0	+11	120
Pe...	F	48	Métastases vertébrales dorsales d'une tumeur du sein	23-8-62:34,0	100 mg tous les jours soit 1 100 mg	15-12-62:83,0	+49	112

TABLEAU V.

Influence sur le taux des 17-cétostéroïdes plasmatiques d'un traitement prolongé par l'hexahydrobenzylcarbonate de testostérone.

Sujets.	Sexe.	Age (ans).	Diagnostic.	17-C. St. en µg/100 ml.	Dose d'hormone et durée de l'administration.	Taux moyen des 17-C. St. en µg/100 ml.	Différence en µg/100.	Durée du traitement (jours).
Gl.....	F	42	Adénocarcinome mammaire bien différencié. Métastases ganglionnaires	72,0	Du 13-4-62 au 4-5-62 500 mg 3 fois par semaine soit 4 500 mg	114,0	+42,0	21
Me....	H	45	Traumatisme crânien Arthrose cervicale	73,0	Du 10-11-61 au 15-12-61 300 mg 2 fois par semaine soit 3 000 mg	86,4	+13,4	35
Fr.....	F	54	Épithélioma mammaire bilatéral	69,0	Du 4-4-62 au 15-6-62 500 mg par semaine soit 5 000 mg	74,0	+ 5,0	41
Ti.....	H	56	Carcinome épidermoïde différencié des fosses nasales	76,0	100 mg/24 h du 6-10-61 au 12-10-61 et 200 mg/24 h du 13-10-61 au 8-12-61 soit 11 600 mg	124,0	+48,2	62
Me....	H	76	Tumeur vésicale sans preuve histologique formelle	64,0	Du 4-4-62 au 16-6-62 : 500 mg par semaine soit 4 000 mg	62,3	— 1,7	63

unique chez l'Homme ou chez la Femme, à la dose de 100 mg pour le propionate et de 100 ou 500 mg pour l'hexahydrobenzylcarbonate.

Nos résultats sont consignés dans le tableau I.

Comme on le voit, les sujets étudiés présentaient au départ un taux normal de 17-C. St. plasmatiques. L'administration de 100 mg de propionate ou d'hexahydrobenzyle carbonate de testostérone a été suivie d'une élévation des 17-C. St. plasmatiques, élévation dont la valeur moyenne a été de $53,4 \pm 13,9$ µg/100 ml de plasma.

Cette augmentation des 17-C. St. plasmatiques a été observée aussi bien chez l'Homme que chez la Femme; nous l'avons rencontrée chez des sujets cancéreux ou atteints d'une affection non néoplasique.

Avec 500 mg d'hexahydrobenzylcarbonate de testostérone les résultats sont comparables à ceux obtenus avec 100 mg sans leur être supérieurs (tableau II).

L'augmentation des 17-C. St. plasmatiques à la suite d'une injection intramusculaire unique, déjà sensible au bout de quelques heures, persiste, comme le montre le tableau III pendant plusieurs jours. Elle est restée très nette le 4e jour dans la plupart de nos observations. Elle était encore perceptible après une semaine chez deux de nos sujets.

L'élévation du taux des 17-C. St. plasmatiques est naturellement constatable à la suite d'un traitement prolongé, mais elle ne nous a pas paru d'un ordre de grandeur supérieur à celle observée après une injection unique (tableaux IV et V).

Conclusions. — En résumé, l'administration intramusculaire d'une dose de 100 mg de propionate de testostérone ou de 100 et 500 mg d'hexahydrobenzylcarbonate de testostérone amène une augmentation du taux des 17-C. St. plasmatiques totaux. Cette augmentation existe déjà 2 h après l'injection intramusculaire, elle est très nette au bout de 2 et 4 jours et dans certains cas se prolonge jusqu'à 8 jours.

(*) Séance du 16 décembre 1963.
(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de l'Institut National d'Hygiène et de la Sécurité Sociale.
(2) Avec la collaboration technique de Mme D. Wicek et Mlle G. François.

(3) K. DOBRINER et S. LIEBERMAN, *A Symposium on Steroid Hormones*, Business Press, Lancaster, Pa., 1950, p. 59.
(4) K. SCHUBERT et K. WEHRBERGER, *Naturwissenschaften*, 47, 1960, p. 281.
(5) A. M. CAMACHO et C. J. MIGEON, *J. Clin. Endocr. and Metab.*, 23, 1963, p. 301.
(6) N. HOLLANDER et V. P. HOLLANDER, *J. Clin. Endocr. and Metab.*, 18, 1958, p. 966.
(7) W. M. LUCAS, W. F. WHITMORE Jr et C. D. WEST, *J. Clin. Endocr. and Metab.*, 17, 1957, p. 456.
(8) G. W. OERTEL et K. EIK-NES, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 102, 1959, p. 553.
(9) M. E. FINKELSTEIN, E. FORCHIELLI et R. I. DORFMAN, *J. Clin. Endocr. Metab.*, 21, 1961, p. 98.
(10) A. RIONDEL, J. F. TAIT, M. GUT, A. S. TAIT et A. JOACHIM, *J. Clin. Endocr. Metab.*, 23, 1963, p. 620.
(11) E. FORCHIELLI, G. SORCINI, M. STYLANOU NIGHTINGALE, N. BRUST et R. I. DORFMAN, *Analytical Biochemistry*, 5, 1963, p. 416.

([12]) L. T. SAMUELS, C. MC CAULAY et D. M. SELLERS, *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, p. 477.
([13]) L. C. CLARK Jr et C. D. KOCHAKIAN, *J. Biol. Chem.*, 170, 1947, p. 23.
([14]) C. D. WEST et L. T. SAMUELS, *J. Biol. Chem.*, 190, 1951, p. 827.
([15]) H. H. WOTIZ et H. M. LEMON, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 525.
([16]) W. E. FARNSWORTH et J. R. BROWN, *Jama*, 9, 1963, p. 436.
([17]) K. J. RYAN, *Federation Proc.*, 17, 1958, p. 138.
([18]) E. CHANG, A. MITTEIMAN et T. L. DAO, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 913.
([19]) H. H. WOTIZ, H. M. LEMON et A. J. VOULGAROPOULOS, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 437.
([20]) 17-C. St. sanguins : 17-cétostéroïdes dans le sang total.
([21]) C. D. WEST, TYLER F. H., H. BROWN et L. T. SAMUELS, *J. Clin. Endocr.*, 2, n° 9, 1951, p. 897.
([22]) A. A. SANDBERG et W. R. SLAUNWHITE, *J. of Clin. Invest.*, 35, n° 1, 1956, p. 1331.
([23]) W. R. SLAUNWHITE et A. A. SANDBERG, *J. Biol. Chem.*, 225, 1957, p. 427.
([24]) A. SEEMAN et R. T. SARACINO, *Acta Endocr.*, 37, 1961, p. 31.
([25]) H. BÉNARD et A. SEEMAN, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(*Laboratoire de Recherches de l'Académie Nationale de Médecine,
16, rue Bonaparte, Paris, 6e
et Centre René Huguenin de Lutte contre le Cancer,
5, rue Gaston-Latouche, Saint-Cloud, Seine-et-Oise.*)

PROTISTOLOGIE. — *Ultrastructure de l'appareil buccal du Cilié* Alloiozona trizona *Hsiung*, 1930. Note (*) de M. **Jean Grain**, transmise par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Alloiozona trizona Hsiung, 1930 ([1]) est un Cilié Gymnostome *Rhabdophorina* de la famille des *Buetschliidæ*, qui vit dans le cæcum du Cheval.

Cet Infusoire, ovoïde, de 70 μ de long sur 45 μ de large, possède trois couronnes ciliaires (une antérieure, une équatoriale, une postérieure) dont les cils sont insérés sur des cinéties longitudinales bipolaires.

Des coupes ont été examinées au microscope électronique, après fixation à l'acide osmique à 1 % tamponné avec le liquide physiologique de Hungate et coloration à l'acétate d'uranyle. Elles ont permis de préciser l'organisation du cytopharynx, qui est entouré de trichites dont l'ensemble forme un cône à base antérieure et à sommet postérieur.

Les trichites (T) sont disposés suivant trois zones concentriques autour de la cavité cytopharyngienne (Ph) (*pl.* I, *fig. a*). La plus externe (E) est formée d'une quarantaine de gros trichites de 0,7 μ de large, environ. La zone moyenne (M) montre une cinquantaine de files rayonnantes de 7 à 10 petits trichites mesurant chacun de 0,10 à 0,15 μ d'épaisseur. La zone interne (I) compte une soixantaine de gros trichites de 0,25 sur 0,35 μ.

En outre, des tubules, de 250 Å de diamètre, sont disposés en rideaux (R) perpendiculaires à la paroi du cytopharynx et tout autour de celui-ci. Chacun de ces rideaux est situé dans un plan passant par l'axe longitudinal de la cavité cytopharyngienne.

Il se produit, selon le niveau considéré, des variations dans la disposition des éléments décrits ci-dessus.

Dans la partie antérieure, les rideaux de tubules entourant le cytopharynx sont au nombre d'une centaine. Ils prennent naissance par paires, de part et d'autre des cinétosomes des premiers cils de chaque rangée ciliaire et de la couronne antérieure. Sinon par leur direction, du moins par leur origine et probablement par leur fonction, ils correspondent sans aucun doute à ceux que nous avons observés chez *Paraisotricha colpoidea* ([2]). Leurs tubules, toujours parallèles entre eux, restent aussi parallèles à la paroi de l'invagination (*pl.* I, *fig. b*); ils sont d'abord dirigés perpendiculairement (R_1) au grand axe du cytopharynx, puis ils s'incurvent et deviennent parallèles (R_2) à cet axe.

Tous ces rideaux se prolongent jusqu'au fond de la cavité.

Certains se perdent dans le cytoplasme; au niveau le plus profond que nous ayions pu observer, il n'en reste que 6 ou 7.

De la même façon, tous les trichites ne se prolongent pas également. Les plus courts sont ceux de la zone interne (I); les plus longs, ceux de la zone externe (E), se poursuivent jusqu'au fond du cytopharynx.

PLANCHE I.

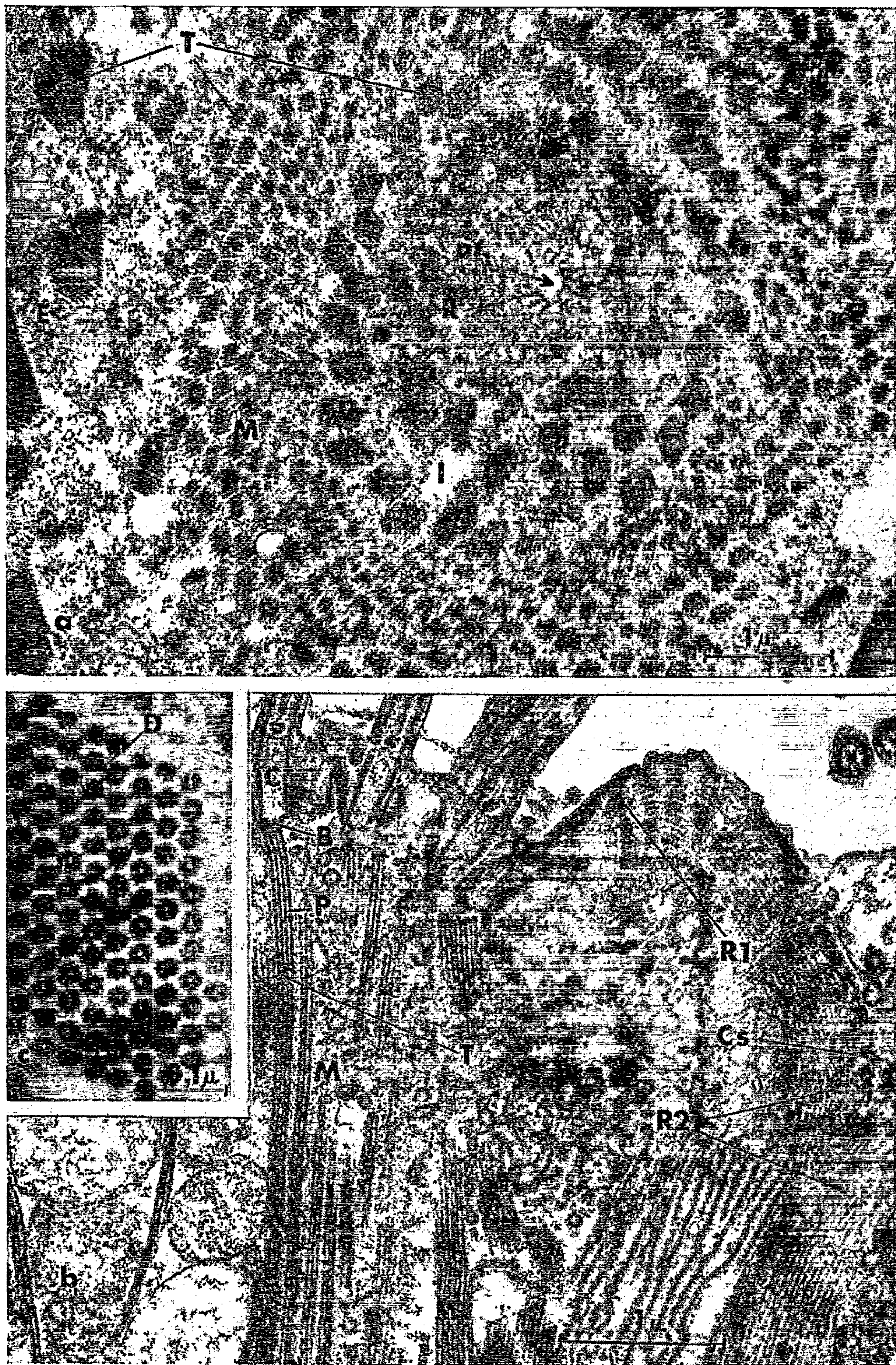


Fig. *a*, *b*, *c*.

Les trichites prennent leur origine obliquement sur une sorte de bouchon (B) situé à la base des cinétosomes (C) des cils de la couronne antérieure (*pl.* I; *fig. b*). En coupe longitudinale, ils ont un aspect périodique (P). En réalité, les coupes transversales montrent qu'ils sont formés de tubules de 250 Å de diamètre groupés en quinconce, reliés les uns aux autres par de fines desmoses (D), et donnant un ensemble le plus souvent hexagonal (*pl.* I, *fig. c*). Ce sont les desmoses qui donnent l'apparence d'une structure périodique en coupe longitudinale.

Ils sont donc identiques aux némadesmes de Fauré-Fremet (1961) ([3]) vus chez *Nassula*, *Coleps*, *Frontonia* ([4]), *Chlamydodon* ([5]), *Prorodon* (Communication personnelle de de Puytorac), un némadesme étant alors ainsi défini : association d'un nombre variable de fibres tubulaires de l'ordre de 200 Å de diamètre, régulièrement disposées en une série de plans longitudinaux parallèles, les tubules d'un plan étant soit en alternance, soit en correspondance avec ceux du plan voisin et chaque tubule étant uni à ceux qui l'entourent par de fines desmoses; une telle disposition donne à l'ensemble une structure paracristalline.

Les fibres dites rétrociliaires des *Ophryoscolecidæ* et *Isotrichidæ* [([6]), ([7])] rentrent dans cette définition de même que les constituants du siphon du Flagellé *Entosiphon sulcatum* ([8]). La présence de rideaux de tubules perpendiculaires à la paroi du cytopharynx, paraît assez générale chez de nombreux Ciliés. Chez *Alloiozona*, il n'existe aucune liaison entre les némadesmes. Il est à remarquer, d'une part, que ces némadesmes rappellent ceux des *Isotricha* et *Dasytricha* considérés comme Trichostomes et, d'autre part, qu'ils constituent une armature pharyngienne d'un type différent de celui qui est réalisé chez les *Cyrtophorina* typiques.

Planche I.

Fig. *a*. — Coupe transversale de l'appareil buccal, montrant les trois zones concentriques de trichites (I) (partie de la zone externe E, zone moyenne M, zone interne L) le cytopharynx (Ph) entouré des rideaux de tubules (R) (G × 20 000).

Fig. *b*. — Coupe longitudinale montrant le cytostome (Cy), les rideaux de tubules (R*i* et R*i*), issus des cinétosomes (C), les trichites (T) à aspect périodique (P), partant du bouchon (B) à la base de chaque cinétosome (G × 25 000).

Fig. *c*. — Coupe transversale d'un trichite montrant les tubules unis par les desmoses (G × 120 000).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) T. S. Hsiung, *Trans. Amer. Micros. Soc.*, 49, 1930, p. 34-41.
([2]) J. Grain, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2534.
([3]) E. Fauré-Fremiet, *Biol. Rev.*, 36, 1961, p. 464-536.
([4]) C. Rouiller, E. Fauré-Fremiet et M. Gauchery, *The pharyngeal protein fibres of the Ciliates* (*Electron microscopy Proc. Stockholm Conf.*, septembre 1956, Academic Press, New York, 1957, p. 216-218).
([5]) M. Kaneda, *J. Protozool.*, 9, 1962, p. 188-195.
([6]) C. Noirot-Timothée, *Étude d'une famille de Ciliés : les* Ophryoscolecidæ. *Structures et ultrastructures* (*Thèse*) [*Ann. Sc. Nat., Zool.*, (12), 1960, n° 2, p. 527-718].
([7]) L. H. Bretschneider, *Elektronenmikroskopische untersuchung der peristomapparates einiger* Ophryoscoleciden *I.* (*Koninkl. Nederl. Akad. van Wetensch. Amsterdam*, série C, 63, 1960, n° 3, p. 291-315).
([8]) J.-P. Mignot, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2530.

(*Centre de Biologie cellulaire, Clermont-Ferrand.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action inductrice de durée variable sur le mésenchyme otique de l'embryon de Poulet en culture* in vitro. Note (*) de M. **Jean A. A. Benoit**, présentée par M. Étienne Wolff.

Lorsqu'en culture *in vitro* on associe pendant 2 jours l'inducteur épithélial otique de 3,5 jours et du mésenchyme otique de même âge, ce dernier devient capable de s'autodifférencier en cartilage. Si la durée de l'association est limitée à 1 jour, le mésenchyme otique s'autodifférencie en précartilage.

Le degré de réponse du tissu récepteur semble donc dépendre de la durée, donc de la dose, de l'action inductrice.

Le mésenchyme otique antérieur prélevé à 3,5 jours est indifférent (Benoit, 1960) (2). Au bout de quelle durée d'induction par l'otocyste le stade de la détermination peut-il être obtenu ? Le moyen qui nous a semblé le plus commode pour étudier ce problème consiste à associer temporairement, *in vitro*, l'inducteur épithélial et le mésenchyme, puis à cultiver isolément ce dernier pour apprécier sa capacité d'autodifférenciation.

La réunion médiate d'explants épithéliaux et mésenchymateux a été réalisée grâce à l'interposition d'un fragment de membrane vitelline d'œuf de Poule non incubé, qui laisse passer les substances diffusibles, selon la technique nouvelle de Ét. Wolff et Em. Wolff, 1960 (4). Or nous savions que la substance inductrice de cartilage est diffusible (Benoit, 1959) (1). D'autre part, l'absence d'interpénétration des deux tissus permet, au moment voulu, la séparation sans dommage du récepteur mésenchymateux.

La culture de jeune mésenchyme otique s'étant révélée délicate, ce tissu prélevé en avant des oreilles chez cinq ou six embryons a été placé à l'intérieur d'un anneau en matière plastique vinylique de 0,75 mm de diamètre, ce qui évite l'étalement et la dispersion de l'explant et permet en outre de le déplacer aisément à la pince. Pour empêcher l'enfoncement de l'anneau dans le milieu, la gélose a été rendue plus consistante par augmentation de sa concentration, portée de 1 à 1,5 %.

La technique de culture consiste à rassembler quatre ou cinq otocystes de 3,5 jours sur le milieu, puis à les recouvrir d'un fragment de membrane vitelline. L'anneau renfermant le mésenchyme est ensuite déposé sur la membrane au-dessus des otocystes. Au bout de 1, 2 ou 3 jours, cet anneau est glissé à distance sur le milieu et la culture du mésenchyme ainsi isolé est poursuivie pendant 5 à 6 jours.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Lorsque le mésenchyme, prélevé à 3,5 jours, a été associé pendant 24 h à l'épithélium otique de même âge, il n'est pas capable de se différencier

en cartilage. Par conséquent, l'induction a été insuffisante et le récepteur reste indéterminé.

Structure.	Mésenchyme.	Précartilage.	Cartilage.	Totaux
Association 24 h : otocystes + mésenchyme...	1	20 (6 peu évolués)	0	21
Association 48 h	0	12 (3 peu évolués)	4	16
Association 72 h	0	12 (2 peu évolués)	3	15
Témoins sans association	13	0	0	13

Lorsque l'association a duré 48 h, le mésenchyme peut alors s'autodifférencier en cartilage : il est déterminé.

Le résultat n'est pas qualitativement différent si l'association est prolongée pendant 72 h.

Par conséquent, on peut évaluer à environ 2 jours la durée de l'action inductrice *in vitro*, capable de déterminer le mésenchyme indifférent de 3,5 jours à évoluer en cartilage. En d'autres termes, la période inductrice du mésenchyme otique antérieur doit se terminer vers $3,5 + 2 = 5,5$ jours.

Les résultats numériques obtenus soulèvent quelques observations. D'abord on peut noter un certain fléchissement de la proportion des explants différenciés en cartilage après une action inductrice de 72 h par rapport à ceux induits pendant 48 h : 4 explants sur 16 contre 3 sur 15. Cette différence n'a cependant pas de signification statistique.

D'autre part, la différenciation d'explants de 3,5 jours induits pendant 2 jours *in vitro*, est moins bonne que celle d'explants de 5,5 jours qui ont subi la même durée d'induction *in ovo*. En effet, dans le premier groupe, le cartilage est présent dans 4 cas sur 16, et dans le second 10 fois sur 19 (Benoit, 1963) ([3]). Ce rendement médiocre de l'induction *in vitro* est dû vraisemblablement à des pertes de substance inductrice, qui est en outre diluée dans le liquide imprégnant les explants et doit franchir l'obstacle de la membrane vitelline.

Ces détails mis à part, le résultat essentiel demeure : il faut environ 2 jours pour induire *in vitro* du mésenchyme otique antérieur, indifférent, à évoluer en cartilage.

Ces expériences montrent en outre qu'une induction exercée pendant 1 jour, permet dans 20 cas sur 21 une certaine différenciation du mésenchyme jusqu'au stade de précartilage, qui ne peut cependant être dépassé. La constance de ces résultats montre l'intérêt de l'état intermédiaire obtenu à la suite d'une action inductrice insuffisante. Le mésenchyme est devenu capable d'évoluer, mais il n'a pas atteint le stade de la détermination, qui seul permet sa transformation en cartilage.

En résumé, l'induction du cartilage otique paraît être le résultat de l'action quantitative d'une substance diffusible sur le mésenchyme. Cet aspect complète ce que nous savions de la spécificité de l'action inductrice (Benoit, 1960) ([2]).

(*) Séance du 16 décembre 1963.
([1]) J. A. A. BENOIT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1705.
([2]) J. A. A. BENOIT, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12e série, 2, 1960, p. 323-385.
([3]) J. A. A. BENOIT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3478.
([4]) ÉT. WOLFF et ÉM. WOLFF, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4076.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

PHYSIOLOGIE. — *Effets comparés du lactose et de l'acide malonique, notamment sur l'utilisation du calcium par le Rat.* Note (*) de M. **Paul Louis Fournier** et Mlle **Yvonne Dupuis** [1], présentée par M. Robert Courrier.

La présence de lactose ou d'un inhibiteur, l'acide malonique, dans le régime, protège le jeune Rat des troubles de l'hypoparathyroïdisme et du rachitisme expérimental. Un même mécanisme d'inhibition pourrait rendre compte des divers effets du lactose.

En plus de la vitamine D dont l'action est devenue classique, le lactose et divers autres composés, glucidiques généralement, remplissent des fonctions de facteur d'utilisation du calcium. En l'absence de ce facteur, le jeune Rat présente les troubles de l'hypoparathyroïdisme et du rachitisme expérimental [2].

Ce rôle de facteur de l'utilisation du calcium peut aussi être tenu, pendant quelques temps, par certains inhibiteurs du métabolisme énergétique, le fluorure et le fluoroacétate de sodium [3].

Nous comparons présentement les effets du lactose à ceux d'un autre inhibiteur, l'acide malonique.

Conditions expérimentales. — Trente rats albinos de l'élevage du laboratoire sont répartis, dès le sevrage, en trois lots semblables. Ceux du lot « témoin » reçoivent un régime de composition centésimale suivante : caséine purifiée, 18 ; amidon de blé, 69,5 ; huile d'arachide, 8 ; mélange salin [4], 3 ; mélange vitaminique [5], 1 ; acétate d'axérophtol, 0,0002 ; TiO_2, 0,5. Dépourvu de vitamine D, ce régime contient du calcium en quantité normale (0,6 %) et de façon équilibrée (Ca/P = 1,6). Les régimes des lots « lactose » et « malonique » ne diffèrent du précédent que par la substitution de 20 % de lactose ou de 3 % d'acide malonique à des proportions équivalentes d'amidon.

On compare les rats des trois lots sur trois points bien caractéristiques de l'activité du lactose :

1° l'utilisation du calcium jugée sur le niveau de la calcémie, sur l'aspect de la zone endochondrale du tibia, la taille des parathyroïdes et sur l'excitabilité nerveuse mesurée d'après la chronaxie ;

2° la teneur des urines en certains acides du cycle de Krebs : acides citrique et α-cétoglutarique ;

3° les signes bruts d'une hémolyse et d'une régénération globulaire accrues : couleur des fèces et de la moelle osseuse ; recherche de l'hémosidérine dans la rate [6].

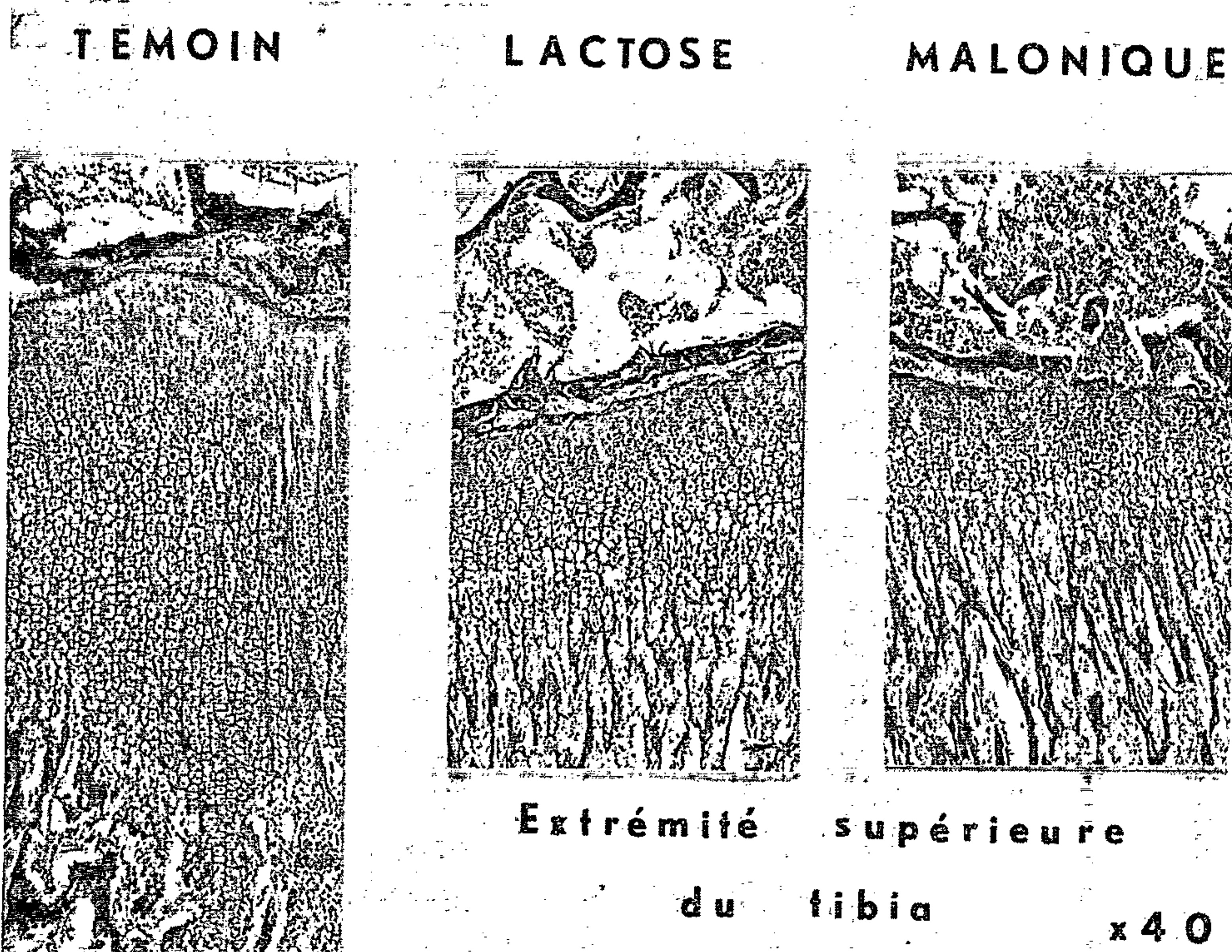
On surveille le poids des animaux et la quantité de nourriture qu'ils ingèrent. Le 18e jour d'expérience, les acides citrique et α-cétoglutarique sont dosés dans l'urine de chaque animal. On procède aussi aux mesures

de chronaxie par la technique de l'excitation percutanée, sur animal éveillé, des nerfs extenseur et fléchisseur des orteils ([7]).

	Lots.		
	Témoin.	Lactose.	Malonique.
1° *Utilisation calcique :*			
Calcémie (mg/l)	61 ± 6	103 ± 5	98 ± 6
Chronaxie (mμF) Extension	55 ± 1,3	27 ± 1	26 ± 1,3
Chronaxie (mμF) Flexion	67 ± 2	47 ± 1	47 ± 1,5
Tétanie (au sacrifice)	+	0	0
Taille des parathyroïdes	Grosse	Petite	Variée
Degré de rachitisme osseux	++++++	0 à +	0 à ++
2° *Composition de l'urine :*			
Acide citrique (mg/jour)	1,5 ± 0,3	6 ± 1,5	9 ± 2,1
Acide α-cétoglutarique (mg/jour)	1 ± 0,4	4,6 ± 1,3	9 ± 2,7
3° *Signe d'hémolyse :*			
Coloration des fèces	Grise	Jaune	Parfois jaune
Coloration de la moelle	Rouge	Pourpre	Pourpre
Hémosidérine splénique	0	+	+

Résultats. — Deux faits ressortent de l'examen des valeurs du tableau et de l'observation des photographies :

1° les rats du lot « témoin », rats qui reçoivent un régime bien pourvu en calcium, présentent tous les signes d'une profonde carence physiologique en cet élément : la calcémie, avec une valeur moyenne de 61 mg/l, est très



abaissée, tandis que la chronaxie est anormalement élevée. Souvent on note des crises tétaniques au sacrifice. Les parathyroïdes sont très hypertrophiées, malgré des signes évidents d'insuffisance fonctionnelle. L'ossification est perturbée, le cartilage épiphysaire est fortement et irrégulièrement épaissi ; la ligne d'ossification est anfractueuse ; les travées osseuses sont rares, larges, sinueuses, disposées sans ordre ;

2° les animaux des lots « lactose » et « malonique » ont un même comportement différant en tout des rats « témoin ». Ils présentent les réactions biochimiques, physiologiques et morphologiques caractérisant une utilisation calcique normale. Leurs urines contiennent de fortes quantités d'acides citrique et α-cétoglutarique. Des fèces jaunes, un dépôt précoce et constant d'hémosidérine dans la rate indiquent une exaltation des phénomènes hémolytiques compensée par une réaction hématopoïétique dont la couleur avivée de la moelle est le témoin ([6]).

Discussion. — Le lactose est pris ici comme le type du facteur d'utilisation du calcium. Ce choix découle d'une longue suite de travaux où le lactose sert de corps de référence dans l'étude de l'efficacité de divers facteurs, celle notamment de la vitamine D. Plusieurs de ces travaux établissent que, à l'égard de la prévention ou du traitement de la carence physiologique en calcium, la vitamine et le lactose, ont, à la dose près, une activité semblable [([8]), ([9])].

Comme la plupart de celles qui l'ont précédée, cette expérience dure trois semaines. Ce temps est suffisant pour que la calcémie des animaux dont le régime est dépourvu de facteurs d'utilisation du calcium s'abaisse régulièrement à 60 mg/l et qu'apparaisse clairement l'action bénéfique de facteurs dont l'ingestion permet le maintien d'une calcémie normale.

A ne considérer que son action sur l'utilisation du calcium, le lactose, dans les conditions expérimentales actuelles, joue un rôle très favorable. Il en va tout autrement en d'autres circonstances où le lactose se révèle nocif. C'est le cas de la galactosémie, naturellement observée chez le nourrisson ou provoquée chez l'animal par l'administration de fortes quantités de lactose.

Dans la galactosémie, une insuffisance enzymatique entrave l'isomérisation du galactose-phosphate en glucose-phosphate ([10]). Ce fait doit être rapproché de ce que certains composés réfractaires aux oxydations, le mannitol par exemple sont, à l'égal du lactose, actifs sur l'utilisation du calcium ([11]). Une inhibition du métabolisme énergétique résulte-t-elle de la présence de ces composés glucidiques difficiles à métaboliser ? La ressemblance frappante des effets du lactose et de l'acide malonique, type même de l'inhibiteur compétitif, semble très favorable à la thèse selon laquelle le lactose agirait par inhibition. Un certain degré d'inhibition serait absolument nécessaire ; puis se développeraient des désordres à mesure qu'augmenterait le degré d'inhibition. Que l'aconitase ([12]) et la succinodéshydro-

génase ([13]) soient inhibées, *in vitro*, par le calciférol étaye une telle conception. La diminution de l'activité de la glucose-6-phosphodéshydrogénase causée, chez le galactosémique, par l'accumulation de galactose-phosphate irait aussi dans le même sens. Mais ce dernier point est si controversé ([14]) que ces aperçus sur l'inhibition ne sauraient qu'orienter les recherches.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme J. Gambier et de Mlle H. Saussay.

([2]) P. FOURNIER et Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3573.

([3]) P. FOURNIER et Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2238.

([4]) R. HUBBEL, L. MENDEL et A. WAKEMAN, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.

([5]) J. FISCHER, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 49.

([6]) P. FOURNIER et M. PIETTE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2765.

([7]) Mme H. Mazoué et M. P. Chauchard ont procédé aux mesures de la chronaxie.

([8]) Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2587.

([9]) L. QUÉNETTE et P. FOURNIER, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 968.

([10]) H. M. KALCKAR, E. P. ANDERSON et K. J. ISSELBACHER, *Biochem. Biophys. Acta*, 20, 1956, p. 262.

([11]) Y. DUPUIS et P. FOURNIER, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 237.

([12]) E. BRUCHMANN, *Naturwissenschaften*, 48, 1961, p. 525.

([13]) J. C. GOUNELLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 451.

([14]) O. TOUSTER, *Carbohydrate metabolism*, in *Ann. Rev. Biochem.*, 31, 1962, p. 407.

(*Laboratoire de Physiologie des Vitamines de l'École pratique des Hautes Études, 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Croissance hépatique fœtale et postnatale du Rat : teneurs en acides nucléiques et en phospholipides* (1). Note (*) de Mlle **Christiane Lafarge** et M. **Charles Frayssinet**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans le foie fœtal, les concentrations en acides nucléiques sont très élevées par rapport à celles de l'adulte. Au contraire, les concentrations en phospholipides sont faibles pendant toute la vie fœtale. L'évolution des acides nucléiques en trois étapes cadre bien avec l'évolution en trois phases des populations cellulaires du foie.

Il est difficile d'avoir à l'heure actuelle une vue d'ensemble sur les aspects biochimiques de la croissance hépatique fœtale et postnatale chez le Rat ; soit que les travaux effectués ne portent que sur des étapes limitées du développement [(2), (5), (6), (7), (11)], soit que les résultats soient exprimés en termes se prêtant mal à une interprétation biologique [(8) à (12)].

Dans cette Note, nous étudions les modifications de constitution en acides nucléiques et en phospholipides du foie au cours de la croissance fœtale et postnatale du Rat de souche Wistar, l'évolution de ces constituants biochimiques nous permettant de tirer des conclusions sur l'évolution des populations cellulaires du tissu hépatique au cours de cette même croissance. Un Mémoire plus détaillé de nos résultats sera publié par ailleurs.

Techniques. — Les fœtus ont été prélevés du 15e au 21e jour de la gestation, les nouveau-nés sacrifiés 3 jours après la naissance, les jeunes rats 3 jours avant et 5 jours après le sevrage. Les séparations d'acides nucléiques et de phospholipides ont été faites par la méthode de Schmidt et Thannhauser (10), modifiée par Y. Moulé (9). Les dosages ont été effectués, d'une part sur l'homogénat total de l'organe, d'autre part sur les noyaux isolés par centrifugation en milieu saccharose 2,2 M selon la technique de Chauveau (4).

Expression des résultats. — Pour chaque constituant, nous avons trois modes d'expression de nos résultats.

— La concentration exprimée en microgrammes de phosphore par gramme de foie frais.

— La quantité totale du constituant dans le foie, obtenue en multipliant la concentration du constituant par le poids de l'organe.

— Le rapport de ce constituant au DNA représentant la teneur moyenne de ce constituant par cellule.

Résultats. — Ils sont groupés sur le tableau en mettent en évidence les faits suivants :

1° Les concentrations en DNA et en RNA, très élevées pour les premiers groupes de fœtus, s'abaissent du 19e jour de la vie fœtale au sevrage.

Au contraire, la concentration en PL hépatiques faible pendant toute la vie fœtale, augmente brusquement après la naissance.

2° La quantité totale de DNA contenue dans le foie s'élève du 15e au 18e jour de la vie fœtale, *reste stable de ce jour au* 3e *jour de la vie postnatale*, puis augmente à nouveau jusqu'au sevrage, alors que les quantités totales de DNA et de PL contenues dans le foie ne cessent d'augmenter pendant toute la croissance.

3° Les rapports RNA cyto/DNA et PL cyto/DNA stables du 15e au 18e jour de la vie fœtale s'élèvent ensuite régulièrement.

4° Les rapports RNA nucl./DNA et PL nucl./DNA sont élevés pendant toute la croissance pré et postnatale.

Discussion des résultats et conclusions. — En tenant compte des données histologiques, nos résultats biochimiques nous permettent de distinguer trois phases dans le développement fœtal et postnatal du Rat.

— *Du* 15e *au* 18e *jour de la vie fœtale*, l'augmentation de la quantité totale de DNA hépatique se poursuit. Nous savons depuis les travaux de Boivin, Vendrely et Vendrely [3] que le taux de DNA d'une cellule, somatique est une valeur constante et que, par conséquent, l'augmentation de la quantité de DNA d'un organe tel que le foie embryonnaire, ne contenant pas de cellules polyploïdes est un indice de l'augmentation du nombre de ses cellules. Pour ces même stades évolutifs, nous remarquons une stabilité des rapports RNA cyto/DNA et PL cyto/DNA, c'est-à-dire des teneurs par cellule en ces deux constituants. La croissance se fait donc par hyperplasie sans hypertrophie cellulaire.

— Du 19e *jour de la vie fœtale au* 3e *jour de la vie postnatale*, l'accroissement des quantités cytoplasmiques de RNA et de PL traduit une augmentation de la taille moyenne des cellules des différentes populations cellulaires du foie. Par ailleurs, la quantité totale de DNA hépatique et par conséquent le nombre de cellules change peu, en dépit de l'intense activité mitotique du foie dont témoignent les rapports élevés des constituants nucléaires au DNA.

Pendant cette seconde phase de croissance, le foie est le siège d'un important remaniement cellulaire : les hépatoblastes se différencient en hépatocytes, mieux structurés et plus volumineux; pendant ce même temps, ils tendent à se substituer aux cellules des foyers érythropoïétiques qui occupaient jusqu'alors une place prépondérante dans le foie mais vont peu à peu disparaître.

— *Après la naissance*, lorsque les foyers érythropoïétiques ont disparu, nous avons une phase de croissance par hyperplasie et hypertrophie cellulaire. En effet, la quantité totale de DNA contenue dans le foie augmente, il s'ensuit une augmentation du nombre de cellules en dépit de l'existence d'un faible pourcentage de cellules tétraploïdes, d'autre part les rapports RNA cyto/DNA et PL cyto/DNA traduisent une augmentation de la taille de cellules et rendent compte de la complexité croissante de la cellule hépatique.

Caractéristiques des animaux.	Poids du corps (g).	Poids du foie (g).	Cellules entières. µg de P. DNA. Concentration par gramme de foie frais.	µg de P. DNA. Quantité totale.	µg de P. RNA. Concentration par gramme de foie frais.	µg de P. RNA. Quantité totale.	$\frac{\text{P. RNA}}{\text{P. DNA}}$.	µg de P. PL. Concentration par gramme de foie frais.	µg de P. PL. Quantité totale.	$\frac{\text{P. PL}}{\text{P. ADN}}$.	Noyaux. $\frac{\text{P. RNA}}{\text{P. DNA}}$.	Noyaux. $\frac{\text{P. PL}}{\text{P. DNA}}$.
Fœtus.												
15e j. (7) (*)...	0,27	0,012	1 085	13	1 450	19	1,35	700	8	0,64	–	–
	± 0,01	±0,001	± 27	± 1,3	± 73	± 1	±0,05	± 48	± 0,7	±0,03		
16e j. (3)......	0,48	0,033	1 085	40	1 275	45	1,18	605	21	0,56		
	± 0,05	±0,009	± 86	± 7	± 85	± 7,5	±0,03	± 43	± 3	±0,03		
17e j. (6)......	0,73	0,055	1 130	80	1 385	75	1,21	600	34	0,53	0,35	0,19
	± 0,04	±0,004	± 40	± 10	± 125	± 5	±0,08	± 21	± 3	±0,02	±0,04	±0,02
18e j. (9)......	1,20	0,092	1 110	100	1 340	121	1,20	655	60	0,59	(7)	
	± 0,03	±0,011	± 70	± 6	± 155	± 13	±0,08	± 35	± 5	±0,06		
19e j. (5)......	1,93	0,140	705	100	980	135	1,46	605	85	0,90		
	± 0,06	±0,007	± 92	± 16	± 50	± 11	±0,15	± 15	± 10	±0,15	0,40	0,22
20e j. (8)......	3,10	0,230	570	120	940	215	1,62	580	135	1,03	±0,03	±0,03
	± 0,12	±0,016	± 23	± 12	± 37	± 6	±0,09	± 17	± 10	±0,06	(8)	
21e j. (10).....	4,16	0,290	395	103	860	225	2,23	605	155	1,65		
	± 0,11	±0,023	± 20	± 9	± 24	± 15	±0,13	± 30	± 8	±0,12		
3 jours après la naissance (10).	7,5	0,240	400	95	925	220	2,45	960	235	2,55	0,23	0,16
	± 0,4	±0,017	± 18	± 4	± 30	± 16	±0,16	± 18	± 14	±0,15	±0,07	±0,03
3 jours avant le sevrage (7)...	30	1,30	280	370	975	1 250	3,45	945	1 230	3,35	0,28	0,20
	± 0,3	±0,2	± 7	± 30	± 63	± 98	±0,17	± 14	± 110	±0,07	±0,02	±0,02
3 jours après le sevrage (10)...	55	2,65	250	655	820	2 150	3,30	1 025	2 680	4,10	0,30	0,16
	± 1,2	±0,05	± 8	± 25	± 14	± 75	± 0,07	± 26	± 82	±0,08	±0,02	±0,01
Adultes (50)....	260	9,8	180	–	575	–	2,5-3,5	1 250	–	6-7	0,15-0,21	0,08-0,11

(*) Entre parenthèses le nombre de points expérimentaux.
Les moyennes sont accompagnées de leur erreur standard (Sm).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Ces recherches ont bénéficié de l'aide d'une subvention de la Caisse des Dépôts et Consignations et de la collaboration de Mlle Odile Fichot.

(2) F. BADOLETO et A. M. CALABRESE, *Ric. Scient.*, 26, no 4, 1956, p. 1116-1127.

(3) A. BOIVIN, R. VENDRELY et C. VENDRELY, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1061.

(4) J. CHAUVEAU, Y. MOULÉ et CH. ROUILLER, *Exptl. Cell. Res.*, 11, 1956, p. 317.

(5) J. N. DAVIDSON, *Cold Spring Harbor Symp.*, XII, 1947, p. 50.

(6) M. ENESCO et C. P. LEBLOND, *J. Embryol. Exp. Morph.*, 10, no 4, 1962, p. 530-562.

(7) M. FUKUDA et A. SHIBATANI, *J. Biochem.* (Japon), 40, 1953, p. 95-110.

(8) I. GESCHWIND et C. H. LI, *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 467-471.

(9) Y. MOULÉ, *Arch. Sc. Physiol.*, 7, 1953, p. 161.

(10) G. SCHMIDT et S. J. THANNHAUSER, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.

(11) R. Y. THOMSON, F. C. HEAGY, W. C. HUTCHISON et J. N. DAVIDSON, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 460-474.

(12) K. WIRTH et K. SCHREIER, *Hoppe Seyler's Z.*, 304, 1956, p. 182.

(Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse, Villejuif.)

PHYSIOLOGIE. — *Perfectionnement en cinédensigraphie permettant l'enregistrement simultané de la circulation et de la ventilation pulmonaire locale de la même région.* Note de (*) M. **Maurice Marchal**, Mme **Marie-Thérèse Marchal** et M. **Christophe Benardeau**, présentée par M. Léon Binet.

Nous référant à nos précédentes Communications, nous rappelons que la cinédensigraphie consiste à enregistrer la pulsatilité du parenchyme pulmonaire au moyen d'une cellule photoélectrique placée devant la clarté du poumon pendant la radioscopie. Ceci nous donne, ainsi que nous l'avons montré une pulsatilité qui correspond bien à la circulation artérielle pulmonaire. Une autre méthode, la statidensigraphie, nous donne la ventilation locale ou générale du parenchyme pulmonaire. Elle consiste également à mettre des cellules photoélectriques mais reliées à un circuit électronique différent pour obtenir les variations dues à la densité du parenchyme pulmonaire qui correspond, pendant la respiration, aux variations de la quantité d'air qui pénètre ou qui quitte le parenchyme pulmonaire.

Il est intéressant d'enregistrer simultanément la circulation et la ventilation exactement de la même zone du poumon. Pour cela, il fallait qu'un seul scintillateur ou un seul écran fluorescent permette à deux circuits différents d'enregistrer simultanément la circulation et la ventilation. C'est ce que nous avons réalisé (*voir* schéma). Par la même occasion, nous avons perfectionné le dispositif détecteur de lumière du photomultiplicateur de façon à laisser ce dernier avec son blindage sur les côtés de l'écran radioscopique et à ne garder qu'un petit écran en face de la région qu'on désire enregistrer. On n'a ainsi aucune ombre parasite devant l'écran et le centrage en est grandement facilité. Mais de plus, comme le petit écran fluoroscopique n'est pas opaque aux rayons X, on peut voir au travers les artérioles qui sont enregistrées et l'on peut les radiographier. Ce dispositif augmente donc considérablement la précision de la cinédensigraphie. A partir de ce même écran, on recueille les données nécessaires pour la statidensigraphie.

Pour obtenir ces deux signaux différents, il s'agit de séparer la porteuse de la modulation. Les variations intenses et lentes de l'amplitude de la porteuse nous donneront le statidensigramme et en éliminant la porteuse, nous recueillerons après amplification supplémentaire la modulation seule, c'est-à-dire la pulsatilité artérielle du parenchyme. Cette dernière modulation étant périodique, de faible amplitude et de fréquence plus élevée que la première.

Dans ce but, nous appliquons le courant de sortie du photomultiplicateur à un organe adaptateur d'impédance qui dirige ce courant sur une première voie comprenant des organes d'amplification. Cela nous donnera la ventilation de la portion du poumon étudié. D'autre part une fraction de ce

courant est, à partir de cet adaptateur d'impédance, dirigée sur une deuxième voie électrique comprenant des organes de filtration électriques. Les filtres étant tels qu'ils ne laissent passer que la modulation, le signal recueilli est amplifié par un amplificateur d'un gain supérieur à celui de la première voie. Le signal traduit la pulsatilité transmise à la cellule photoélectrique par les fines artérioles pulmonaires périphériques. On obtient ainsi deux courbes sur le film d'enregistrement. La première étant le statidensigramme et au-dessous de celle-ci la pulsatilité artérielle, c'est-à-dire le cinédensigramme. Si le sujet respire pendant cet enregistrement, il y a une variation simultanée des deux courbes et l'on peut se rendre compte de l'influence exacte de l'inspiration ou de l'expiration sur l'amplitude du pouls pulmonaire sachant qu'à chaque instant T du cinédensigramme correspond un instant T′ identique sur le statidensigramme.

A noter que par ce procédé, la durée totale de cet examen est réduite de moitié et l'on est obligé d'utiliser une seule cellule photoélectrique au lieu de deux qui étaient nécessaires jusqu'à présent.

Nous avons encore été plus loin dans le perfectionnement de ce procédé. Ainsi que nous le faisons tous les jours à l'hôpital Saint-Antoine, nous prenons la moyenne des amplitudes du cinédensigramme d'une région que nous divisons ensuite par l'étalonnage de façon à obtenir un index circulatoire réel du poumon. Nous pouvons encore le faire plus facilement sur le film actuel en divisant la moyenne des amplitudes cinédensigraphiques par la moyenne des amplitudes statidensigraphiques. Mais comme cet enregistrement est simultané nous pouvons le faire par voie électronique. Cette division, nous la faisons actuellement par un moyen électronique, c'est-à-dire par un montage du type « quotient métrique » qui nous donne automatiquement la quantité entre d'une part la moyenne arithmétique A de la profondeur de modulation de densité de l'obstacle examiné due à la circulation sanguine et d'autre part la valeur moyenne S de la valeur absolue de cette densité. Cette courbe résultante est enregistrée par un galvanomètre directement sur le film qui comporte alors quatre tracés soit du haut en bas du statidensigramme, un cinédensigramme, puis le quotient des deux valeurs et ensuite un électrocardiogramme.

Ainsi que nous l'avons montré au cours de plusieurs congrès et encore récemment au congrès de New-Delhi les études comparatives entre ces différents index de circulation et les valeurs obtenues par la bronchospirométrie nous donnent des résultats identiques, ce qui prouve bien que ce quotient A/S est en relation directe avec la circulation artérielle réelle de la région examinée. On peut alors par simple lecture sur la troisième voie connaître à chaque instant la valeur arithmétique de l'indice circulatoire.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

PHYSIOLOGIE. — *L'action adrénalinogène du potassium est-elle renforcée par l'ésérine ? Comparaison avec celle de l'acétylcholine.* Note (*) de M. **René Hazard** et Mme **Annick Rénier-Cornec**, présentée par M. Léon Binet.

Dans une Note précédente ([1]) nous avions exposé brièvement les premiers résultats que nous avions obtenus en comparant sur le même animal les modifications apportées par l'ésérine aux actions hypertensives exercées respectivement par l'ion potassium et l'acétylcholine.

L'importance théorique du sujet nous a incités à multiplier les expériences. Notre statistique actuelle porte sur 10 chiens que nous avons soumis à l'action de doses croissantes d'ésérine afin de déterminer comparativement

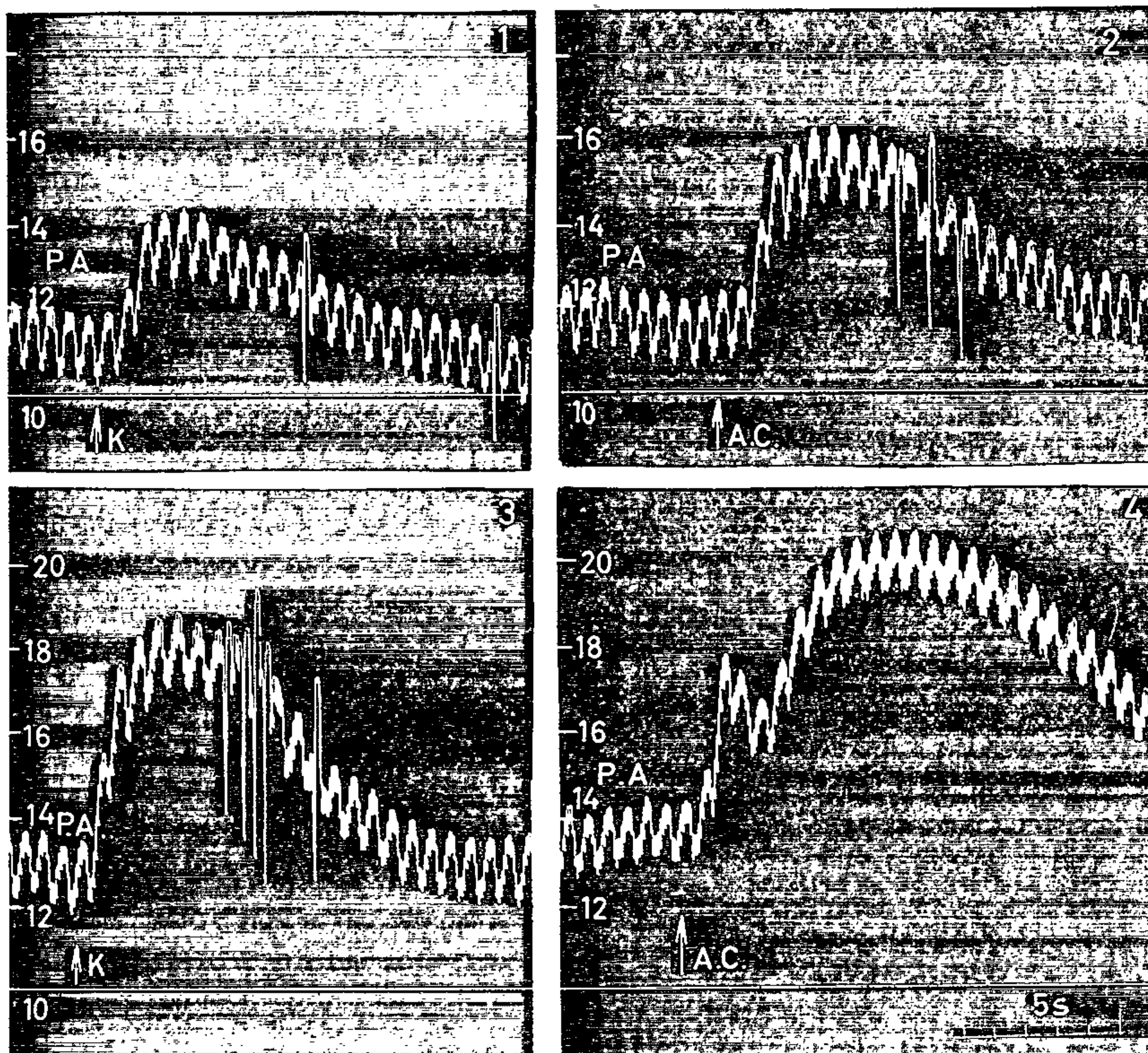


Fig. 1. — Chien ♂ de 11,500 kg. Chloralosé. Respiration artificielle. Vagotomie double. Pression carotidienne avec repères en centimètres de mercure. Sulfate d'atropine : 0,001 g/kg (voie i/v). Canule placée dans l'artère rénale pour les injections intraartérielles (i/a), l'aorte abdominale étant pincée pendant ces injections.

L'animal reçoit par la voie i/a : en 1 et 3, en K, 1 ml d'une solution de KCl à 1,5 %; en 2 et 4, en A. C., 0,25 ml d'une solution de chl. d'acétylcholine à 1 ‰; entre 2 et 3, 0,5 mg par kilogramme de salicylate d'ésérine.

En bas à droite : les temps (5 s).

sur le même animal les conditions optimales du renforcement du sel métallique (KCl) et du dérivé cholinique.

Pour les premières doses de 0,1 à 0,3 mg de salicylate d'ésérine — toujours rapportées au kilogramme d'animal — nous avons observé sur cinq chiens une augmentation constante de l'acétylcholine alors que KCl n'était pas modifié chez trois animaux et qu'il était augmenté dans deux cas dont un avec, sensiblement, la même intensité que l'acétylcholine.

Pour les premières doses de 0,5 mg nous avons noté sur cinq animaux : 2 fois une faible augmentation (*fig.* 1), 2 fois pas de modification (*fig.* 2), 1 fois une diminution de KCl. L'acétylcholine a été fortement augmentée 5 fois sur 5.

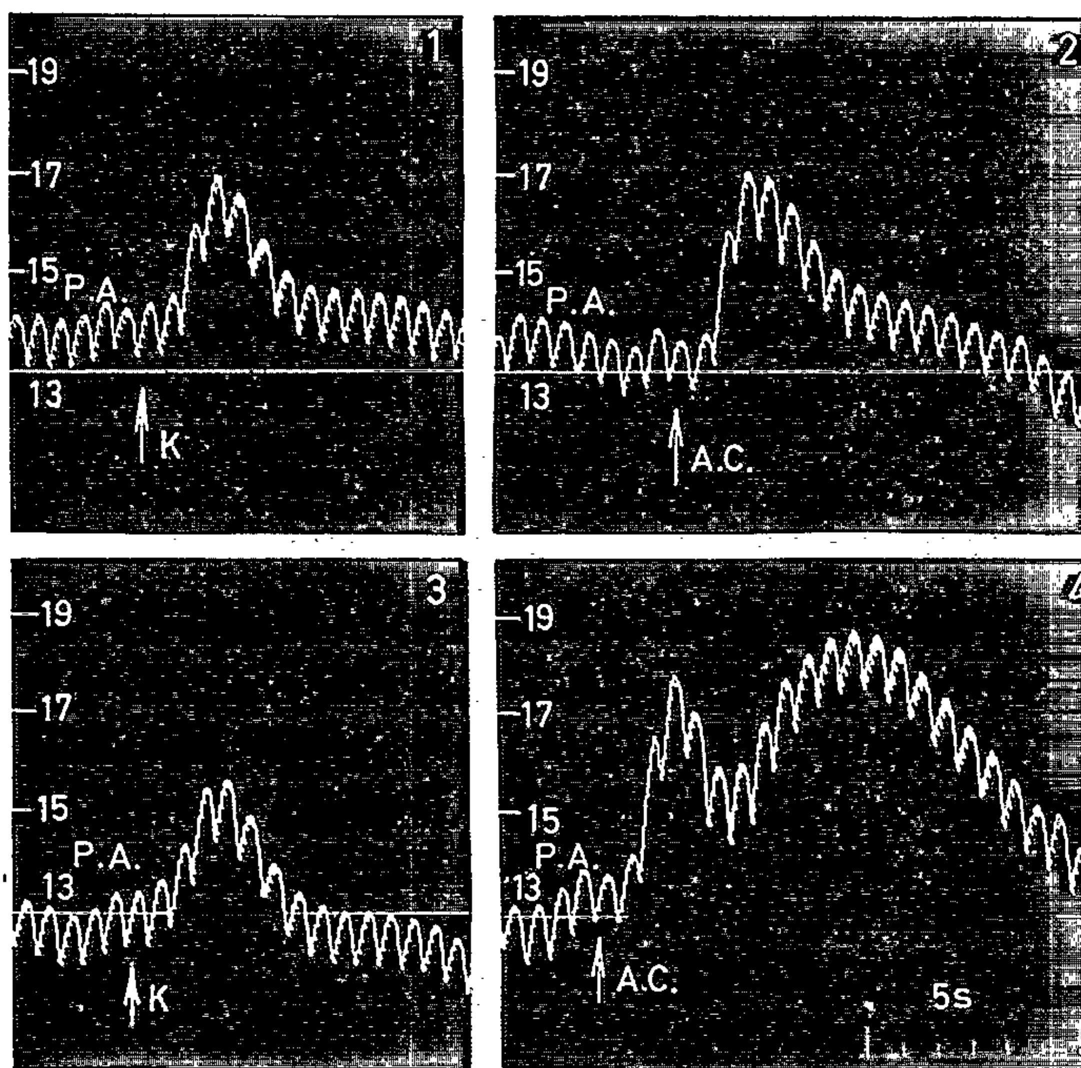


Fig. 2. — Chien ♂ de 7 kg. Mêmes indications générales que pour la figure 1. L'animal reçoit par la voie i/a : en 1 et 3, en K, 0,5 ml d'une solution de KCl à 1,5 %, en 2 et 4, en A. C., 0,25 ml d'une solution de chl. d'acétylcholine à 1 ‰; entre 2 et 3, 0,5 mg par kilogramme de salicylate d'ésérine.

Les secondes injections de 0,5 mg (exceptionnellement 0,2 et 0,3 mg) d'ésérine faites à 10 chiens ont provoqué 4 fois une légère augmentation, 5 fois aucune modification et 1 fois une diminution de l'action du potassium; 7 fois sur 10 l'acétylcholine a subi encore une nouvelle augmentation, supérieure à la première et 3 fois un renforcement moindre que celui qu'avaient produit les premières doses d'ésérine.

D'autres injections d'ésérine à la dose 1 mg ont produit sur 10 animaux : pour KCl, 2 fois le maintien de l'augmentation précédente, 4 fois le maintien de l'hypertension initiale et 4 fois la diminution de l'hypertension primitive, avant toute injection d'ésérine. Pour l'acétylcholine, neuf augmentations

égales ou inférieures aux précédentes. Dans un cas, où l'hypertension provoquée par KCl se montrait, en présence d'ésérine, inférieure à la normale primitive, l'acétylcholine reprenait sa valeur initiale.

La statistique d'ensemble sur nos 10 animaux montre que l'ésérine, quelle que soit la dose utilisée, renforce d'une manière habituelle l'action de l'acétylcholine et d'une manière beaucoup moins fréquente celle de KCl. En outre, ce renforcement a toujours été plus intense pour l'ester de la choline que pour KCl; dans un cas seulement sur 10, ce renforcement s'est montré égal pour l'un et l'autre.

Ces résultats confirment nos conclusions précédentes. Ils établissent un élément de dissociation supplémentaire entre l'acétylcholine et KCl. En ce qui concerne KCl, nous avons en somme constaté que son action adrénalinogène peut être, suivant les animaux et suivant les doses d'ésérine utilisées, ou bien légèrement renforcée (cas le moins fréquent) ou bien simplement maintenue sans modification, ou même diminuée.

Il semble exister aussi pour l'acétylcholine une dose optimale pour son renforcement par l'ésérine.

La variabilité des réactions de KCl devant l'anticholinestérasique rend encore plus difficile à résoudre le problème posé, mais elle peut au moins expliquer les divergences observées entre les résultats publiés par différents auteurs avant nous ([2]).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) R. HAZARD et A. RÉNIER-CORNEC, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2750.

([2]) *Physiologie du potassium*, Paris, 14-18 juin 1954, éditions du C. N. R. S., Paris, 1 volume de 170 pages; R. HAZARD, *Potassium et Parasympathique*, p. 31-38.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le réendormissement provoqué chez le Rat par une variation brusque de température ambiante* (1). Note (*) de MM. **Paul Lechat** et **Gilles Streichenberger**, présentée par M. Alfred Fessard.

Il est possible de réendormir des rats en les soumettant à une variation brusque de température ambiante, soit dans le sens d'une élévation, soit dans le sens d'une diminution. Pour un écart de 20°, la durée du second sommeil atteint souvent et même dépasse la moitié de celle du premier. Le phénomène s'observe après sommeil induit par différents hypnotiques, barbituriques et non barbituriques.

La possibilité de faire réapparaître l'action apparemment terminée d'une substance, par l'administration d'une autre drogue sans analogie chimique ni pharmacologique avec la première, est déjà connue dans le domaine des hypnotiques, des anesthésiques locaux et des curarisants.

Rapporté pour la première fois en 1951 par Lamson, Greig et Hodby (2), le phénomène de réendormissement se traduit par la possibilité de plonger dans un second sommeil, par une simple injection de glucose, un animal qui vient de se réveiller. Cette action appelée « effet glucose » ne s'observe que chez certaines espèces animales et vis-à-vis de certains hypnotiques seulement. En fait, de nombreuses substances sont capables de provoquer ce réendormissement. On sait, d'autre part, depuis le travail de Raventos (3) en 1938, que la durée du sommeil provoqué par les barbituriques chez les Mammifères peut être influencée par la température ambiante. Nous exposons dans cette Note comment le seul fait de plonger brusquement un rat, dès son réveil, dans une enceinte de température très différente, suffit à le réendormir.

Technique. — Nous utilisons des rats albinos des deux sexes, de 200 g environ. Les animaux sont placés pendant 1 h dans une enceinte isotherme, puis ils sont endormis par une injection intraveineuse rapide de l'un des hypnotiques suivants : éthane disulfonate de méthyl-4 β chloréthyl-5 thiazole (S. C. T. Z.); chloral (hydrate); hydroxydione (succinate sodique); hexobarbital sodique; pentobarbital sodique. Les doses choisies sont connues pour provoquer chez le Rat un temps de sommeil moyen compris entre 20 et 30 mn à une température ambiante de 27° [Lechat et Lemeignan (4)]. Lors de son réveil, dès que l'animal a retrouvé non seulement ses réflexes de posture, mais encore une activité motrice spontanée, on le place dans l'enceinte portée à la température choisie (différente de celle du premier sommeil) et on le maintient sur le flanc jusqu'à ce qu'il se réendorme.

Résultats. — 1. *Passage du chaud au froid* ($40 \pm 2°$ à $20 \pm 1°$). — Nous obtenons le réendormissement avec ce type d'agression thermique pour les trois hypnotiques non barbituriques et le pentobarbital.

Hypnotiques.	Sexe des rats.	Dose (mg/kg).	Durée moyenne du 1er sommeil (mn).	Nombre d'animaux réendormis.	Durée moyenne du second sommeil (mn).
S. C. T. Z.	♂	100	39	5/7	21
	♂	85	22	7/7	46
Chloral	♂	220	21	5/9	15
Hydroxydione	♀	50	24	17/20	10
Pentobarbital	♂	20	35	8/8	32
	♀	20	68	7/8	67
Hexobarbital	♀	75	19	0/10	–

2. *Passage du froid au chaud* (20 ± 1° à 40 ± 2°). — Là encore le réendormissement est obtenu avec tous les hypnotiques choisis, sauf avec l'hexobarbital.

Hypnotiques.	Sexe des rats.	Dose (mg/kg).	Durée moyenne du 1er sommeil (mn).	Nombre d'animaux réendormis.
S. C. T. Z.	♂	100	52	7/10
Chloral	♂	220	52	5/10
Hydroxydione	♂	50	58	8/10
Pentobarbital	♂	20	20	8/10
Hexobarbital	♂	75	25	0/10

Discussion. — Le second sommeil possède les caractéristiques suivantes :

1. Il est bien dû à une variation brusque de température, car on n'observe pas de réendormissement spontané des rats maintenus à la température de leur premier sommeil.

2. Le réendormissement est très rapide lors du changement de température (entre 30 s et 2 mn).

3. Il se produit pour des variations de températures croissantes ou décroissantes à condition que l'écart soit de 15°C au minimum.

4. Il diffère sensiblement du sommeil induit par l'hypnotique ou premier sommeil. En effet, au cours de celui-ci, surtout à température ambiante élevée, les rats présentent une polypnée qui s'accentue au moment du réveil. Lors du réendormissement, ils reprennent au contraire un rythme respiratoire normal et même ralenti, qu'ils conservent jusqu'à leur nouveau réveil. D'autre part, ce deuxième sommeil semble peu profond, car le moindre stimulus externe (attouchement, bruit) réveille instantanément les animaux. Seule une étude électroencéphalographique nous permettra de préciser les caractéristiques respectives de ces deux sommeils.

5. Enfin, le réendormissement par variation de température ambiante se retrouve avec quatre sur cinq des hypnotiques utilisés. Seul l'hexobarbital fait exception : l'agitation au réveil régulièrement observée avec ce produit est peut-être responsable de cette particularité.

Le réendormissement par simple variation de température ambiante représente, à nos yeux, un phénomène suffisamment net et reproductible pour que l'étude de son mécanisme mérite d'être entreprise.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Travail exécuté avec l'aide d'une subvention de la Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique (Comité « Fonctions et Maladies du Cerveau »).

(2) P. D. LAMSON, M. E. GREIG et C. J. HODBY, *J. Pharm. exp. Therap.*, 103, 1951, p. 460.

(3) J. RAVENTOS, *J. Pharm. exp. Therap.*, 64, 1938, p. 355.

(4) P. LECHAT et M. LEMEIGNAN, *Medicina Experimentalis*, 1963 (sous presse).

(*Institut de Pharmacologie,*
21, *rue de l'École-de-Médecine, Paris,* 6e.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Modifications au cours de la veille et du sommeil des valeurs moyennes de réponses nerveuses centrales induites par des stimulations somatiques chez le Chat libre.* Note (*) de Mme **Denise Albe-Fessard**, MM. **Jean Massion**, **Robert Hall** et **Walter Rosenblith**, présentée par M. Alfred Fessard.

De recherches antérieures [(1) à (5)] il ressort que les réponses à des stimulations somatiques qu'on peut recueillir au niveau des structures, primaires et associatives, subissent des modifications d'amplitude au cours du passage du sommeil à la veille et au cours des différents stades du sommeil. Dans ces travaux la technique d'enregistrement utilisée ne permettait pas d'étudier simultanément les modifications des réponses de plus de deux structures; elle ne permettait pas non plus de fournir sur ces variations des données quantitatives précises. Aussi avons-nous eu recours dans le présent travail à une technique qui permet de dériver et de mesurer au même moment et chez le même animal les activités évoquées dans différentes structures primaires et associatives par une stimulation ménagée du nerf radial.

L'expérimentation a été réalisée sur quatre chats, porteurs d'électrodes de dérivation implantées à divers niveaux corticaux et thalamiques. Les électrodes profondes étaient bipolaires concentriques (électrode centrale mobile permettant l'exploration d'un noyau chez l'animal éveillé). Les enregistrements de surface étaient monopolaires (référence dans les sinus frontaux). La stimulation réalisée par deux électrodes implantées sur le nerf radial superficiel a été appliquée sous forme de chocs isolés répétés à la fréquence de 0,3/s [(*voir* (1)]. Les activités électriques des différentes dérivations étaient enregistrées simultanément sur bande magnétique.

Un appareil à mémoire magnétique (6) permettait ensuite de calculer pour chaque dérivation le potentiel évoqué moyen à partir de 50 réponses. Pour apprécier le comportement de l'animal, placé dans une chambre insonore, nous disposions de l'observation directe du chat à travers un hublot, de l'enregistrement continu du corticogramme et enfin d'un intégrateur des activités corticales. Cet appareil était réglé de manière à différencier de façon automatique les tracés stables à « basse énergie » (éveil ou sommeil rapide), les tracés stables à « haute énergie » (sommeil lent) et les tracés fluctuants (somnolence). Nous pouvions ainsi déterminer les périodes où devaient être sélectionnées les réponses.

La figure 1 montre en A que les réponses évoquées au niveau des noyaux centre médian-parafasciculaire (CM-Pf) grandissent nettement au cours de la somnolence et du sommeil lent et retrouvent au cours du sommeil rapide l'amplitude observée à l'état d'éveil; ceci confirme les données antérieures [(1), (3)]. Les réponses corticales associatives à courte latence décrites

sous anesthésie au chloralose ([7]) au niveau de la circonvolution marginale antérieure (*fig.* 1, B) n'apparaissent clairement que pendant les phases de somnolence ou de sommeil lent; elles remplacent à ce niveau une onde plus tardive présente pendant l'éveil et qui réapparaît au cours du sommeil paradoxal.

Au niveau du cortex sensori-moteur (*fig.* 1, C) deux activités se différencient clairement, la première à courte latence est peu modifiée ou grandit légèrement lorsqu'on passe de l'éveil à la somnolence ou au sommeil lent ; par contre, elle s'accroît nettement pendant le sommeil rapide (résultat comparable à ceux observés par d'autres auteurs). Les variations de cette première phase (que tout conduit à attribuer aux afférences primaires) s'opposent à celles des ondes lentes plus tardives qui elles, se modifient avec le comportement de la même manière que les réponses évoquées du CM-Pf.

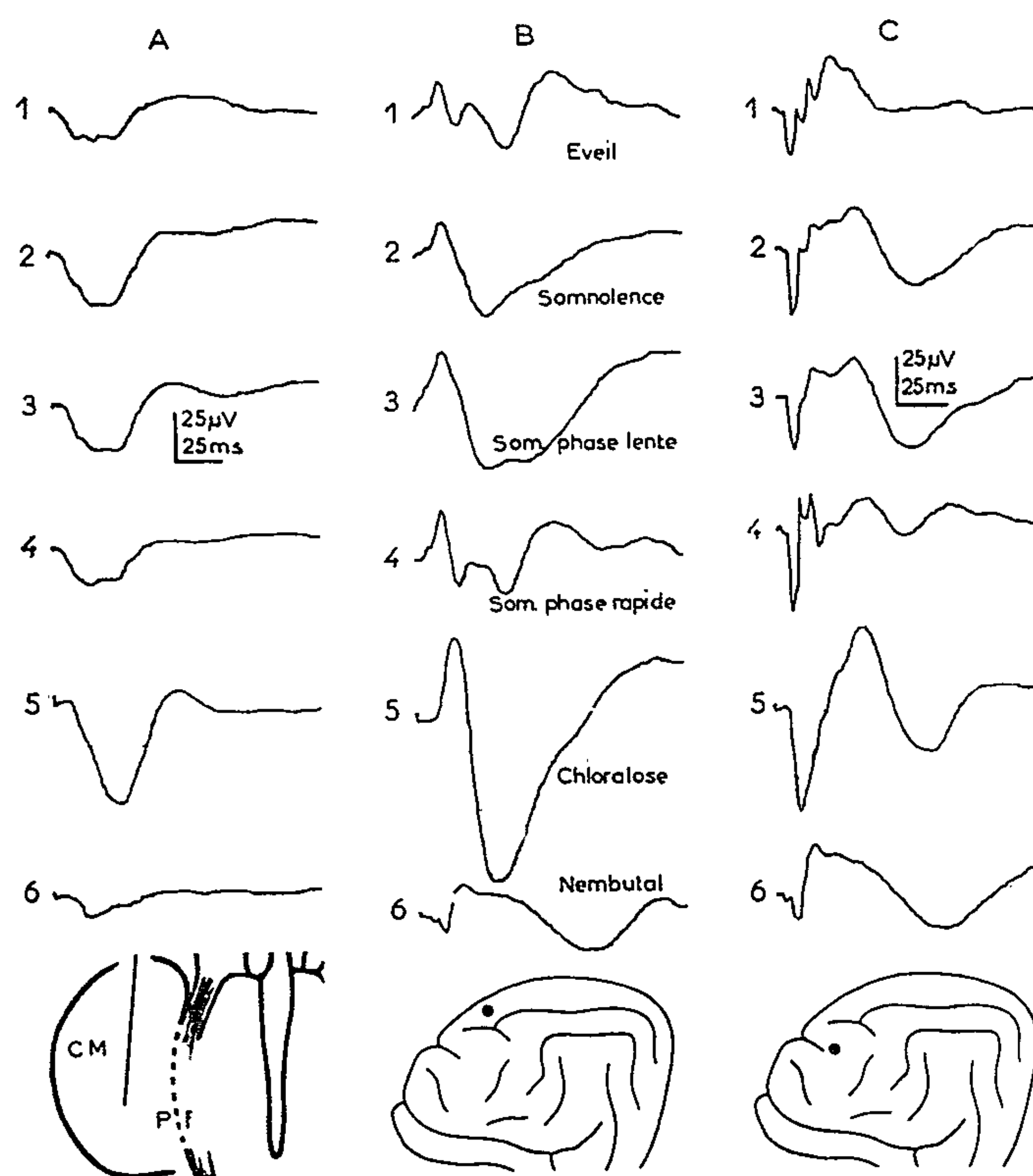


Fig. 1. — Tracés représentant chacun la moyenne des réponses à 50 stimulations du nerf radial droit chez un chat muni d'électrodes implantées, au cours de la veille et des différentes phases du sommeil (1 à 4, *voir* indications en B).

Enregistrements simultanés à trois niveaux : A, au niveau du CM-Pf; B, au niveau de la circonvolution marginale antérieure; C, au niveau du cortex sensorimoteur, à l'extrémité latérale du sillon cruciforme.

En 5 et 6, le même animal est observé après une anesthésie profonde au chloralose, puis après réveil sous anesthésie au nembutal.

Les artefacts de stimulation n'apparaissent pas généralement, car ils se trouvent immédiatement avant le début du tracé (*fig.* 1, A, B et C; *fig.* 2, A et B). Cependant dans la figure 2 C, la stimulation est indiquée. Une déviation vers le haut correspond, dans tous les cas, à une négativation de l'électrode active.

L'injection chez le même animal d'une dose anesthésique de chloralose (80 mg/kg) a permis de voir que les réponses moyennes présentaient une morphologie proche de celle des activités recueillies pendant le sommeil lent, l'amplitude moyenne des réponses étant, toutefois, nettement plus grande. Au contraire, l'anesthésie au nembutal (35 mg/kg) pratiquée deux jours après le réveil de l'animal montre une nette réduction de l'ensemble des activités évoquées, à l'exception d'une onde lente tardive qui semble être l'onde secondaire décrite par Forbes et Morison ([8]). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par M. Brazier ([9]).

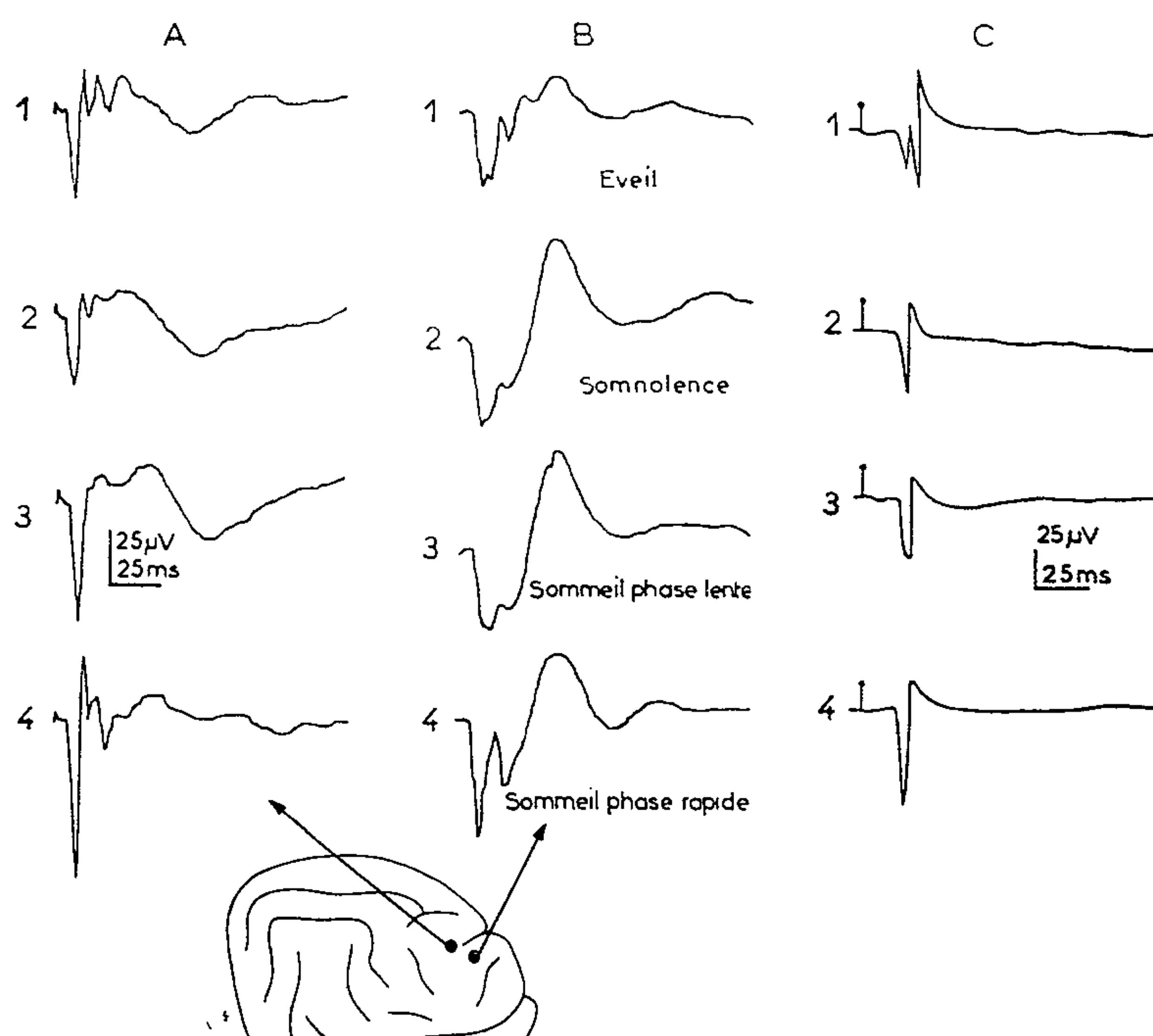


Fig. 2, A et B. — Moyenne chez un même chat de 50 réponses à la stimulation du nerf radial :

A. Au niveau de la pointe du sillon cruciforme.

B. Au niveau de la circonvolution sigmoïde antérieure. Remarquer l'accroissement de la phase primaire pendant le sommeil phase rapide (paradoxal).

C. Moyenne de 50 réponses obtenues dans les muscles de la nuque pour la même stimulation du nerf radial (*voir* texte).

La figure 2 montre en B que, au niveau de la circonvolution sigmoïde antérieure, deux composantes existent dans la réponse évoquée, l'une de type primaire dont les variations d'amplitude au cours de la veille et des différents stades de sommeil sont comparables à celles de la réponse primaire de l'aire sensorimotrice (*fig.* 2, A et *fig.* 1, C). La seconde composante est plus tardive; son amplitude et sa forme varient au cours de la veille et des phases de sommeil de façon plus complexe que les ondes lentes observées au niveau du CM ou du cortex marginal antérieur.

Certains auteurs ont cru pouvoir attribuer les activités lentes (associatives) à l'intégration d'activités musculaires provoquées par les stimulations. Nous avons donc recueilli chez un autre chat les activités qui apparaissent en dérivation bipolaire au niveau d'un muscle de la nuque. Une réponse électromyographique réflexe est nettement visible dans la veille, elle diminue pendant le sommeil lent et s'accroît de nouveau pendant le sommeil paradoxal (*fig.* 2, C). La réponse électromyographique évoquée présente, on peut le voir, des caractéristiques (durée, latence, variations avec le comportement) qui ne correspondent à aucun des éléments principaux des réponses corticales que nous avons étudiées.

Ces expériences font ressortir :

1° l'accroissement de l'ensemble des réponses associatives dans le sommeil à tracé lent ;

2° l'opposition qui existe au cours du sommeil à tracé rapide entre les modifications des activités primaires à courte latence (qui s'accroissent) et celles des ondes plus tardives (qui se réduisent). La technique que nous avons employée a l'intérêt d'avoir montré, chez le même animal, cette opposition qui pouvait cependant ressortir de la comparaison d'observations faites séparément pour les mêmes structures [(1) à (5)] ou pour les structures primaires homologues visuelles [(10), (11), (12)] ou auditives (13).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) D. Albe-Fessard, A. Mallart et P. Aléonard, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 187.

(2) D. Albe-Fessard, A. Mallart et P. Aléonard, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1060.

(3) J. F. Hirsch, O. Benoit et D. Hunderford, *J. Physiologie*, 54, 1962, p. 353.

(4) O. Pompeiano et J. E. Swett, *Arch. ital. biol.*, 100, 1962, p. 311-342.

(5) E. Favale, C. Lœb et M. Manfredi, *Boll. soc. ital. Biol. sper.*, 38, 1962, p. 1146-1148, 1149-1151 et 1151-1153.

(6) W. A. Clark, R. M. Brown, M. H. Goldstein, C. D. Molnar, D. F. O'Brien et H. E. Zieman, *I. R. E. Transactions on Bio-medial Electronics*, 8, 1961, p. 46-51.

(7) V. E. Amassian, *J. Neurophysiol.*, 17, 1954, p. 39-58.

(8) P. Forbes et B. R. Morison, *J. Neurophysiol.*, 2, 1939, p. 112-128.

(9) M. A. B. Brazier, in *Brain Mechanisms*, Elsevier, Amsterdam (sous presse).

(10) J. P. Cordeau, in *Aspects anatomo-fonctionnels de la physiologie du sommeil*, C. N. R. S., Paris (sous presse).

(11) G. F. Rossi, in *Aspects anatomo-fonctionnels de la physiologie du sommeil*, C. N. R. S., Paris (sous presse).

(12) O. Benoit, *Comptes rendus*, 257, 1963 (sous presse).

(13) N. Y. S. Kiang et D. C. Teas, Communication personnelle.

(*Center for Communications Sciences,*
Research Laboratory of Electronics,
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (*Mass.*) *U. S. A.*
et *Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S., Paris.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur les variations du pouvoir inhibiteur du facteur* Gm (*b*) *suivant le phénotype sérologique* Gm *des sujets*. Note (*) de MM. **Jacques Ruffie**, **Jean Ducos** et Mlle **Madeleine Varsi**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans deux Notes antérieures, nous avions signalé les variations quantitatives des facteurs Gm (*a*) et Gm (*x*) en fonction du phénotype Gm du sujet étudié.

Utilisant la méthode du titrage bidimensionnel de Morten-Harboe, nous avions démontré que le facteur Gm (*a*) est présent en quantité maximale chez les sujets Gm ($a + b - x -$), diminue chez les sujets Gm ($a + b + x -$) pour atteindre un minimum chez ceux possédant les trois antigènes : Gm ($a + b + x +$) [1].

Travaillant sur le facteur Gm (*x*), nous avons noté des variations comparables : les individus Gm ($a + b - x +$) ayant un facteur Gm (*x*) à pouvoir saturateur plus élevé que les sujets Gm ($a + b + x +$) [2]. [Rappelons que les sujets Gm ($a - b - x +$) n'existent pas.] Pour expliquer ces faits nous avons admis l'existence d'une substance fondamentale unique et en quantité constante, à partir de laquelle se formeraient les différents facteurs Gm. Plus le nombre de facteurs Gm présents dans le phénotype est élevé, plus la substance fondamentale sera divisée et plus la quantité absolue de chaque facteur synthétisé sera faible.

Nous rapportons ici les résultats des variations de l'antigénicité du facteur Gm (*b*) en fonction du phénotype Gm du sujet.

Méthode. — La méthode suivie est tout à fait comparable à celle déjà utilisée au cours de nos précédentes expérimentations. Le pouvoir saturateur du facteur Gm (*b*) de trois lots de 10 sérums chacun appartenant respectivement aux phénotypes Gm ($a + b + x +$), Gm ($a + b + x -$), Gm ($a - b + x -$) a été étudié vis-à-vis de trois sérums anti-Gm (*b*) d'origine naturelle (SNagg nos 92 742, 93 835, 53 735).

Le complexe agglutinable était formé d'hématies O — $R_1 R_2$ provenant d'un même donneur et revêtues d'un sérum anti-D bloquant (n° 30). La technique suivie fut celle du titrage bidimensionnel de Morten-Harboe. Nos résultats sont figurés sur les trois graphiques suivants, chaque courbe représentant la moyenne des réactions positives obtenues avec les 10 sérums testés dans chaque lot.

Comme on le voit, c'est le phénotype Gm ($a - b + x -$) qui possède le pouvoir saturateur le plus élevé; c'est lui qui a la plus grande quantité de facteur Gm (*b*). Par contre, la quantité de facteur Gm (*b*) s'affaiblit dans les deux phénotypes suivants : Gm ($a+b+x-$) et Gm ($a+b+x+$). Mais ici les deux courbes obtenues sont totalement superposables, démontant que l'affaiblissement de Gm (*b*) est le même, que le sujet possède un

seul autre facteur Gm [sujet Gm $(a + b + x -)$] ou deux autres facteurs Gm [sujet Gm $(a + b + x +)$].

Sur ce point, le comportement du facteur Gm (b) diffère donc de celui du facteur Gm (a) et du facteur Gm (x). Cette différence de comportement est bien mise en évidence par le tableau suivant qui résume l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

Variations décroissantes du facteur Gm (a)...	$\mathrm{Gm}(a + b - x -) > \mathrm{Gm}(a + b + x -) > \mathrm{Gm}(a + b + x +)$
Variations décroissantes du facteur Gm (x)...	$\mathrm{Gm}(a + b - x +) > \mathrm{Gm}(a + b + x +)$
Variations décroissantes du facteur Gm (b)...	$\mathrm{Gm}(a - b + x -) > \mathrm{Gm}(a + b + x -) = \mathrm{Gm}(a + b + x +)$

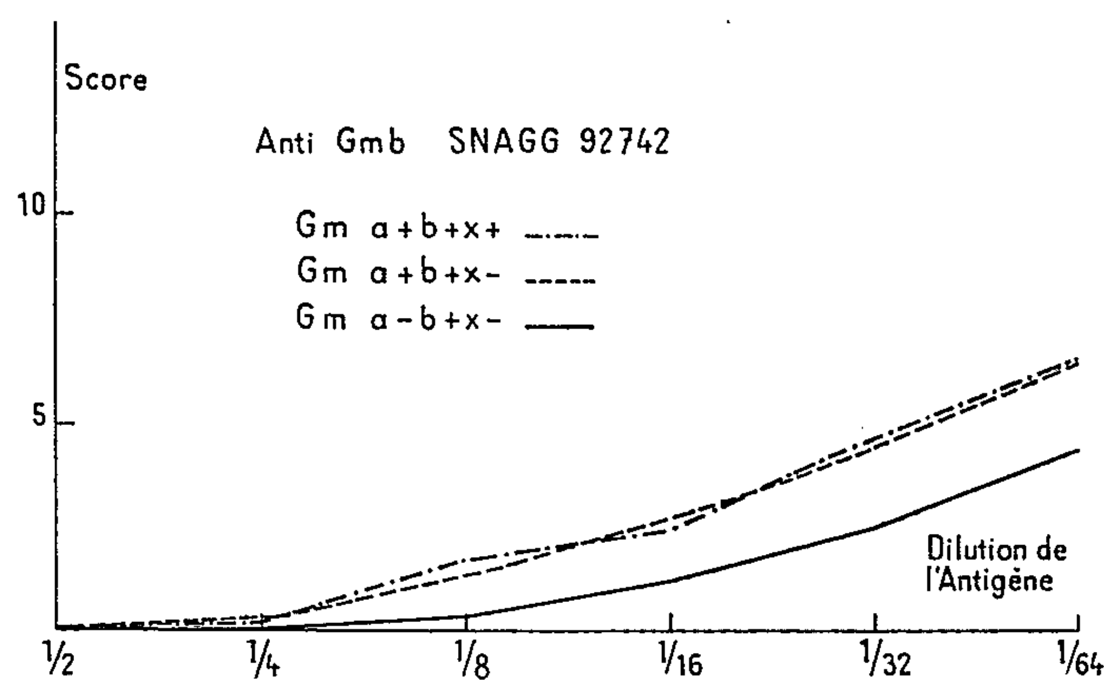


Fig. 1.

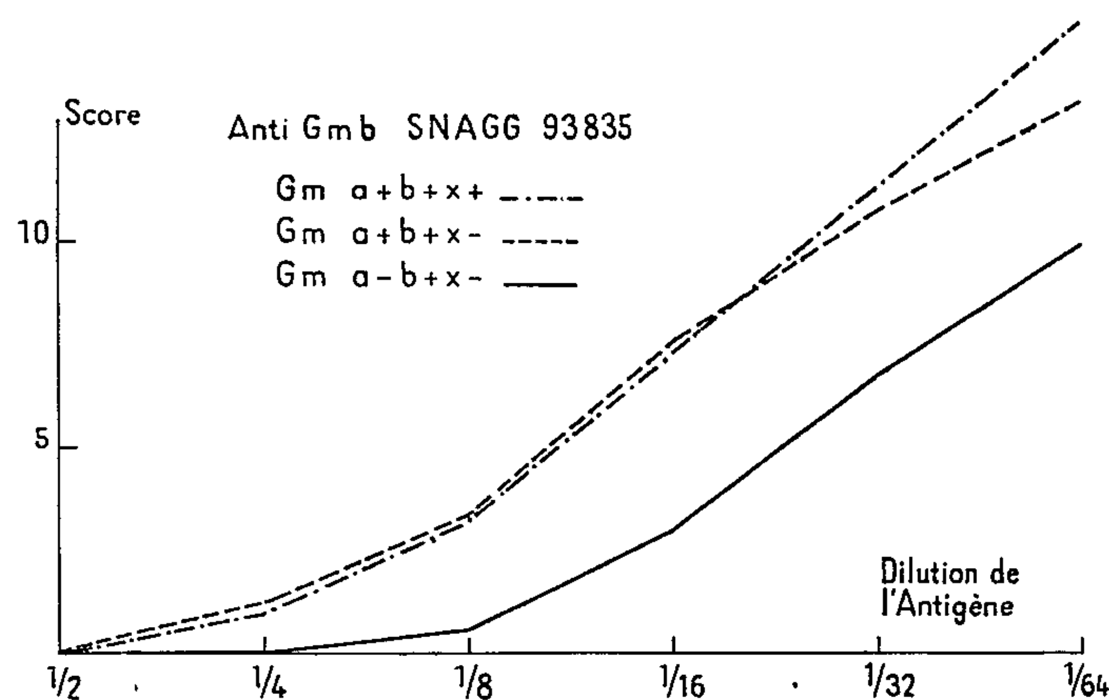
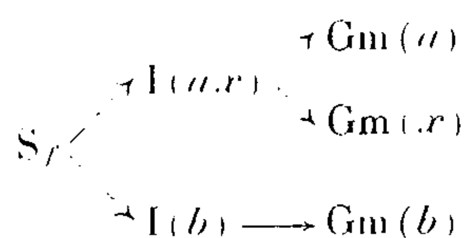


Fig. 2.

Cette différence de comportement entre le facteur Gm (b) et les facteurs Gm (a) et Gm (x) pourrait recevoir l'explication suivante : la substance fondamentale (S_f) à partir de laquelle se formeraient les différents facteurs Gm pourrait évoluer dans deux directions :

— l'une (chaîne supérieure) aboutissant à la formation d'un intermédiaire I (ax), précurseur des facteurs Gm (a) et Gm (x);

— l'autre (chaîne inférieure) aboutissant à la formation d'un intermédiaire I (b) précurseur du facteur Gm (b)



La substance fondamentale (S_f) dont la quantité est constante, va se distribuer suivant ces différentes chaînes, selon les gènes présents chez l'individu.

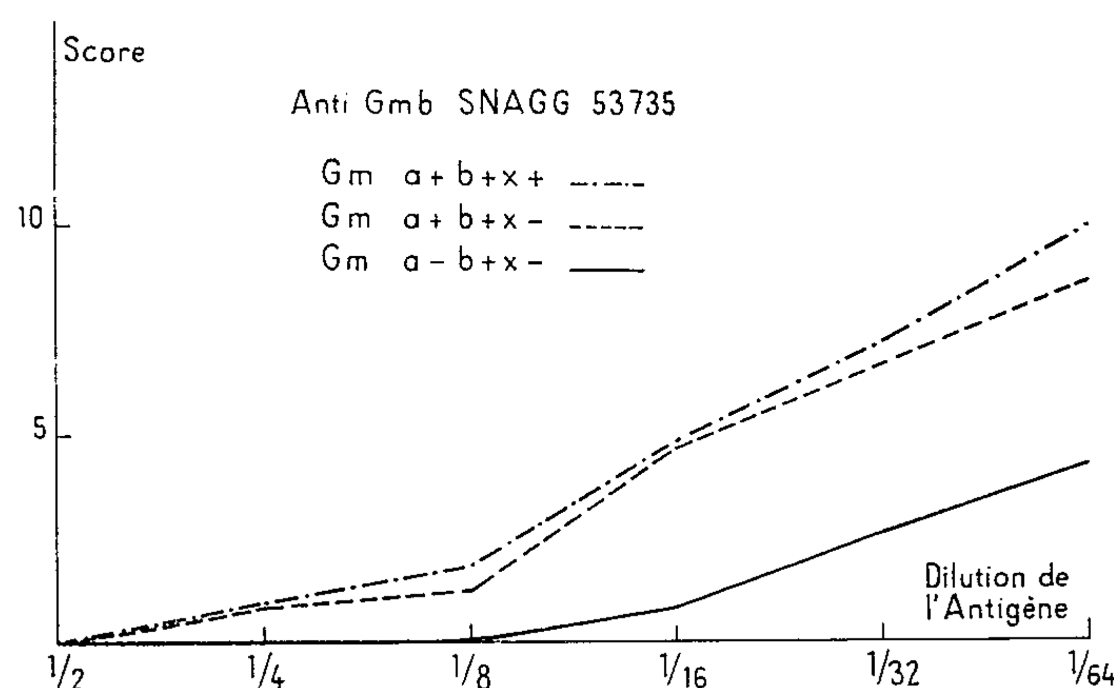


Fig. 3.

Lorsque seul existe le gène responsable de la synthèse de Gm (b), toute la substance fondamentale disponible suit la chaîne inférieure et assure l'apparition d'une quantité massive de facteur Gm (b) [sujet Gm ($a - b + x -$)].

Si, au contraire, il existe aussi dans le génotype les facteurs responsables de la synthèse de Gm (a) et Gm (x), une partie de la substance fondamentale est déviée vers la chaîne supérieure [(intermédiaire I (ax)], ce qui assurera la synthèse soit du seul facteur Gm (a) soit de Gm (a) et Gm (x) suivant le génotype du sujet. La quantité de substance fondamentale déviée vers la chaîne supérieure semble être toujours la même, que cette chaîne aboutisse, à la formation du seul facteur Gm (a), ou à la formation de Gm (a) et Gm (x). Dans ce dernier cas, la synthèse de Gm (x) paraît se faire aux dépens de Gm (a) qui est affaibli [ce qui est normal si l'on admet que Gm (a) et Gm (x) ont le même précurseur I (ax)].

Ces faits expliquent que l'affaiblissement de Gm (b) soit le même dans le phénotype Gm ($a + b + x -$) et Gm ($a + b + x +$). En outre, ils soulignent la parenté génétique et sérologique qu'on admet pour les facteurs Gm (a) et Gm (x). Chez les sujets portant ces deux facteurs,

il est vraisemblable qu'ils sont tous deux conditionnés par une même mutation, et que les motifs antigéniques Gm (x) sont portés par les molécules de γ-globulines portant aussi les motifs Gm (a).

(*) Séance du 17 juin 1963.
(¹) MM. J. Ruffie, J. Ducos et Mlle M. Varsi, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 403.
(²) MM. J. Ruffie, J. Ducos et Mlle M. Varsi, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 584.

*(Centre d'Hémotypologie
du Centre National de la Recherche Scientifique,
C. H. U. de Purpan, Toulouse.)*

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les pigments anthocyaniques de la Salicaire* (Lythrum Salicaria *L.*). Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Michel Paris**, présentée par M. René Souèges.

Des fleurs de Salicaire (*Lythrum Salicaria* L.) a été isolé un anthocyanoside fournissant par hydrolyse acide du glucose et un anthocyanidol : le 3.5.7.4′-tétrahydroxy-3′.5′-diméthoxyflavylium (ou malvidol); il a été identifié au 3.5-diglucoside du malvidol. Cet hétéroside est accompagné de faibles quantités d'un autre anthocyanoside qui serait le 3-monogalactoside du cyanidol-(3.5.7.3′.4′-pentahydroxyflavylium).

Dans le cadre d'une étude biochimique de la Salicaire, ont d'abord été examinés les pigments anthocyaniques des fleurs. En dehors des pétales et au moyen de la chromatographie sur papier, on a pu déceler de petites quantités d'anthocyanes dans les feuilles, les tiges et même dans les racines adventives. Dans un premier temps, nous avons eu pour but d'isoler ces pigments à partir des fleurs et d'établir leur structure.

De nombreuses méthodes d'extraction ont été essayées (stabilisation à l'alcool bouillant, épuisement avec ou sans broyage, etc.); les meilleurs résultats ont été obtenus, d'une part par macération avec du méthanol à 1 % d'acide chlorhydrique des fleurs séchées à l'étuve ventilée 2 h à 60° et, d'autre part, par lyophilisation de la plante ou de l'extrait aqueux acide. Dans le cas de l'extraction au méthanol, 300 g de fleurs sèches (humidité : 2,5 %) sont mises à macérer dans 1500 ml de méthanol chlorhydrique; le filtrat est ensuite concentré à l'évaporateur rotatif ($t < 40°C$) jusqu'à consistance d'extrait mou. Ce résidu est dissous dans le minimum de méthanol chlorhydrique à 1 %, puis le filtrat est additionné de 5 volumes d'éther; après 48 h au réfrigérateur, le précipité est recueilli et soumis à plusieurs traitements analogues; le dernier précipité, lavé à l'éther de pétrole, puis à l'éther est redissous dans du méthanol chlorhydrique. Cet extrait contient les anthocyanosides bruts et le rendement est d'environ 1 %. En chromatographie sur papier avec le solvant de Partridge (butanol acétique), cet extrait donne deux taches : la première, la plus importante (R_f 0,25) de couleur violet pourpre dans le visible, rose vif fluorescent en lumière ultraviolette; la deuxième (R_f 0,18) de teinte rose dans le visible et violette non fluorescente.

En ce qui concerne la purification, la méthode classique par précipitation à l'acétate de plomb et l'isolement à l'état de picrate ne donnant pas de résultats satisfaisants, d'autres techniques furent donc essayées : *a.* l'électrophorèse continue (tampon phosphate disodique-acide citrique, pH 5,5, 400 V, 5 mA); *b.* la chromatographie préparative sur bande de papier épais (Whatman 3 MM) avec le butanol acétique (4-1-5) [2]; *c.* la chromatographie préparative sur plaque de cellulose épaisse [3]; *d.* la séparation sur colonne de cellulose imbibée de la phase aqueuse du

solvant de Partridge, développement par la phase organique et élution par l'acide acétique à 15 %. Cette dernière technique paraît la plus avantageuse et c'est elle que nous avons employée. Les diverses fractions sont chromatographiées de nouveau jusqu'à obtention de produits purs; le contrôle de pureté est effectué par chromatographie sur plaque et spectrophotométrie. On obtient ainsi deux fractions A et B.

Étude des anthocyanosides. — Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans les solvants organiques. Ils présentent des solubilités différentielles dans l'alcool isoamylique : la fraction A est peu soluble (de l'ordre de 1 à 2 %), le produit B l'est davantage (de 5 à 10 %). La solution aqueuse du produit A additionnée d'acétate de sodium devient violet brillant, celle de B vire au bleu violet. En lumière ultraviolette, A présente une fluorescence rose vif intense, B est violet non fluorescent. Ces réactions ont été effectuées comparativement à des témoins : malvidol-3-monoglucoside (extrait par nous de *Malva Alcea* L.) et cyanidol-3-monoglucoside extrait des feuilles de *Theobroma Cacao* L. (expériences inédites de M. Jacquemain).

Parmi d'autres méthodes d'analyse (chromatographie en couche mince et électrophorèse) a été effectuée par la méthode ascendante, la chromatographie sur papier Arches 302 à l'aide de quatre mélanges : solvant I : butanol *n*, acide acétique, eau (4-1-5); II : acide acétique, acide chlorhydrique, eau (5-1-5); III : butanol *n*, acide chlorhydrique, eau (7-2-5); IV : butanol chlorhydrique selon Bate-Smith [1]; on obtient ainsi des R_f de 0,25 (solvant I), 0,82 (II), 0,18 (III), 0,15 (IV) pour la fraction A; ces valeurs sont différentes de celles du 3-monoglucoside témoin, mais coïncident avec celles du malvidol-3.5-diglucoside [3]. Quant à la substance B, elle fournit les R_f suivants comparables à ceux du témoin (cyanidol-3-monoglucoside) : 0,18-0,20 (I); 0,68-0,60 (II); 0,10-0,12 (IV).

Le spectre d'absorption a été effectué pour A dans l'alcool à 96° + 0,1 % d'acide chlorhydrique, à une concentration de l'ordre de 1 pour 25 000 (Graphi-spectral Jouan) les λ maximums sont de 537 et 275 mμ.

D'autre part, nous n'avons pas pu mettre en évidence pour les deux fractions la présence d'acides organiques après saponification (5 mn en milieu NaOH, 2N); il ne s'agit donc pas de dérivés acylés.

Génines ou anthocyanidols. — L'hydrolyse est réalisée en milieu chlorhydrique 2N au bain-marie bouillant pendant 1 h; on extrait l'anthocyanidol par l'alcool isoamylique; les génines, stables en milieu acide, sont solubles dans l'eau et surtout dans les alcools (en particulier isoamylique), insolubles dans les solvants organiques. Lorsqu'on ajoute un mélange de cyclohexanol toluène (1-5 v/v) à la fraction A hydrolysée, la couche supérieure se colore en mauve (réaction du malvidol), avec B on obtient de part et d'autre une teinte rose (réaction du cyanidol). Par oxydation (NaOH, 10 %) et régénération immédiate, A et B ne sont pas détruits. Par addition d'acétate de sodium, la solution amylique de A

passe du violet pourpre au violet brillant et celle de B vire du rouge au rose violet; dans ce dernier cas seulement, la coloration passe au bleu par addition de $FeCl_3$.

Pour l'identification en chromatographie sur papier, plusieurs solvants ont été utilisés : solvant I : acide acétique, acide chlorhydrique, eau (30-3-10 : solvant de Forestal); II : butanol chlorhydrique selon Bate-Smith; III : *m*-crésol, acide chlorhydrique, acide acétique (2-1-2); IV : acide formique, acide chlorhydrique, eau (5-2-3). La fraction A donne le même R_f que le malvidol, soit : 0,63 (I); 0,50 (II); 0,92 (III); 0,34 (IV). La fraction B se comporte comme le cyanidol : R_f 0,53 (I); 0,70 (III); 0,30 (IV). (Les témoins sont dus aux Professeurs Karrer et Spaeth.)

Les spectres d'absorption ont été réalisés à la concentration d'environ 1 pour 50 000 dans différentes conditions (Graphi-Spectral Jouan). Dans l'alcool neutre, il a été trouvé deux maximums d'absorption : substance A, λ_{max} = 550-275 mμ (malvidol : 550-276 mμ); dans l'alcool acide (éthanol à 0,1 % d'acide chlorhydrique) on a obtenu les mêmes valeurs (555-278 mμ) pour la substance A et le malvidol; il n'y a pas eu de changement par addition de $AlCl_3$. La fraction B a été comparée à du cyanidol et pétunidol témoins; dans l'alcool acide, on a : pétunidol, 555-278 mμ; cyanidol, 545-280 mμ; B, 550-280 mμ; avec $AlCl_3$, il y a décalage du maximum d'absorption dans le visible : 585 mμ pour le pétunidol et 565 pour le cyanidol et B.

Pour confirmer la structure, nous avons effectué des microdégradations alcalines de la fraction A; les produits diffèrent selon la durée de la fusion, mais pour une même technique les produits de dégradation ont été les mêmes qu'avec le malvidol témoin : les produits obtenus sont le phloroglucinol (R_f en butanol acétique : 0,70) et l'acide syringique (R_f 0,81). Pour la fraction B, le matériel s'est révélé insuffisant pour effectuer la réaction.

La détermination de la nature des oses se fait sur la solution chlorhydrique résiduelle d'hydrolyse; l'acide chlorhydrique est alors éliminé au moyen de la di-*n*-octylméthylamine et la solution aqueuse de sucres est concentrée pour l'identification par chromatographie. Divers essais ont été effectués et l'on a retenu la chromatographie sur plaque de cellulose MN 300 G d'épaisseur 5/10 de millimètre avec le solvant : butanol *n*, pyridine, eau (6-4-3) pendant 2 h. Les résultats obtenus ont été confirmés en chromatographie descendante sur papier : du glucose a été ainsi trouvé pour la fraction A et du galactose pour la fraction B.

Enfin, pour préciser la nature des hétérosides, a été faite une hydrolyse ménagée selon la technique d'Abe et Hayashi ([3]). Les différents produits sont séparés par chromatographie ascendante sur papier à l'aide de la couche supérieure du mélange : butanol *n*, acide chlorhydrique, eau (7-2-5); on obtient ainsi pour la fraction A quatre taches de R_f 0,20 (3.5-bioside); 0,38 (3-monoside); 0,50 (5-monoside); 0,60 (génine); il s'agit

donc d'un 3.5-dimonoside; pour la fraction B deux taches R_f 0,12 (3-monoside); 0,25 (génine); il s'agit donc d'un 3-monoside.

L'hétéroside principal (3.5-diglucoside du malvidol) a déjà été rencontré chez les Malvacées (*Malva*), les Légumineuses (*Lespedeza*), les Éricacées (*Rhododendron*), les Primulacées (*Primula*), mais à notre connaissance n'a pas encore été signalé chez les Lythracées.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) E. C. BATE-SMITH, *Biochem. J.*, 58, 1954, p. 122.

(2) P. RIBÉREAU-GAYON, *Recherches sur les anthocyanes des végétaux* (*Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1959).

(3) K. HAYASHI, *The Anthocyanins*, in T. A. GEISSMAN, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 248-285.

(4) J. B. HARBORNE, *Chromatographic Review*, 1, Elsevier, 1959.

(5) R. R. PARIS et M. PARIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 1597.

(6) YUK LIN NG et K. V. THIMANN, *Arch. Biochem. and Biophys.*, 96, 1962, p. 336.

(*Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

BIOCHIMIE. — *Augmentation de la vitesse de cicatrisation par la répétition de deux lésions cutanées effectuées à quelques jours d'intervalle.* Note (*) de
M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annick de Vomécourt**,
transmise par M. Jacques Tréfouël.

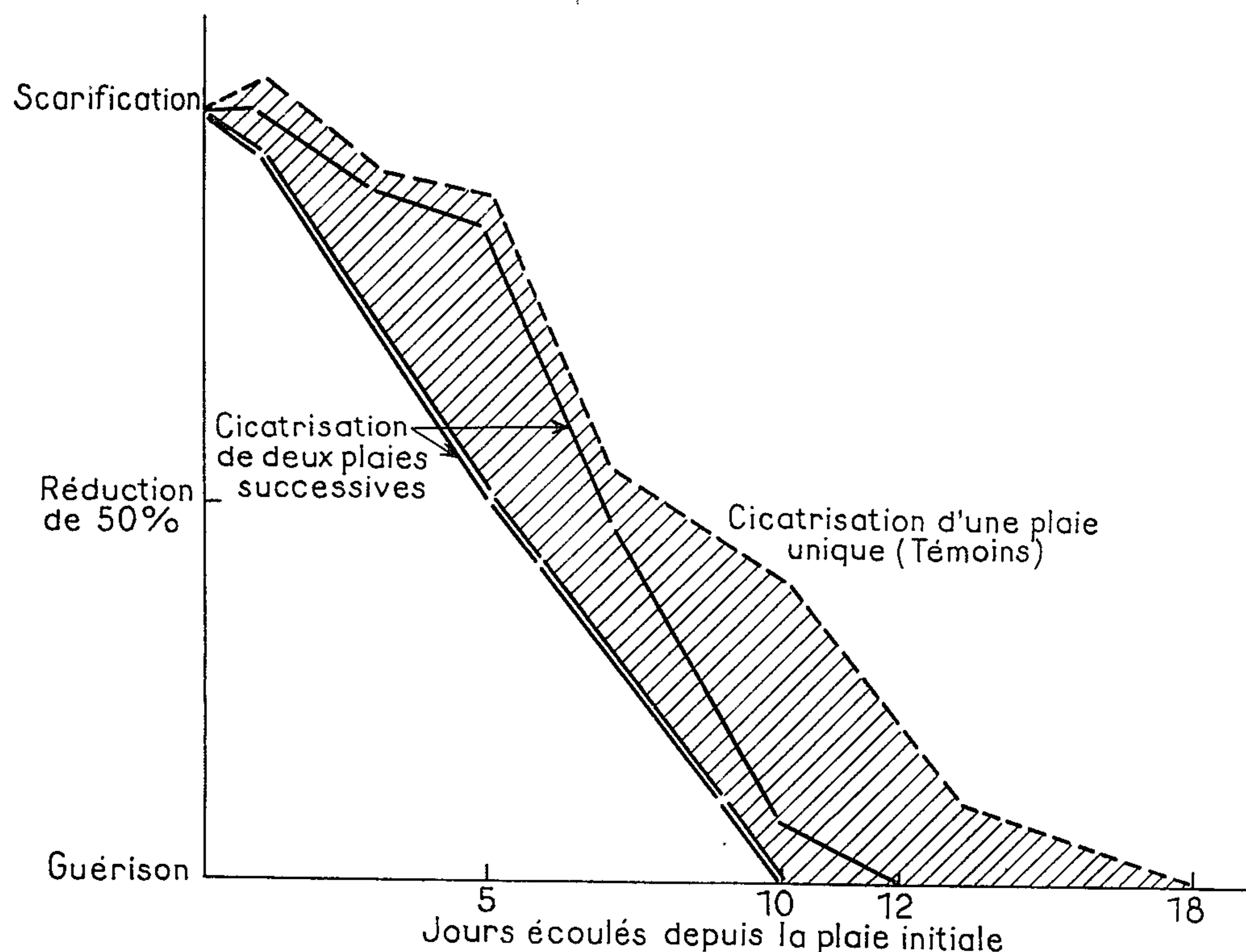
La cicatrisation de deux plaies cutanées est accélérée lorsque ces lésions sont effectuées à un intervalle de quelques jours.

Il a été montré que l'irradiation successive de deux champs cutanés différents entraîne la réparation rapide de chacune des radiolésions [1]. Cette « radio-vaccination » constitue en réalité un cas particulier d'un phénomène général qui intéresse toutes les plaies cutanées expérimentales.

1. Chez 40 rats, on pratique, sur le flanc droit, une plaie par scarification (6 traits de scalpel, profonds de 1 mm, pratiqués sur une longueur de 2 cm avec un intervalle de 4 mm). Après 5 jours, 20 de ces animaux subissent, sur le flanc gauche, une deuxième plaie identique, tandis que les autres servent de témoins. Chez ces derniers, la cicatrisation totale est observée après 17 à 18 jours. Au contraire, pour les animaux qui ont subi la double scarification, les deux plaies sont totalement cicatrisées, la première après 12 jours, la deuxième après 10 jours. La courbe montre que la deuxième lésion entraîne, dès qu'elle est pratiquée, une accélération remarquable de la vitesse de cicatrisation. Cette accélération se manifeste sur chacune des deux plaies. Pour la plaie initiale, cette augmentation de la vitesse de cicatrisation est bien mise en évidence par le changement d'allure de la courbe au 5e jour correspondant à la deuxième intervention. La mesure montre que, par rapport aux témoins qui n'ont subi qu'une seule plaie, les animaux qui ont subi la double lésion, présentent des avances considérables, respectivement 25 et 38 %. Cette valeur supérieure provient de ce que, dès son début, la dernière plaie bénéficie du facteur de réparation qui apparaît avec la deuxième opération. Il est encore plus remarquable d'effectuer une troisième lésion analogue, 5 jours après la seconde (c'est-à-dire 10 jours après la première). L'augmentation de la vitesse de cicatrisation atteint alors 42 %.

2. Par une étude analogue à celle des radiolésions, le dosage des constituants du DNA apporte l'explication de l'apparition de ce facteur de réparation. Sur un nombre suffisant de rats qui subissent d'abord une seule scarification, le DNA est dosé, à des intervalles rapprochés et pendant toute la durée de la cicatrisation, simultanément dans le tissu cicatriciel, dans le sérum sanguin et dans l'ensemble de la peau normale. On constate, dès les premières heures qui suivent l'opération, une augmentation dans le tissu cicatriciel, ce qui est la conséquence des phénomènes de lyse, et cette augmentation se répercute immédiatement dans le sérum sanguin. A partir de ce moment, le phénomène inattendu consiste dans l'augmentation qui

se manifeste très rapidement dans tout l'ensemble de la peau normale. Cette augmentation va persister pendant toute la durée de la cicatrisation. Comme les nucléoprotéines synthétisent leurs propres constituants, on est conduit à établir un rapprochement de cause à effet entre le brusque déclenchement de cette activité synthétique et la présence des produits de lyse dans le sang. La seule interprétation consiste à admettre que c'est l'arrivée des produits de lyse qui a déclenché, pour les nucléoprotéines de la peau



Augmentation de la vitesse de cicatrisation après deux lésions cutanées, espacées de 5 jours.

Plaie unique (témoins) - - - - - - - - cicatrisation après une seule scarification.
Deux plaies successives { ———— » » la 1re » ; ==== » » la 2e »

On note que la courbe de la première scarification, d'abord confondue avec celle des témoins, présente, le 5e jour, une brusque accélération, c'est-à-dire immédiatement après la deuxième opération.

La zone hachurée représente l'accélération de la vitesse de cicatrisation.

se trouvant jusqu'ici en semi-repos, le stimulus de leur activité synthétique. Les dosages montrent que cette activité se maintient jusqu'à la fin de la cicatrisation. Si l'on répète la scarification après un délai de quelques jours, ces nucléoprotéines sont lysées, non plus dans un état quelconque comme dans la lésion initiale, mais en pleine activité synthétique. La lyse libère alors les constituants de réparation dont la synthèse était en cours. Il en résulte que, parmi ces constituants libérés, les uns agissent *in situ* en activant

directement la réparation de la plaie, tandis que les autres sont déversés dans la circulation et vont agir sur la cicatrisation de la première plaie.

Il est à noter que les deux plaies successives jouent, chacune, un rôle très différent. La première constitue le stimulus pour la synthèse des constituants du DNA dans tout l'ensemble de la peau; la seconde entraîne la libération de ces constituants.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 104, 1963, p. 811-821.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise au point d'un procédé d'extraction continue des protéines d'une farine de graine. Application à la farine de Blé.* Note (*) de MM. **Jacques Mossé**, **Jacques Baudet** et **Pierre Guyon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le procédé utilisé consiste à diluer la farine dans une masse convenable de sable fin qu'on soumet à une percolation. On met en évidence l'importance de la purification préalable du sable pour éviter toute rétention de protéine et l'on montre que, dans ces conditions, on retrouve effectivement que la moitié des protéines de la farine de Blé se dissolvent dans l'eau en subissant un fractionnement.

L'étude de l'extraction des protéines des graines nous a conduits à rechercher un processus et des solvants permettant de dissoudre la totalité des protéines sans les altérer dans la mesure du possible.

Dans de précédents Mémoires ou Notes, on a décrit l'étude des modalités et des facteurs qui caractérisent l'épuisement systématique de la farine de Blé par l'eau lorsque cette opération est effectuée de manière discontinue au moyen d'une série de quelques extractions répétées (de 4 à 6).

Nous en rappelons les principales conclusions :

1° il est possible d'extraire sous forme de solution aqueuse parfaitement limpide environ 45 à 50 % des protéines totales de la farine ([1]), alors qu'il était jusqu'ici admis que seulement 15 à 20 % des protéines étaient solubles dans l'eau;

2° au cours du processus d'extraction discontinue utilisé s'opère un fractionnement partiel permettant de séparer d'emblée deux groupes de fractions f_1 et f_2; f_1 représente quelque 15 % des protéines totales et f_2 30 à 35 %. Le premier groupe de fractions correspond aux « albumines et globulines » de la terminologie d'Osborne ([2]), et le second à une partie de la « gliadine » qui est une prolamine;

3° l'étude des facteurs intervenant dans ce procédé d'extraction permet de conclure à l'avantage d'une dissolution opérée en continu ([3]).

La présente Note résume les résultats de recherches des conditions dans lesquelles ce processus d'extraction peut être rendu continu. Le principe du procédé, suggéré par Schwerdtfeger ([4]) et appliqué par d'autres auteurs [([6]), ([5])] consiste à diluer la farine dans un support inerte finement divisé (sable fin ou poudre de quartz) et à soumettre l'ensemble à une percolation par le ou les solvants choisis.

1. En reprenant les conditions opératoires signalées par Maes ([6]), nous avons retrouvé, avec plusieurs farines de Blé différentes ainsi soumises à une percolation par l'eau, les valeurs indiquées par cet auteur, soit 15 à 20 % des protéines totales dissoutes par l'eau. Ces valeurs diffèrent considérablement de celles que nous avons trouvées par ailleurs (45 à 50 %) par extraction discontinue [([1]), ([3])].

Nous avons éclairci les raisons de cette discordance en montrant que le sable ou le quartz en poudre, s'ils ne sont pas très soigneusement purifiés, sont susceptibles de retenir une partie importante des protéines solubles dans l'eau.

Les fractions protéiques f_1 et f_2 extraites par l'eau (par épuisement discontinu, donc en l'absence de sable) ont en effet été passées sur le sable seul dans des conditions par ailleurs comparables à celles indiquées par Maes [6]. Dans les liquides de percolation, on ne retrouve alors que 40 % des protéines de f_1, dont plus de la moitié sont par conséquent retenues par le sable, et 5 à 10 % des protéines de f_2 qui sont fixées presque en totalité.

En revanche, si les mêmes expériences sont effectuées avec du sable soumis préalablement, non plus à un simple lavage à l'eau, mais à un lavage répété et alterné par l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, on constate que ces solutions peuvent traverser le lit de sable sans aucune rétention de protéines. La vérification a été faite aussi avec d'autres protéines : la sérumalbumine bovine (fraction V « Armour ») subit une rétention de 15 à 20 % si le sable n'est pas traité, alors qu'elle passe en totalité sur du sable purifié.

Les conditions de purification du sable sont les suivantes : 1 kg de sable (ou de quartz en poudre) est préalablement lavé à l'eau, puis à deux reprises par 2 l de ClH, 6 N, ensuite par 2 l de NH_3, 0,1 N et enfin 2 l de ClHN; entre chaque lavage, on rince abondamment à l'eau jusqu'à neutralité.

2. On a étudié l'influence des conditions d'une telle extraction continue. Les paramètres importants sont : 1° le rapport pondéral sable/farine qui peut être réduit à 5 pour une simple extraction aqueuse, mais doit être de l'ordre de 15 à 20 si d'autres solvants sont utilisés, destinés à dissoudre la totalité des protéines; 2° la granulométrie du sable; 3° la forme de la colonne d'extraction (rapport hauteur/diamètre); 4° le débit du solvant par unité de surface de la section de la colonne d'extraction; 5° le volume utile de solvant pour une masse donnée de farine.

Pour des conditions optimales de ces paramètres, la figure montre un exemple des résultats obtenus avec une extraction continue par l'eau d'une farine de Blé « Vilmorin 23 » (taux de blutage : 70 %) effectuée au moyen d'une pompe à débit constant et d'un collecteur de fractions. Ces conditions étaient les suivantes :

Poids de farine.	20 g
Poids de sable (granulométrie : 160 à 200 μ)...	120 g
Section de la colonne (surface du verre fritté)...	33 cm²
Hauteur du mélange sable + farine.	3,5 cm
Débit de la pompe (soit ici 150 ml/h).	4,5 ml/cm²/h
Volume d'eau débité.	1120 ml

On a successivement collecté 12 fractions : 4 de 25 ml, 4 de 50 ml, 3 de 150 ml et 1 de 370 ml.

Le diagramme de la figure représente, en trait continu, la concentration protéique de chacune des 12 fractions (dosées par la technique de Kjeldahl avec la convention P = 6 × N) et, en trait interrompu, les taux d'extractions progressifs des protéines (rapport de l'azote total progressivement dissous à l'azote total de la farine).

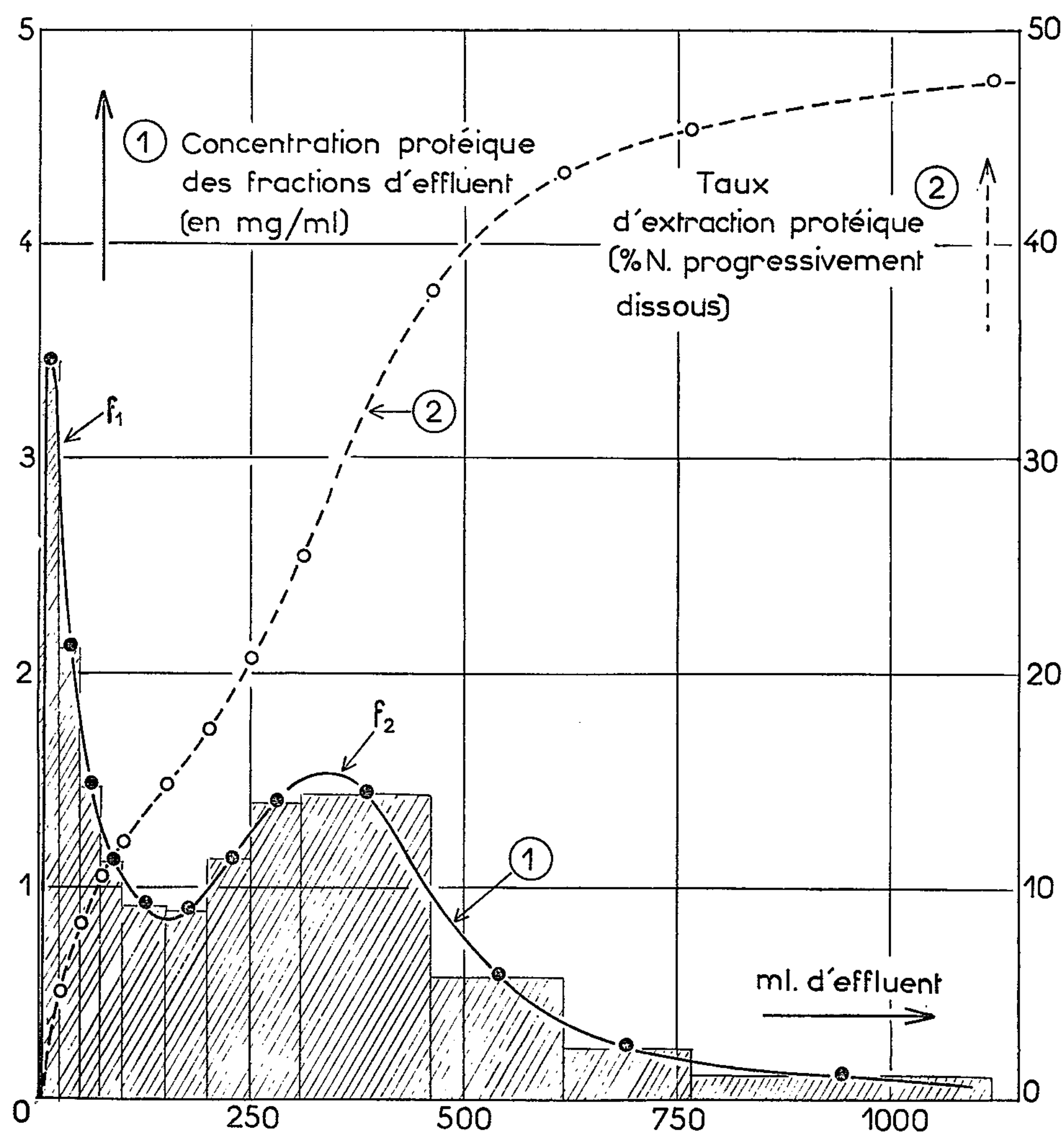


Diagramme d'extraction des protéines de la farine solubles dans l'eau. En abscisses, volumes d'effluent (en ml). En ordonnées : 1, concentration protéique (en mg/ml, avec P = 6 × N) des fractions collectées, en trait plein; 2, taux d'extraction protéique (rapport de l'azote total progressivement dissous à l'azote total de la farine en pour-cent), en trait interrompu.

Conclusions. — On constate que l'extraction continue ainsi effectuée avec un sable convenablement purifié permet effectivement de dissoudre dans l'eau environ la moitié des protéines de la farine sous forme de solution aqueuse parfaitement limpide. Il apparaît donc essentiel de purifier soigneusement le sable ou le quartz pour qu'il joue effectivement le rôle de support *inerte* vis-à-vis des protéines.

On retrouve alors les mêmes valeurs que dans un épuisement discontinu [(1), (3)] pour les quantités de protéines dissoutes.

En utilisant une colonne très courte (le diamètre est supérieur à la hauteur) et un débit assez faible, on opère un fractionnement en deux groupes de fractions f_1 et f_2 qui correspondent à ceux d'un épuisement discontinu.

Si le rapport hauteur/diamètre de la colonne est augmenté, les deux fractions ne sortent plus séparément, et si le débit est seulement doublé, la fraction f_1 sort inchangée, tandis que la fraction f_2 n'apparaît plus que sous forme de traces, à une concentration minime : les protéines de f_2 ont donc une vitesse de dissolution nettement plus faible que celles de f_1.

Enfin on peut noter que les 740 premiers millilitres d'effluent (soit 37 ml par gramme de farine) contiennent déjà 45 % des protéines totales à une concentration globale de l'ordre de 1,2 mg/ml.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) J. Baudet et J. Mossé, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2843 et *Ann. Physiol. Vég.* (*I. N. R. A.*), 4, 1962, p. 315.

(2) T. B. Osborne, *The vegetable proteins*, 2e éd., Longmans, Green and Co, London, 1924.

(3) J. Mossé et J. Baudet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 537 et *Ann. Physiol. Vég.* (*I. N. R. A.*), 5, 1963, p. 151.

(4) E. Schwerdtfeger, *Beiträge Agrikulturchem. Probl. Forsch. Praxis*, 37, 1958, p. 153.

(5) G. Bodo, *Getreide u. Mehl*, 11, 1961, p. 75.

(6) E. Maes, *Nature*, 193, 1962, p. 880 et *Getreide u. Mehl*, 12, 1962, p. 70.

(*I. N. R. A., Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Effets de la 3-épi-isoyohimbine ou (3-épi-α-yohimbine) sur le système nerveux sympathique.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

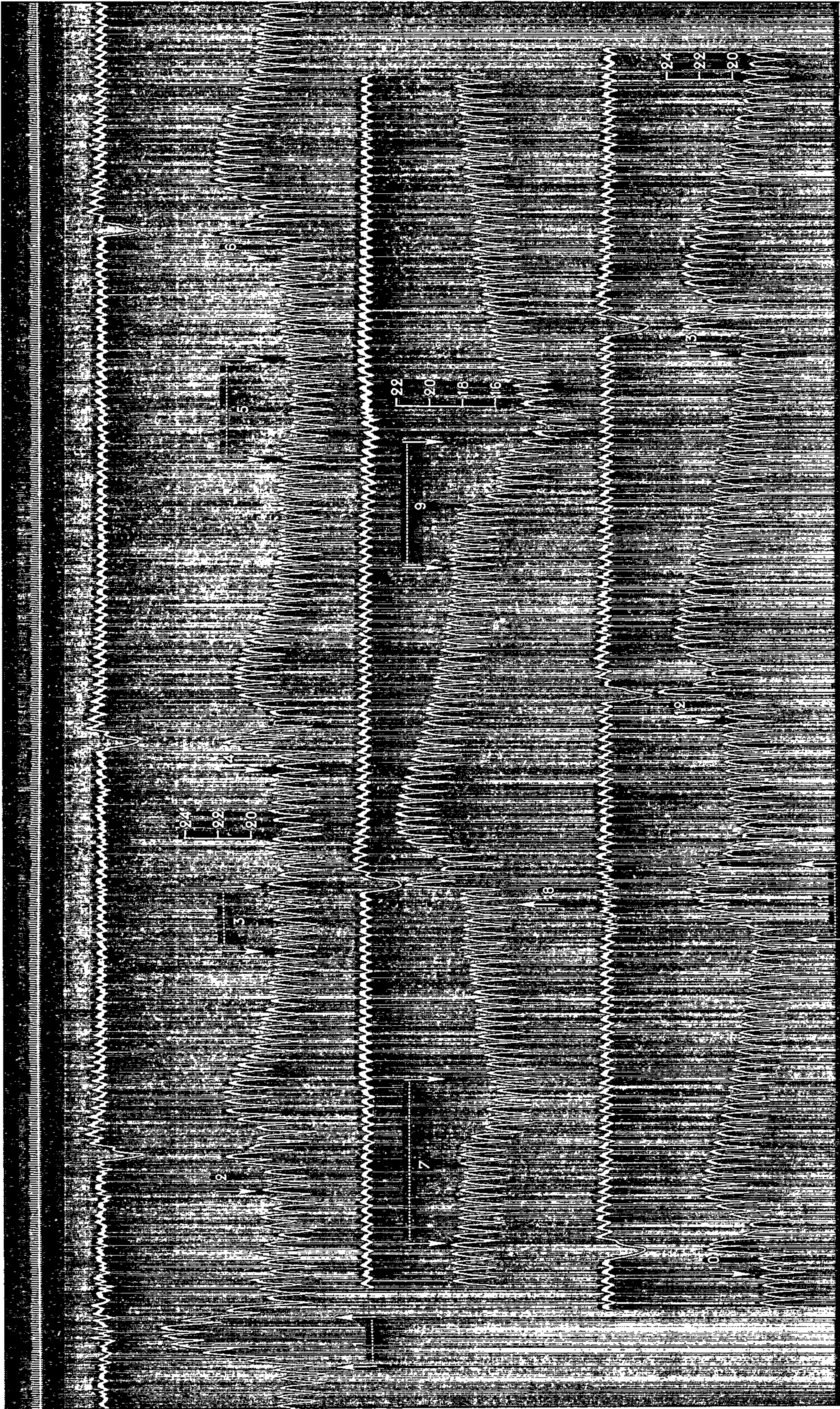
E. Schlittler et coll. ([1]) ont extrait d'une Apocynacée, le *Rauwolfia canescens L.*, un alcaloïde nouveau, la déserpidine, qui, d'après les travaux de Mac Phillamy et coll. ([2]), est un dérivé de la 3-épi-α-yohimbine, c'est-à-dire de la 3-épi-iso-yohimbine.

Ayant montré précédemment ([3]) que l'action sympathicolytique de la 3-épi-iso-yohimbine est considérablement inférieure à celle de l'iso-yohimbine, il importait de rechercher si cette diminution d'activité résultant de la différence de position spatiale de l'hydrogène fixé au carbone 3 de la molécule de la yohimbine se retrouve chez ce dérivé de la 3-épi-iso-yohimbine qu'est la déserpidine. Les expériences que nous avons pu pratiquer en injectant dans les veines de différents chiens une solution de déserpidine dans le diméthylacétonylcarbinol nous ont prouvé qu'il en était bien ainsi. C'est ainsi que, dans l'expérience qui a fourni le tracé ci-joint, nous avons pu constater que l'injection intraveineuse de 0,03 mg, d'adrénaline avait élevé initialement la pression artérielle de 192 à 215, 196 et 216 mm de mercure, entraînant ainsi une hypertension maximale de 24 mm de mercure. Des injections subséquentes de la même dose d'adrénaline haussèrent la pression carotidienne de 184 à 217, 188 et 210 mm de mercure (hypertension maximale : 33 mm de mercure) à la suite de l'injection de 0,20 mg/kg de déserpidine; de 179 à 218, 194, 222 (hypertension maximale : 43 mm de mercure), après une nouvelle injection, celle-ci de 0,50 mg/kg de déserpidine; de 181 à 217, 195 et 222 mm de mercure (hypertension maximale : 41 mm de mercure) à la suite d'une troisième injection, celle-ci de 1 mg/kg de déserpidine; de 186 à 218, 192, 222, 190 (hypertension maximale : 36 mm de mercure) après une quatrième injection, celle-ci de 2 mg/kg de déserpidine.

L'oncogramme révèle que la vasoconstriction rénale apparente produite par l'adrénaline n'a pas subi de modifications appréciables après injection de cette dose totale de 3,7 mg/kg de déserpidine.

EXPLICATION DE LA FIGURE.

Chien de 15,700 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes; 2e, 4e et 6e lignes : oncogramme; 3e, 5e et 7e lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène en 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 13 : 0,03 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst; en 3 : 3,14 mg; en 5 : 7,85 mg; en 7 : 15,7 mg; en 9 : 31,4 mg de déserpidine en solution à 10 mg/ml dans le diméthylacétonylcarbinol. En 1 et en 11 on a pratiqué l'occlusion carotidienne. Tracés réduits de moitié.



Il est donc permis d'affirmer qu'à la dose de 3,7 mg/kg, la déserpidine est totalement dénuée d'activité sympathicolytique. On peut même admettre que, sous l'influence de cet alcaloïde l'hypertension maximale adrénalinique a été faiblement augmentée puisque, de 24 mm de mercure initialement, elle est passée à 33, 43, 41, 36 et finalement à 41 et 39 mm de mercure.

Il convient de noter que l'hypertension produite par l'occlusion carotidienne a été nettement diminuée par l'administration de la dose totale de 3,7 mg/kg puisque, de 73 mm de mercure initialement, elle n'a plus été que de 40 mm de mercure. Cette diminution de l'hypertension produite par l'occlusion carotidienne s'accorde d'ailleurs avec la faible augmentation de l'hypertension adrénalinique.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) E. SCHLITTLER et coll., *Experiencia*, 11, n° 2, 1955, p. 64.

(2) H. B. MAC PHILLAMY et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1071 et 4335.

(3) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 2009.

TOXICOLOGIE. — *Toxicité comparée des sulfates de zinc et de cadmium.* Note (*) de MM. **Fernand Caujolle**, **Pham-Huu-Chanh** et Mlles **Gaby Mamy**, **Françoise Moulas** et **Luong Thi Ngoc Suong**, présentée par M. René Fabre.

La toxicité immédiate de solutions aqueuses de sulfate de zinc et de cadmium a été étudiée à l'égard de la Souris Swyss (de 22 ± 1 g), du Rat Whystar (de 210 ± 15 g), du Lapin de race croisée rustique (de 2,62 ± 0,18 kg) et du Chien (de races diverses). Les sels ont été dissous à concentrations variables suivant la voie d'administration.

1. *Souris et Rat.* — Des essais préliminaires ont permis, par analyse mathématique, de définir les doses caractéristiques à administrer. Les critères de toxicité choisis furent la DL_{50} en 24 h et l'indice d'agressivité. Des valeurs approchées furent obtenues par la méthode de Kärber; les valeurs retenues furent précisées par la méthode des probits préconisée par Bliss et par Finney. La méthode des probits débute par une étude graphique, puis utilise la méthode du maximum de vraisemblances qui permet de connaître les limites de confiance des DL_{50} relatives au seuil 5 %.

Les essais définitifs ont porté sur un ensemble de 660 souris et de 701 rats. Les administrations étaient toujours réalisées par dose unique à la sonde œsophagienne pour la voie entérale, par injection aseptique lente pour la voie intrapéritonéale. Les concentrations ont été fixées par les résultats des essais préliminaires, le tableau I précise ces concentrations; le recours à deux concentrations différentes pour chaque voie d'administration s'est imposé en raison de l'éventail des doses toxiques très étalé dans le cas de l'administration par voie entérale.

Tableau I.

	Sulfate de zinc.			Sulfate de cadmium.	
	Concentration des solutions administrées (mM/100 ml).	Effectifs éprouvés.	Voie d'administration.	Concentration des solutions administrées (mM/100 ml).	Effectifs éprouvés.
Souris	20,0	110	Voie œsophagienne	1,0	160
	3,0	240	» intrapéritonéale	0,1	150
Rats	100	160	Voie œsophagienne	10	260
	10,0	140	» intrapéritonéale	0,1	150

Les résultats obtenus, réunis dans le tableau II, mettent en évidence les points suivants :

a. Contrairement à l'opinion admise, la toxicité du zinc est plus élevée pour la Souris que pour le Rat, tandis que la toxicité du cadmium est sensiblement identique pour les deux espèces; la confrontation des indices d'agressivité est significative.

TABLEAU II.

Toxicité du sulfate de zinc et du sulfate de cadmium.

Souris.			Rats.	
Sulfate de zinc.	Sulfate de cadmium.	Résultats caractéristiques (mM/kg).	Sulfate de zinc.	Sulfate de cadmium.
		Essais par administration œsophagienne.		
		Échéance de 24 h :		
2,50	0,1400	Dose maximale jamais mortelle	5,00	0,040
3,77	0,3100	DL_{50} K. et B.	8,48	0,370
3,88	0,312	DL_{50} Bliss	8,65	0,602
(4,13-3,66)	(0,354-0,275)		(9,37-7,99)	(1,229-0,294)
5,50	0,600	Dose minimale toujours mortelle	15,00	1,600
		Échéances distales :		
2,50	0,140	Dose infraléthale	5,00	0,030
3,71	0,275	DL_{50} K. et B.	7,86	0,234
3,73	0,280	DL_{50} Bliss	7,98	0,200
(3,94-3,52)	(0,314-0,250)		(8,67-7,35)	(0,278-0,145)
5 jours	4 jours	*Temps de crise*	9 jours	10 jours
		Essais par administration intrapéritonéale.		
		Echéances de 24 h :		
0,05	0,0090	Dose maximale jamais mortelle	0,65	0,0080
0,59	0,0133	DL_{50} K. et B.	0,80	0,0102
0,60	0,0129	DL_{50} Bliss	0,81	0,099
(0,69-0,53)	(0,0141-0,0119)		(0,87-0,76)	(0,0108-0,0090)
1,12	0,027	Dose minimale toujours mortelle	0,93	0,150
		Échéances distales :		
0,04	0,0090	Dose infraléthale	0,60	0,0080
0,26	0,0122	DL_{50} K. et B.	0,73	0,0097
0,31	0,0117	DL_{50} Bliss	0,74	0,0095
(0,45-0,21)	(0,0132-0,01014)		(0,80-0,69)	(0,0099-0,0090)
14 jours	4 jours	*Temps de crise*	11 jours	8 jours

b. Sauf à doses massives, l'agressivité des deux métaux, même par voie intrapéritonéale, n'est jamais prompte à s'exprimer; l'écart entre l'indice d'agressivité et la DL_{50} en 24 h est particulièrement notable pour le Rat dans le cas de sulfate de cadmium administré par voie œsophagienne.

Des essais complémentaires ont été réalisés par perfusion intraveineuse au rat (350 ± 30 g) chloralosé de solutions (isotonisées au chlorure de sodium) titrant 20 mM pour 100 ml de sulfate de zinc ou 1 mM pour 100 ml de sulfate de cadmium. La vitesse de perfusion était telle que la mort survenait en 60 ± 10 mn, l'instant de la mort étant déterminé par électrocardiographie. Des essais portant sur deux séries de 20 animaux conduisent à définir les doses léthales à 0,483 ± 0,033 mM/kg pour le sulfate de zinc et à 0,025 ± 0,002 mM/kg pour le sulfate de cadmium.

TABLEAU III.

Indices d'agressivité (Bliss) exprimés en milligrammes par kilogramme de métal.

	Souris.		Rats.	
	Zn.	Cd.	Zn.	Cd.
Voie intrapéritonéale	20,50	39,44	48,94	33,71
» œsophagienne	246,70	94,37	527,79	67,41

2. *Lapin.* — La perfusion intraveineuse de solutions à 10 mM % de sulfate de zinc ou à 1 mM % de sulfate de cadmium, isotomisées au chlorure de sodium et ajustées avec de la soude diluée à pH 7 (± 0,1), a été réalisée à une vitesse déterminant la mort en des temps voisins de 60 mn. Les essais ont porté sur 11 lapins uréthanisés et 18 lapins vigils. Les résultats, révèlent pour le zinc une toxicité 10 fois moindre que celle du cadmium (durée des essais : 60 ± 10 mn).

TABLEAU IV.

Toxicité (mM/kg).	Sulfate de zinc.	Sulfate de cadmium.
Lapin vigil	0,357 ± 0,066	0,036 ± 0,002
» uréthanisé	0,331 ± 0,025	0,035 ± 0,005

3. *Chien.* — Aux concentrations appliquées au Lapin, les perfusions sur le Chien chloralosé (22 sujets, des deux sexes) ont donné des résultats très groupés, malgré la disparité des races (poids de 6,6 à 26,6 kg); les doses léthales en millimoles par kilogramme sont de 0,330 ± 0,069 pour le sulfate de zinc et de 0,037 ± 0,003 pour le sulfate de cadmium. Ces valeurs font ressortir une toxicité du cadmium dix fois supérieure à celle du zinc.

Le but des essais entrepris n'était pas seulement de préciser la valeur des doses mortelles en intoxication aiguë, mais surtout d'apprécier les variations de la toxicité du cadmium par rapport à celle du zinc.

Un premier résultat révèle que pour la Souris la toxicité immédiate du zinc est supérieure à celle observée chez le Rat.

Un second résultat, relatif à l'administration intraveineuse, montre que le cadmium est sensiblement 10 fois plus toxique que le zinc pour le Chien et le Lapin, et 19 fois plus toxique pour le Rat.

Enfin pour le Rat et la Souris, on retrouve des rapports, de la toxicité du même ordre (12 à 14) par voie entérale, mais notablement différents pour la voie intrapéritonéale : dans ce dernier cas, le rapport des toxicités est de 46 pour la Souris et de 82 pour le Rat.

De telles variations sont significatives des difficultés de la toxicologie comparée.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités C. N. R. S., Toulouse.*)

VIROLOGIE. — *Influence de facteurs inhibant les synthèses sur le rendement final en virions de Drosophiles propageant le virus σ à l'état stabilisé* Note (*) de M. **Pierre Printz**, présentée par M. Roger Gautheret.

Chez les Drosophiles stabilisées, le rendement en virions reste normalement constant pendant la vie imaginale. La carence en aliments azotés entraine une baisse réversible de ce rendement. La FUDR, par contre, n'exerce aucune action. On conclut que le plateau comporte un renouvellement continu de la structure des virions, qui n'atteindrait que leur partie protéique.

On sait que dans les Drosophiles stabilisées adultes, le rendement en virions se maintient à un niveau constant (1). Deux hypothèses peuvent expliquer l'existence de ce plateau : la première est celle d'une récolte unique de particules virales se maintenant indéfiniment infectieuses dans la Drosophile; dans la seconde (hypothèse du renouvellement), le plateau résulte d'un équilibre entre une production et une inactivation continues des virions (2). Dans le but de tenter de choisir entre ces deux hypothèses, l'action sur le plateau de deux facteurs susceptibles d'inhiber ou de ralentir les synthèses a été étudiée.

Les techniques utilisées : extraction, inoculation et dosage du virus ont été décrites précédemment (1).

La carence en aliments azotés est le moyen le plus simple de provoquer un ralentissement général des synthèses. Elle est obtenue en maintenant les Drosophiles sur du coton imbibé d'une solution de saccharose à 8 %. Le traitement est très bien supporté par les mouches dont la longévité ne semble pas diminuée notablement, le seul effet apparent est l'arrêt de la ponte. La figure 1 représente l'évolution du rendement en virus de Drosophiles stabilisées ainsi carencées. On voit qu'il se maintient au niveau du témoin pendant 5 jours, puis baisse lentement. Au bout du 24e jour, une différence de l'ordre d'une unité logarithmique avec le témoin est atteinte. Les données expérimentales semblent indiquer deux pentes successives dont la seconde est la plus faible.

Dans l'hypothèse renouvellement, la baisse peut résulter soit d'un ralentissement de la production, soit d'une accélération de l'inactivation, soit du jeu simultané de ces deux mécanismes. L'intervention du premier d'entre eux est très vraisemblable; on sait en effet (N. Plus, Communication personnelle) que dans des mouches inoculées soumises à la carence azotée la multiplication virale est freinée et le rendement final diminué. Que la carence puisse entraîner une accélération de l'inactivation des virions est plus difficile à imaginer, mais notons que si ce processus est réel, il peut entraîner une baisse du rendement, même dans le cadre de l'hypothèse récolte unique.

Une expérience permet alors de trancher entre les deux hypothèses : elle consiste à remettre en présence de nourriture les mouches ayant subi un jeûne prolongé. Dans le cas de la récolte unique, le rendement ne devrait pas remonter. Par contre, dans l'hypothèse renouvellement, la reprise des synthèses doit ramener le système dans les conditions de l'équilibre dynamique initial. Deux expériences d'interruption du jeûne ont été réalisées avec des résultats similaires. La figure 2 présente les données de l'une d'elles. On voit qu'après une période de jeûne de 21 jours,

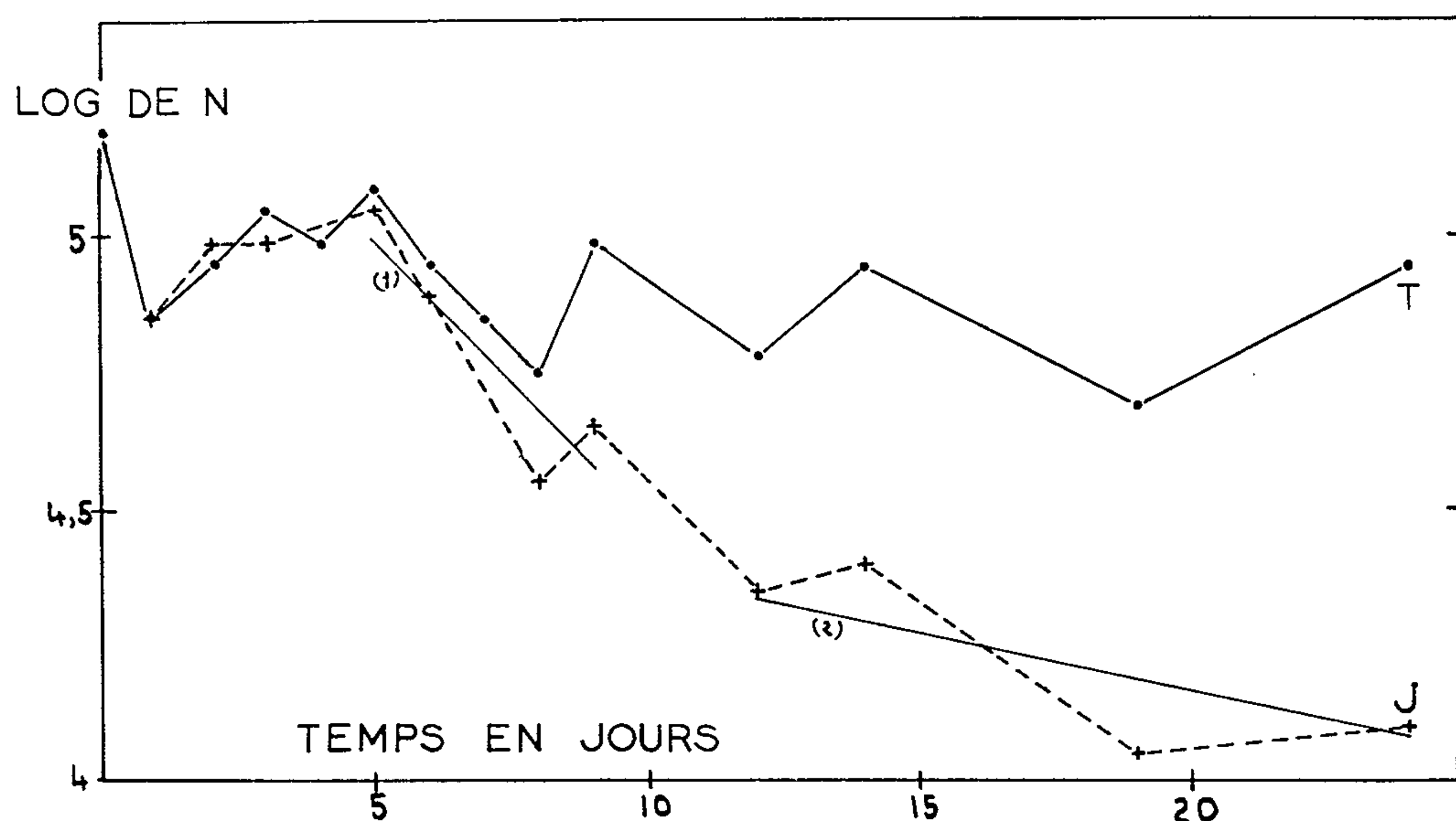


Fig. 1. — Évolution du rendement en virions de mouches carencées en aliments azotés.
Courbe T : Mouches témoins.
» J : Mouches carencées.
(1) Droite de régression établie à partir des points 5, 6, 8 et 9 jours.
(2) Droite de régression établie à partir des points 12, 14, 19 et 24 jours.
N : Rendement en virions par mouche.

le rendement en virions des Drosophiles nourries normalement, remonte assez rapidement : au bout de 4 jours il rejoint le niveau des témoins.

L'hypothèse renouvellement apparaît donc la seule compatible avec les faits. Mais ce renouvellement peut être envisagé de manières diverses, selon que les différents éléments des virions inactivés sont ou non réutilisés pour la production de virions infectieux. On peut notamment se demander si le renouvellement atteint ou non le matériel nucléique viral. Pour tenter de répondre à cette question, un inhibiteur des synthèses beaucoup plus spécifique que la carence azotée a été utilisé. Il s'agit de la 5-fluorodésoxyuridine (FUDR), qui arrête la synthèse du DNA. L'action de la FUDR sur la Drosophile et sur le virus σ a déjà fait l'objet de publications [(3), (4)]. Injectée en même temps que le virus à la concentration

de 2 % dans des Drosophiles résistantes, cette drogue ralentit la multiplication virale. La FUDR a été injectée à des Drosophiles stabilisées au plateau à cette même concentration de 2 %; une deuxième inoculation a été pratiquée 2 jours après. Les résultats sont présentés sur la figure 3.

Il est manifeste que les inoculations de FUDR n'ont apparemment entraîné aucune modification du niveau du plateau. L'absence d'action de la FUDR permet donc d'écarter l'hypothèse d'un renouvellement

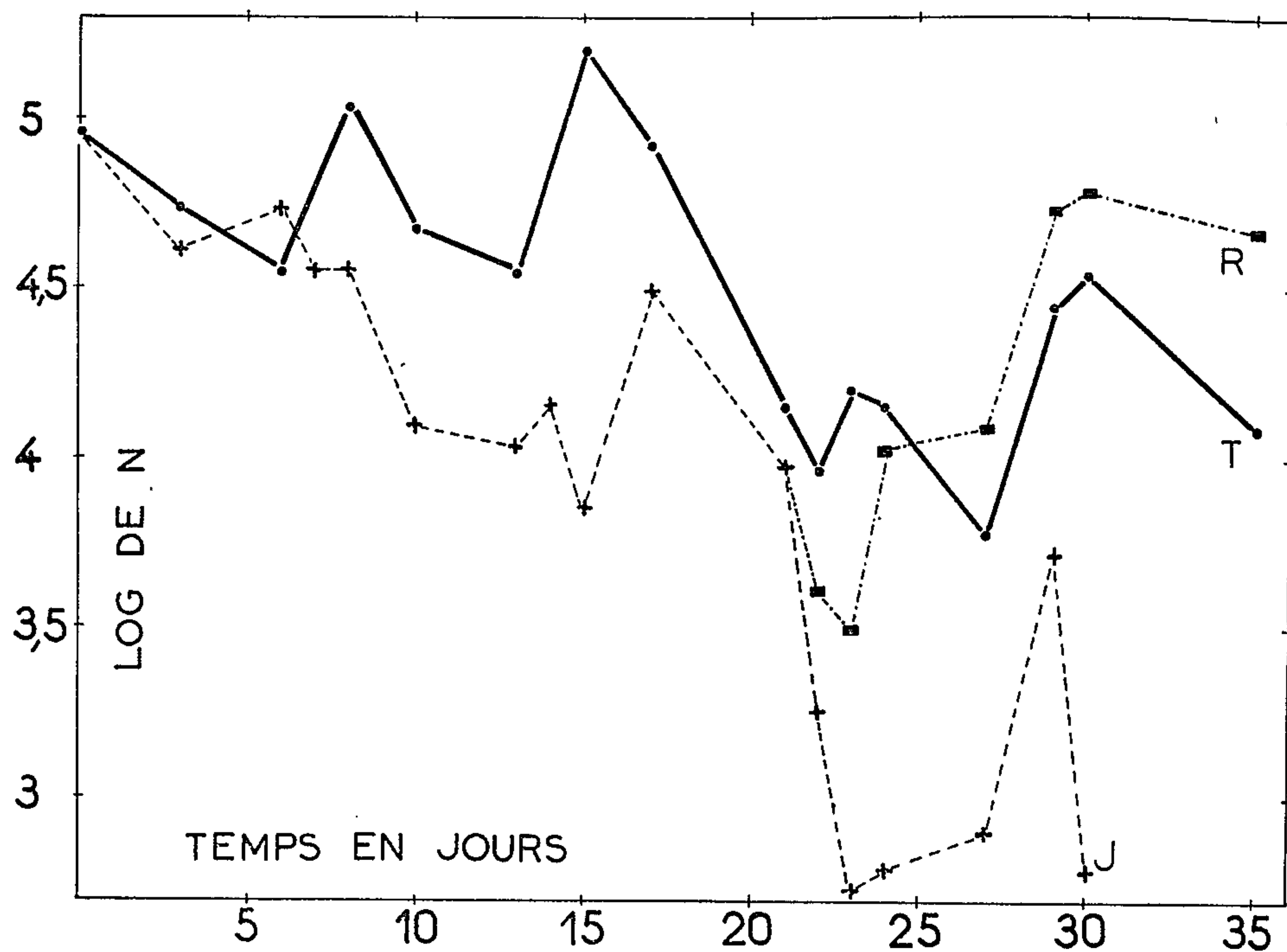


Fig. 2. — Évolution du rendement en virions de mouches remises sur milieu complet après une carence de 21 jours.

Courbe T : Mouches témoins.
» J : Mouches carencées pendant toute l'expérience.
» R : Mouches remises en présence de nourriture après 21 jours de carence.
N : Rendement en virions par mouche.

impliquant une synthèse du DNA d'amplitude notable dans le maintien du plateau des Drosophiles stabilisées. Notons en effet que la carence azotée détermine une baisse de rendement qui d'après les données présentées, procède à une vitesse d'environ 0,07 unité logarithmique par jour. Ceci fournit une estimation minimale de l'amplitude du renouvellement; en admettant qu'une inoculation de FUDR aboutisse à un arrêt des synthèses nucléiques d'une durée minimale de 2 jours, la double inoculation pratiquée aurait dû conduire à une baisse de rendement d'environ 0,3 unité, ce qui aurait été largement perceptible dans les conditions de l'expérience. Le processus de renouvellement mis en évidence par la carence azotée ne semble donc pas impliquer de synthèses du DNA.

L'action de la carence n'est pas sans rappeler celle d'une élévation de température sur le plateau des Drosophiles stabilisées et non stabilisées (de Lestrange) ([5]). Un transfert à la température de 30° de mouches au plateau entraîne une baisse spectaculaire du rendement final; de la même manière cette baisse est réversible.

Ces observations ont conduit de Lestrange à envisager que dans la Drosophile les virions mûrs subissent un processus de renouvellement

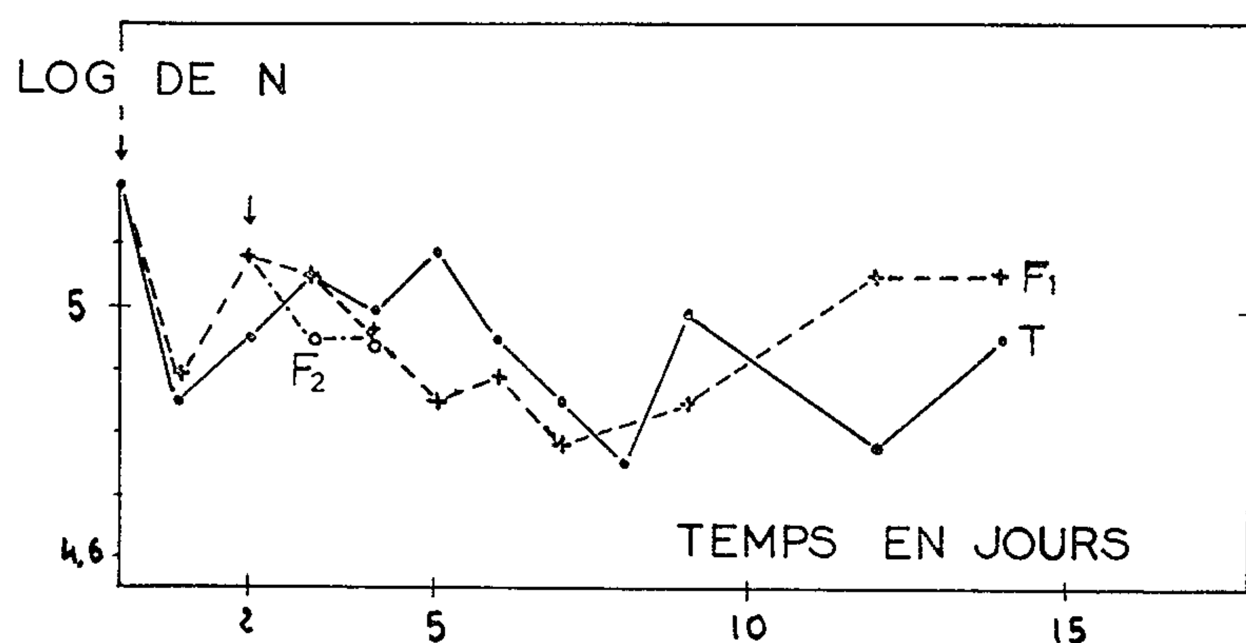


Fig. 3. — Action de deux inoculations successives de FUDR sur le rendement en virions.

Courbe T : Mouches témoins (————).
» F_1 : Mouches ayant reçu une inoculation de FUDR (— — — —).
» F_2 : Petit lot de mouches soumises à une 2e inoculation de FUDR (—·—·—).
Flèches : Jour de l'inoculation de FUDR.
N : Rendement en virions par mouche.

qui est très accéléré par une élévation de température. Les faits relatés ici confirment cette conclusion en apportant la précision supplémentaire que le renouvellement n'atteint pas le matériel nucléique du virus. Il porterait uniquement sur les éléments extérieurs de la particule (capside ou enveloppe) et ce serait parce qu'elle ralentit la synthèse protéique que la carence agirait sur le niveau de l'équilibre dynamique.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) N. Plus, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 248.
([2]) Ph. L'Héritier et N. Plus, dans *Biological organization at the cellular and supercellular level*, 1963, Academic Press, p. 59.
([3]) N. Plus, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3247.
([4]) N. Plus, *Bioch. Bioph. Acta*, 72, 1963, p. 92.
([5]) M. Th. de Lestrange, *Thèse* [*Ann. Génét.* (sous presse)].

(*Laboratoire de Génétique des Virus, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

VIROLOGIE. — *Détermination de la teneur en virus σ de l'hémolymphe des Drosophiles stabilisées et non-stabilisées.* Note (*) de Mlle **Ginette Horcholle**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'hémolymphe des deux types de Drosophiles sensibles, extraite par perfusion, contient 1/20 de la quantité globale de virions récupérables dans la mouche.

La cinétique d'accumulation globale des virions chez la Drosophile est bien connue, tant chez les stabilisées que les non stabilisées [1]. Le travail présenté ici a eu pour but de déterminer quelle fraction de cette récolte est contenue dans l'hémolymphe de l'Insecte et de comparer, à ce point de vue, les stabilisées et les non stabilisées.

1. *Matériel et techniques.* — Les techniques employées, élevage, test de la sensibilité au CO_2, extraction des virions, inoculation et dosage biologique ont été décrites précédemment [1]. Les Drosophiles non stabilisées sont obtenues par injection à des mouches sans virus d'une population virale issue d'un isolement clonal récent. Les stabilisées utilisées ont été préparées de telle manière qu'elles propagent le même clone viral (méthode de stabilisation de Brun et Sigot) [2]. Dans le but de déterminer le contenu en virus de l'hémolymphe, deux techniques différentes de perfusion ont été utilisées selon les expériences :

a. Les mouches sont décapitées, puis sont injectées, dans l'abdomen, avec du liquide de Ringer. Cette solution, après avoir circulé dans le corps de l'Insecte, entraînant le liquide extra-cellulaire, est recueillie à la base du cou. Elle s'égoutte goutte à goutte et est recueillie dans un petit tube de verre maintenu dans la glace fondante. Le liquide obtenu est ensuite centrifugé à 1600 g pendant 15 mn pour éliminer les hémocytes. La quantité de liquide introduite, puis récupérée est de 18 mg environ par mouche.

b. Une solution isotonique de saccharose est injectée dans le thorax et recueillie par un orifice pratiqué à l'avance dans l'abdomen. De la même manière que précédemment, le liquide s'écoule très lentement.

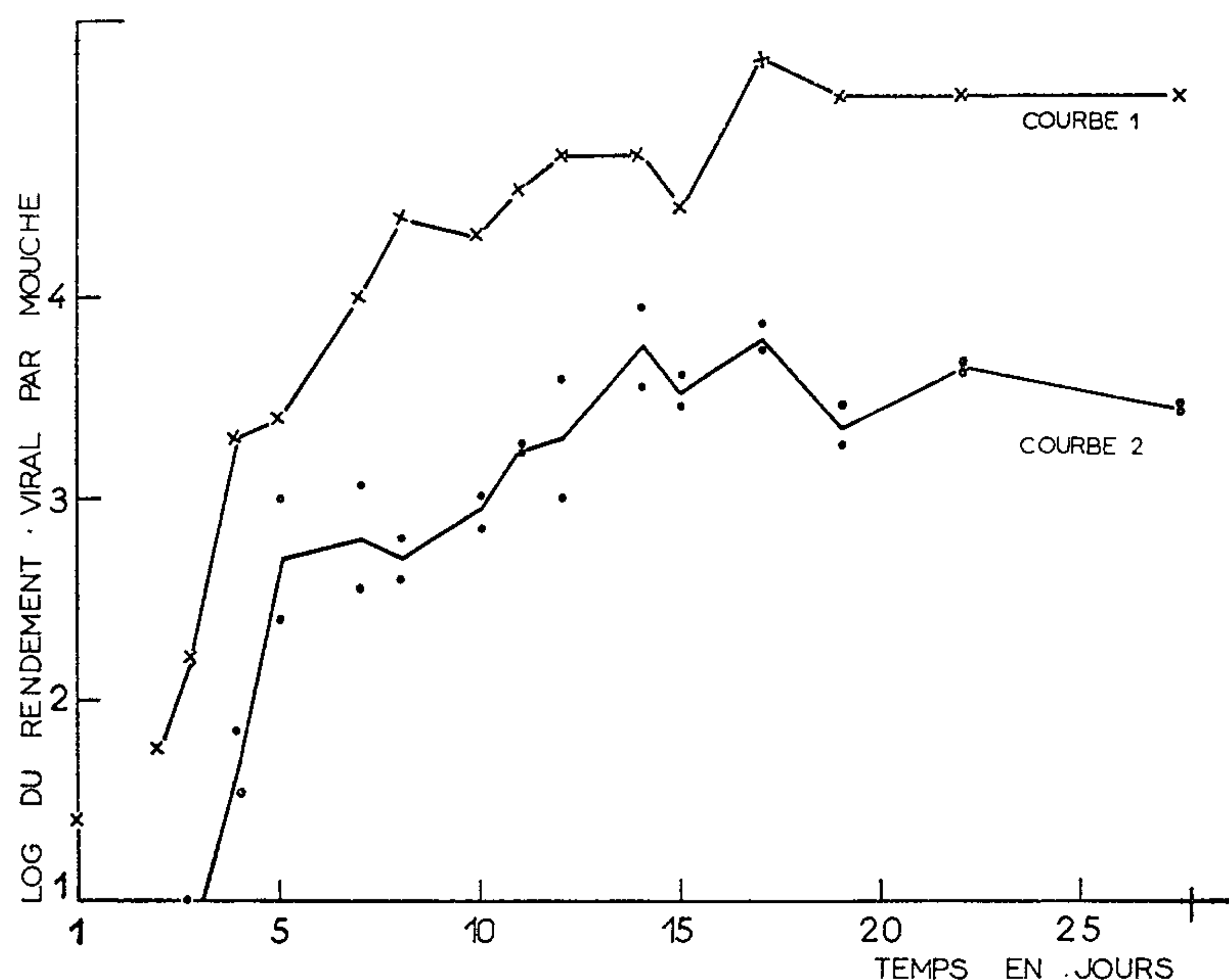
On perfuse de cette manière la même quantité de liquide qu'avec la première technique. L'avantage est que les mouches survivent à l'opération. La perfusion peut alors être répétée plusieurs fois sur le même individu.

2. *Évolution du contenu en virus de l'hémolymphe des non stabilisées au cours de la multiplication virale.* — Sur un lot important de mouches inoculées avec le même extrait virulent, on procède au prélèvement d'échantillons quotidiens; chaque échantillon est divisé en trois lots :

— Un lot de 10 mouches sert de témoins et est broyé dans les conditions standard. Il permet de suivre l'évolution du rendement global au cours de l'expérience.

— Les deux autres lots, comprenant chacun cinq mouches, servent à la perfusion. Les liquides de perfusion des mouches individuelles sont mélangés à l'intérieur de chaque lot, mais le perfusat des deux lots est dosé séparément. Cette répétition permet une estimation de la variance du rendement de lot à lot. L'expérience a été poursuivie pendant 27 jours, les derniers prélèvements étant un peu plus espacés dans le temps.

Sur le graphique 1 où figurent les résultats obtenus, on retrouve d'abord la courbe bien connue représentant l'accumulation globale des virions



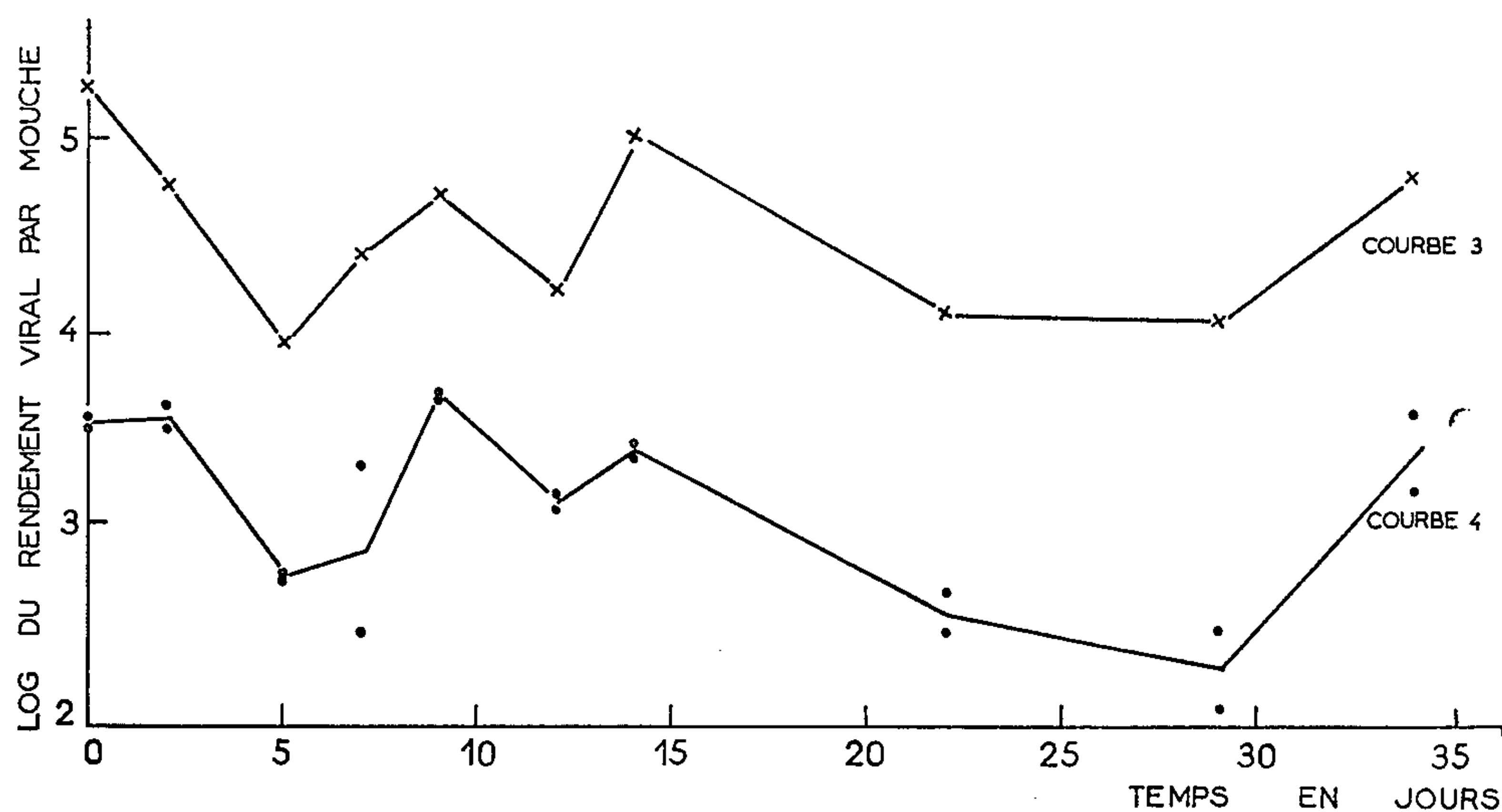
Graphique 1. — Évolution du contenu en virus de l'hémolymphe de Drosophiles non stabilisées.
Courbe 1 : Rendement global des mouches.
Courbe 2 : Rendement de l'hémolymphe.

dans la Drosophile. La phase d'éclipse n'a pu être observée, les premières déterminations du rendement ayant accidentellement échoué. La phase d'augmentation rapide se prolonge pendant une dizaine de jours. Puis le rendement atteint un niveau maximal constant qui correspond à ce qu'on appelle le plateau. On remarque d'autre part, que le rendement en virus du liquide de perfusion se situe à un niveau bien inférieur, mais qu'il suit approximativement la même évolution avec un léger décalage dans le temps.

En unités logarithmiques, le rendement moyen des non stabilisées au plateau peut être estimé à 4,83 ± 0,09. Le contenu moyen en virus de l'hémolymphe est 3,60 ± 0,07. La différence soit 1,23 ± 0,13 représente donc la fraction de virus totale contenue dans l'hémolymphe, soit 5,9 %.

On voit, de plus, que les écarts entre les deux répétitions exécutées le même jour restent faibles. Cela semble indiquer que l'opération aboutit bien à récupérer uniquement et efficacement la totalité de l'hémolymphe et de son contenu en virus. En effet si les virions extraits provenaient principalement de cellules lésées au cours de la perfusion, le titre serait très variable d'une opération à l'autre selon l'importance de ces accidents.

3. *Détermination du contenu en virus de l'hémolymphe chez les stabilisées.* — Cette expérience a commencé lorsque les stabilisées avaient 13 jours à partir de l'émergence imaginale, c'est-à-dire au moment où le rendement avait sûrement atteint le plateau. Comme précédemment,



Graphique 2. — Évolution du contenu en virus de l'hémolymphe de Drosophiles stabilisées ayant atteint le plateau.
Courbe 3 : Rendement global des mouches.
Courbe 4 : Rendement de l'hémolymphe.

on procède à des prélèvements réguliers d'un lot témoin permettant d'étudier le rendement global des stabilisées et de deux lots de mouches perfusées. Le liquide de perfusion obtenu pour chacun des lots est dosé séparément. L'expérience a été poursuivie pendant 35 jours. Les résultats obtenus (graphique 2) montrent que le plateau des stabilisées, toujours inférieur, on le sait, à celui des non stabilisées, s'établit à un rendement de (en unités logarithmiques) $4,53 \pm 0,14$. La teneur de l'hémolymphe est de $3,13 \pm 0,14$, d'où une différence de $1,40 \pm 0,20$. L'hémolymphe contient donc environ 4 % du virus total.

Cette fraction n'est manifestement pas significativement différente des résultats fournis par les non stabilisées. La répartition entre l'hémolymphe et les cellules des virions récupérables est donc sensiblement la même chez les deux types de mouches porteuses de virus.

4. *Perfusion successives immédiates.* — Dans le but d'évaluer l'efficacité avec laquelle l'opération de perfusion extrait les virions présents dans

l'hémolymphe, des expériences comportant deux perfusions successives ont été réalisées. On fait passer deux fois de suite dans le corps de la même Drosophile un volume identique de liquide, la seconde perfusion étant pratiquée immédiatement à la suite de la première. On procède ensuite à la détermination du titre des deux perfusats. Cette expérience a été réalisée sur des stabilisées et des non stabilisées (tableau ci-contre).

	Expérience		
	I.	II.	III.
Nombre de mouches perfusées	10	10	10
Type de mouches	Stab.	Non stab.	Non stab.
Rendement en virus de la 1re perfusion par mouche (unités logarithmiques)	2,46	3,02	2,04
Rendement en virus de la 2e perfusion par mouche (unités logarithmiques)	1,66	2,72	1,42
Différence	0,80	0,30	0,62

On voit que dans tous les cas, la deuxième perfusion a extrait une quantité de virus nettement inférieure à ce qui a été obtenu avec la première. Le rapport est assez variable, les valeurs extrêmes étant 50 et 15 %. On recueille donc, de toute façon, la plus grande partie des virions présents dans l'hémolymphe par la technique utilisée.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la majeure partie des virions extractibles produit par une mouche reste dans tous les cas liée aux cellules de l'Insecte. La fraction circulant dans l'hémolymphe est faible. Des recherches ultérieures devront déterminer si cette fraction est régénérée ou non après lavage par perfusion.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) N. PLUS, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 248.
(2) G. BRUN et A. SIGOT, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 488.

(*Laboratoire de Génétique des Virus, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

VIROLOGIE. — *Un facteur de croissance nécessaire à la culture* in vitro *des cellules de tumeurs induites chez le Hamster par l'adénovirus* 12. Note (*) de MM. **Georges Lorans** et **Paul Tournier**, présentée par M. Henri Bénard.

Les cellules provenant des tumeurs induites chez le Hamster par l'adénovirus 12 ne peuvent survivre et se multiplier *in vitro* dans le milieu classique de Eagle, qu'après adjonction d'un facteur de croissance présent dans le sang hémolysé ou l'hémoglobine.

Les cellules normales de Hamster cultivées *in vitro* ne présentent pas d'exigences nutritives particulières : le classique milieu de Eagle avec 10 % de sérum bovin permet la mise en culture et l'entretien de cellules embryonnaires ou de cellules rénales [1]. Dans ce milieu sont possibles, sous l'influence du virus du Polyome ou du virus SV 40 [[2], [3], [4]], la transformation maligne des cellules en culture et l'entretien des cellules ainsi transformées. D'autre part, les tumeurs induites *in vivo* par l'injection au hamster nouveau-né de l'un ou de l'autre de ces deux virus [5] donnent des éléments cellulaires cultivables dans ce même milieu.

Nous avons été surpris des difficultés rencontrées lors de la mise en culture des tumeurs produites chez le Hamster par l'adénovirus 12. Nos essais ont porté sur trois tumeurs obtenues par inoculation sous-cutanée au Hamster nouveau-né. Le délai de leur apparition — 6 semaines à 2 mois —, leur siège au point d'inoculation, leur aspect histologique sont en tous points conformes à la description initiale de Trentin [6]. Après l'ensemencement dans un milieu standard — milieu de Eagle contenant 4 fois la concentration usuelle d'aminoacides et 8 fois celle de vitamines, avec 10 % de sérum bovin — le comportement des cellules est le même pour les trois lignées. Après une fixation satisfaisante et un début de multiplication, la croissance s'arrête, puis les cellules se rétractent et meurent.

Des divers essais d'amélioration du milieu, seule tout d'abord se montra efficace l'adjonction de 5 % d'un sérum de poulet. Or ce sérum, fortement teinté, renfermait de l'hémoglobine. Nous avons essayé de remplacer ce sérum actif par des hématies de singe cercopithèque, hémolysées. Utilisé à raison de 0,1 ml par flacon de culture contenant 20 ml de milieu standard (soit 40 μg d'hémoglobine par millilitre) l'hémolysat permet la multiplication régulière des trois lignées tumorales, actuellement à leurs 46e, 38e, et 28e passages, respectivement.

Pour l'identification du facteur indispensable, il est nécessaire, avant chaque essai, de laver les cellules à étudier et de n'ajouter au milieu de base qu'un sérum de veau reconnu inactif à lui seul. On peut ainsi vérifier qu'une hémoglobine bovine commerciale, deux fois cristallisée (Nutritional Biochemical Corporation), à la concentration de 70 μg par millilitre de

milieu standard ou une hémoglobine humaine préparée suivant la méthode de Drabkin, utilisée à raison de 35 μg par millilitre de milieu standard, permettent la croissance et l'entretien continu des trois lignées étudiées.

On peut conclure que ces trois lignées de cellules provenant de tumeurs provoquées par l'adénovirus 12, diffèrent dans leurs exigences nutritives, d'une part des cellules normales de la même espèce, d'autre part des cellules transformées par le virus du Polyome et le virus SV 40, et qu'elles ont besoin d'un facteur de croissance spécial présent dans l'hémoglobine.

Quelle est la nature de ce facteur de croissance ? Nos études en cours ne nous permettent pas encore de précisions à cet égard. On pourrait penser à une petite molécule associée à l'hémoglobine. Le liquide de dialyse de la préparation initiale d'hémoglobine (concentré par lyophilisation), les coenzymes I et II, l'acide ascorbique, le cytochrome C, le coenzyme A, ont donné des résultats négatifs.

L'activité de l'hémoglobine pourrait être liée à l'hématine qui est un facteur de croissance depuis longtemps connu pour *Hæmophilus influenzæ* et pour certains Trypanosomides [(7), (8)]. Des essais entrepris avec ce composé n'ont donné jusqu'ici que des résultats négatifs. Mais ceux-ci ne sont pas concluants en raison de la faible solubilité de l'hématine en milieu aqueux dans les conditions de pH compatibles avec la multiplication des cellules.

Notons que le milieu standard contient du nitrate ferrique (100 μg/l) et que l'adjonction de gluconate ferreux ne permet pas la croissance de nos cellules transformées. Le fer sous une forme non organique ne paraît pas en jeu.

Il paraît peu probable que le facteur de croissance apporté par l'hémoglobine ait pour support la globine. L'action pratiquement équivalente des hémoglobines de diverses provenances vient à l'appui de cette manière de voir. La globine jouerait plutôt le rôle d'un solubilisant et d'un transporteur d'hématine.

Quoi qu'il en soit un facteur de croissance est nécessaire à la survie et à la multiplication *in vitro* des cellules tumorales produites par l'adénovirus 12. Ce facteur de croissance n'est pas nécessaire à la survie et à la multiplication des cellules normales du Hamster ni des cellules malignes obtenues par l'action du virus du Polyome ou du virus SV 40. On sait que les cellules rendues malignes *in vivo* par l'adénovirus 12 diffèrent de la cellule normale par la présence d'un antigène viral spécifique (9). Nos expériences montrent qu'elles en diffèrent aussi par une exigence nutritionnelle particulière.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) M. Stoker et I. Macpherson, *Virology*, 14, 1961, p. 359-370.
(2) M. Vogt et R. Dulbecco, *Virology*, 16, n° 1, janvier 1962, p. 41-51.
(3) P. H. Black et W. P. Rowe, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 50, n° 4, octobre 1963, p. 606-613.

(4) H. M. Shein, J. F. Enders, J. D. Levinthal et A. E. Burket, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, n° 1, janvier 1963, p. 28-33.

(5) A. B. Sabin et M. A. Koch, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, n° 3, mars 1963, p. 304-311.

(6) J.-J. Trentin, Y. Yabe et G. Taylor, *Science*, 137, n° 3533, 14 septembre 1962, p. 835-841.

(7) A. Lwoff, *L'évolution physiologique*, Hermann et Cie, Paris, 1943.

(8) M. Lwoff, *Recherches sur le pouvoir de synthèse des Flagellés Trypanosomides*, Masson et Cie, Paris, 1933.

(9) R. J. Huebner, W. P. Rowe, H. C. Turner et W. T. Lane, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 50, n° 2, août 1963, p. 379-389.

(*Institut de Recherches sur le Cancer,*
B. P. n° 8, *Villejuif, Seine.*)

VIROLOGIE. — *Action de l'actinomycine D et de la mitomycine C sur le développement du virus de Rous.* Note (*) de M. **Philippe Vigier** et Mme **Alice Goldé**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Le développement du virus de Rous est inhibé irréversiblement par l'actinomycine D et la mitomycine C ajoutées au milieu de culture dans les 24 h qui suivent l'infection des cellules *in vitro*, et réversiblement par l'actinomycine ajoutée 48 h ou plus tard après l'infection. On en déduit que deux événements DNA-dépendants, au moins, sont nécessaires à la reproduction du virus.

L'actinomycine D s'attache au DNA ([1]) et inhibe la synthèse des RNA cellulaires DNA-dépendants ([2]). La mitomycine C dégrade le DNA cellulaire ([3]), ce qui supprime sa réplication ([4]), et peut aussi inhiber la synthèse des RNADNA-dépendants ([5]). Ces deux antibiotiques sont sans effet sur la croissance des petits virus à RNA, tels le virus Mengo et le poliovirus [([2]),([4])], alors qu'ils inhibent celle des virus à RNA de plus grande taille et de structure plus complexe, comme le virus grippal ([6]) et le réovirus 3 ([7]), ce qui suggère qu'au moins un événement DNA-dépendant est requis pour la reproduction de ces derniers. Dans cette perspective, nous avons entrepris l'étude de l'action de l'actinomycine et de la mitomycine sur le développement du virus de Rous, dont l'acide nucléique est un RNA ([8]). Alors que notre étude était en cours, plusieurs auteurs ont rapporté que l'actinomycine inhibe la croissance de ce virus dans les cellules d'embryon de Poule [([9]), ([10]), ([11])]. L'un d'eux, Temin, a montré, de plus, que l'inhibition de la production virale qui suit l'addition de l'antibiotique pendant quelques heures est réversible après retour des cellules en milieu normal, quand l'addition est faite quelques jours après l'infection; alors que le contact au moment de l'infection est suivi d'une inhibition irréversible ([11]).

Nous avons ajouté l'actinomycine (Merck, Sharp et Dohme) et la mitomycine (NBC), à diverses doses et à divers temps, par rapport au moment de l'infection, dans le milieu de cultures de cellules d'embryon de Poule infectées à saturation avec le virus de Rous (souche « à haut titre » de Bryan), et titré le virus et compté les cellules, à divers temps après l'addition des antibiotiques. La production moyenne de virus par cellule des cultures traitées a été comparée à celle des cultures témoins non traitées. Les techniques de culture, de titrage du virus et de numération des cellules ont été décrites précédemment [([12]), ([13])].

Le tableau I montre les résultats d'expériences, dans lesquelles le virus a été titré, et les cellules comptées 10, 24 ou 28 h après l'addition de 0,01 à 1 μg d'actinomycine par millilitre de milieu, l'antibiotique étant laissé

TABLEAU I.

Effets de l'actinomycine D.

N° de l'expérience.	Dose d'AD (µg/ml).	Temps de contact + AD (heures après l'infection).	Production virale par cellule, en pour 100 des témoins. (Heures après addition d'AD). 10 [a].	24.	28 [b].	Survie % des cellules 24 ou 28 h après addition d'AD.
1	0,1	−4 à 5	–	11	–	88
	0,3		–	6	–	76
	1,0		–	4	–	55
2	0,3	18 à 24	–	39	–	80
3	0,1	48 à 72	–	100	–	106
	1,0		–	72	–	87
4	0,1	0 à 6	–	–	17	70
		24 à 30	16	–	37	43
		48 à 54	7	–	90	50
5	0,1	0 à 6	–	–	31	125
		24 à 30	10	–	45	79
		48 à 54	29	–	100	90
6	0,1	216 à 222 [c]	17	–	73	63
7	0,1	−24 à −18	–	65 [d]	–	73
8	0,1	−24 à −18	–	100 [d]	–	100

([a]) Production de 6 à 10 h, en milieu normal, après addition de AD pendant 6 h.

([b]) Production de 24 à 28 h, après addition de AD pendant 6 h, puis culture des cellules en milieu normal.

([c]) Cellules infectées 9 jours avant et repiquées la veille de l'addition de AD.

([d]) Virus produit 24 h après l'infection.

au contact des cellules, soit jusqu'à la fin de l'expérience, soit pendant 6 à 9 h, les cultures étant ensuite remises en milieu normal. On voit que :

1° La croissance cellulaire est supprimée, dans la plupart des expériences, par 0,1 µg d'actinomycine par millilitre, une certaine destruction des cellules pouvant accompagner cette suppression.

2° La production de virus dans les cultures traitées pendant 6 h avec 0,1 µg/ml, puis remises en milieu normal, est nettement inhibée dans les 4 h qui suivent, quel que soit le moment de l'addition (exp. n°s 4, 5 et 6; on n'a pas titré le virus produit entre 6 et 10 h après l'infection, étant donné qu'il est alors dans la période d'éclipse). L'inhibition est également importante 24 ou 28 h après l'addition, quand l'actinomycine est ajoutée au moment de l'infection, ou quelques heures avant (exp. n°s 1, 4 et 5). Elle est encore nette, bien que moindre, quand l'actinomycine est ajoutée 18 ou 24 h après l'infection (exp. n°; 2, 4 et 5). Par contre, quand l'actinomycine est ajoutée 48 h ou plus tard après l'infection, la production virale 24 ou 28 h après est peu, ou n'est pas diminuée, même quand l'antibiotique est laissé à demeure dans le milieu (exp. n°; 3. 4, 5 et 6). Ces résultats sont en accord avec ceux de Temin ([11]), et montrent clairement que l'inhibition de la production virale est irréversible, quand l'actinomycine

TABLEAU II.

Effets de la mitomycine C.

N° de l'expérience (*).	Dose de MC (γ/ml).	Temps de contact + MC (*cf.* tableau I).	Production virale par cellule, en pour 100 des témoins. (Heures après addition de MC.) 10 (a).	24.	(28 b).	Survie % des cellules (*cf.* tableau I).
1	1	−4 à 5	–	18	–	93
	3		–	6	–	88
	10		–	2	–	65
2	3	18 à 24	–	50	–	73
3	4	48 à 72	–	57	–	64
4	2	0 à 6	–	–	25	155
		24 à 30	100	–	100	93
		48 à 54	100	–	100	91
5	2	0 à 6	–	–	10	178
		24 à 30	22	–	40	86
		48 à 54	100	–	100	80
6	2	216 à 222 (c)	100	–	95	71
7	2	−24 à −18	–	23 (d)	–	137
8	2	−24 à −18	–	18 (d)	–	106

(*) Expériences n°s 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 : mêmes cultures que les expériences de même numéro dans le tableau I.

(a), (b), (c), (d) : *cf.* tableau I.

est ajoutée dans les 24 h qui suivent l'infection, et réversible, quand elle est ajoutée 48 h ou plus tard après cette dernière. L'irréversibilité de l'inhibition 24 ou 28 h après l'addition précoce est d'autant plus frappante que l'action de l'actinomycine, elle, semble réversible. En effet, des cellules exposées à l'antibiotique entre 24 et 18 h avant l'infection produisent normalement le virus (exp. n°s 7 et 8). Cette dernière observation explique sans doute la réversibilité de l'inhibition dans l'addition tardive.

Le tableau II montre les effets de la mitomycine ajoutée, dans les mêmes conditions que l'actinomycine, à des doses de 1 à 10 μg par millilitre de milieu. On voit que :

1° La croissance cellulaire est supprimée, dans la plupart des cas, en présence de 1 à 2 μg/ml.

2° La production virale est inhibée irréversiblement, à ces doses, quand l'antibiotique est ajouté dans les 24 h qui suivent l'infection (exp. n°s 1, 4 et 5), ou 24 h avant cette dernière (exp. n°s 7 et 8). Par contre, l'inhibition est modérée ou nulle quand la mitomycine est ajoutée 48 h ou plus tard après l'infection (exp. n°s 3, 4, 5 et 6), et l'on n'observe pas l'inhibition réversible qu'on voit avec l'actinomycine.

On a vérifié, d'autre part, que l'actinomycine et la mitomycine, aux doses utilisées, sont sans action sur le virus libre, et que l'incorporation du ^{32}P dans les RNA des cellules traitées est fortement diminuée (expériences en collaboration avec J. et L. Harel).

Ces résultats suggèrent que la reproduction du virus de Rous, ou celle du virus associé (RAV), qui doit surinfecter les cellules pour que le virus de Rous soit produit (14), requiert au moins deux événements DNA-dépendants, dont le premier est inhibé irréversiblement par l'actinomycine et la mitomycine, et le second réversiblement par l'actinomycine seulement. Nous discuterons ailleurs la nature hypothétique de ces événements (15).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) I. H. Goldberg, M. Rabinowitz et E. Reich, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 48, 1962, p. 2094.
(2) E. Reich, R. M. Franklin, A. J. Shatkin et E. L. Tatum, *Ibid.*, 48, 1962, p. 1238.
(3) A. J. Shatkin, E. Reich, R. M. Franklin et E. L. Tatum, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p, 277.
(4) E. Reich et R. M. Franklin, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 47, 1961, p. 1212.
(5) M. L. Fenwick, *Virology*, 19, 1963, p. 241.
(6) R. D. Barry, D. R. Ives et J. G. Cruickshank, *Nature*, 194, 1962, p. 1139.
(7) P. J. Gomatos, I. Tamm, S. Dales et R. M. Franklin, *Virology*, 17, 1962, p. 441.
(8) L. V. Crawford et E. M. Crawford, *Virology*, 13, 1961, p. 227.
(9) R. Bather, *Proc. Amer. Ass. Ca. Res.*, 4, 1963, p. 4.
(10) M. L. Eidinoff, B. Bates, A. Perez et de La Sierra, *Ibid.*, 4, 1963, p. 18.
(11) H. M. Temin, *Virology*, 20, 1963, p. 577.
(12) A. Goldé et P. Vigier, *Virology*, 15, 1961, p. 36.
(13) A. Goldé et P. Vigier, *Ibid.*, 20, 1963, p. 420.
(14) H. Hanafusa, T. Hanafusa et H. Rubin, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 49, 1963, p. 572.
(15) Travail effectué avec la collaboration technique de Mlle J. Crochet et Mmes J. Villaudy et V. Perche et avec l'aide d'une subvention de l'U. S. Public Health Service (Grant C-5400).

(Laboratoire Pasteur, Institut du Radium, Paris.)

CANCÉROLOGIE. — *Étude de l'ultrastructure de la cellule du carcinome ascitique Krebs* 2 : *stades d'évolution en présence de l'agent transmissible.* Note de M. **J. André Thomas**, présentée par M. Étienne Wolff [1].

Des particules de type virus s'observent dans des cancers de la Souris [2] où elles sont diversement réparties [[3], [4]]. A leur sujet, certains cas mis à part (virus leucémogènes, « facteur lait », etc.), les incertitudes restent grandes par suite de la présence de corpuscules ultrastructuraux d'allure virale dans des cellules normales ou de virus latents apparemment non oncogènes dans des cellules cancéreuses, de la disparition des corpuscules dans des cellules cancéreuses restant virulentes ou encore de leur apparition seulement après greffe, etc. Dans le cas du carcinome ascitique d'Ehrlich de la Souris, matériel répandu dans les laboratoires et devenu disparate, la présence dans les cellules de corpuscules ultrastructuraux a été niée [5] ou affirmée et différemment interprétée : pas d'action oncogène ou contamination par virus inconnu [[6], [7]], virus vraisemblablement en cause [[8], [9], ...], les auteurs notant les échecs des tentatives d'isolement d'un agent étiologique. Enfin, pour d'autres travailleurs, des filtrats de ce carcinome peuvent être leucémogènes, notamment chez le Souriceau nouveau-né. Dans la tumeur ascitique de Yoshida, chez le Rat et la Souris, un virus est individualisé, mais il ne la reproduit pas [10]. En ce qui concerne des cancers mammaires de la Souris, les descriptions n'ont pas suffi à établir une relation entre les particules virales observées et la tumeur [[11], [12]].

Seuls des résultats renouvelables, qui permettent d'établir un rapport expérimental entre la transmissibilité du cancer par des fractions acellulaires et la présence de corpuscules ultrastructuraux dans les cellules paraissent autoriser la proposition de conclusions au sujet de la nature oncogène des éléments figurés mis en cause. Nous avons montré par l'expérimentation que le carcinome ascitique Krebs 2 de la Souris est transmis par inoculation de fractions acellulaires, dans lesquels l'analyse biochimique décèle l'acide ribonucléique; les souches filles reconstituées peuvent être entretenues par passages et restent mortelles [13].

Technique. — *Coupes.* — L'ascite totale est immédiatement projetée dans le fixateur (mélange à parties égales, ou ascite : 0,75 ml, fixateur, 1 ml) : Pallade avec OsO_4 4 %, tampon véronal pH 7,2, en glace, 1 h; centrifugation douce; inclusion Epon; étalement sur collodion, carbone; coloration acétate d'uranyle alcoolisé. Microscope électronique Hitachi.

Culots d'ultracentrifugation : Étalement direct sur grille, tels ou après coloration négative au phosphotungstate-saccharose [14], ou inclusion et coupes.

1° Dans le noyau, le nucléoplasme est condensé en plages de granulations sombres (*fig.* 1, 2 et 9), au sein desquelles se voient des inclusions à double

membrane; ces corps d'inclusion nucléaire sont arrondis ou allongés (*fig.* 1, 4, 6 et 8). Les plages, peut-être d'origine nucléolaire, viennent border la double membrane du noyau qui fait hernie (*fig.* 2) et se rompt largement par endroits (*fig.* 4 et 9); certaines images saisissent le passage direct dans le cytoplasme d'un abondant matériel nucléaire (*fig.* 9), d'inclusions entières et même de corps nucléaires arrondis (*fig.* 2). De petites vésicules existent à l'intérieur et en bordure des enclaves intranucléaires.

2° Le cytoplasme est l'objet de remaniements profonds. Les saccules de Golgi (*fig.* 2) entourés de chondriosomes, libèrent quantité de vésicules golgiennes à fine membrane. Le réticulum endoplasmique est distendu, gorgé de liquide, avec des structures multivésiculaires; les membranes réticulaires apparaissent mal; par contre, les ribosomes sont denses, extrêmement nombreux (*fig.* 3). Ce réticulum rugueux disparaît, mais une multitude de ribosomes persiste. Les chondriosomes se déforment, deviennent géants, régressent, leurs crètes se disjoignent; du matériel finement granuleux, parfois des enclaves structurées les gonflent; cette élaboration fait issue par leurs extrémités (*fig.* 4 et 11).

3° Certaines enclaves lipidiques paraissent avoir une signification dans l'endogenèse de particules du type virus. Il en est qui montrent divers degrés d'osmiophilie, où apparaissent des condensations sombres, diffuses (*fig.* 5, 6, 7, 8, 11 et 12). Les corpuscules du type virus semblent naître par une évolution, sans doute rapide, à laquelle participent des produits de l'enclave : on voit ces corpuscules constituer des plages qui semblent fuser en bordure de celle-ci (*fig.* 7 et 8); de petites plages de fins granules fusent aussi et les corpuscules s'y organisent à quelque distance de l'enclave (*fig.* 7 et 8, Pe); dans de telles zones les ribosomes paraissent s'agglomérer (*fig.* 8). Entre les groupes de particules virales s'observent des reliquats très finement granulaires, probablement de viroplasme (*fig.* 5) et des structures de type fibreux pseudo-cristallin (*fig.* 10). Une curieuse relation de contiguïté s'établit entre des chondriosomes distendus par des produits d'élaboration et les enclaves; plusieurs chondriosomes s'accolent à la périphérie d'une même enclave; le produit mitochondrial touche l'enclave et probablement y pénètre (*fig.* 5, 6 et 11). Enfin, des corpuscules

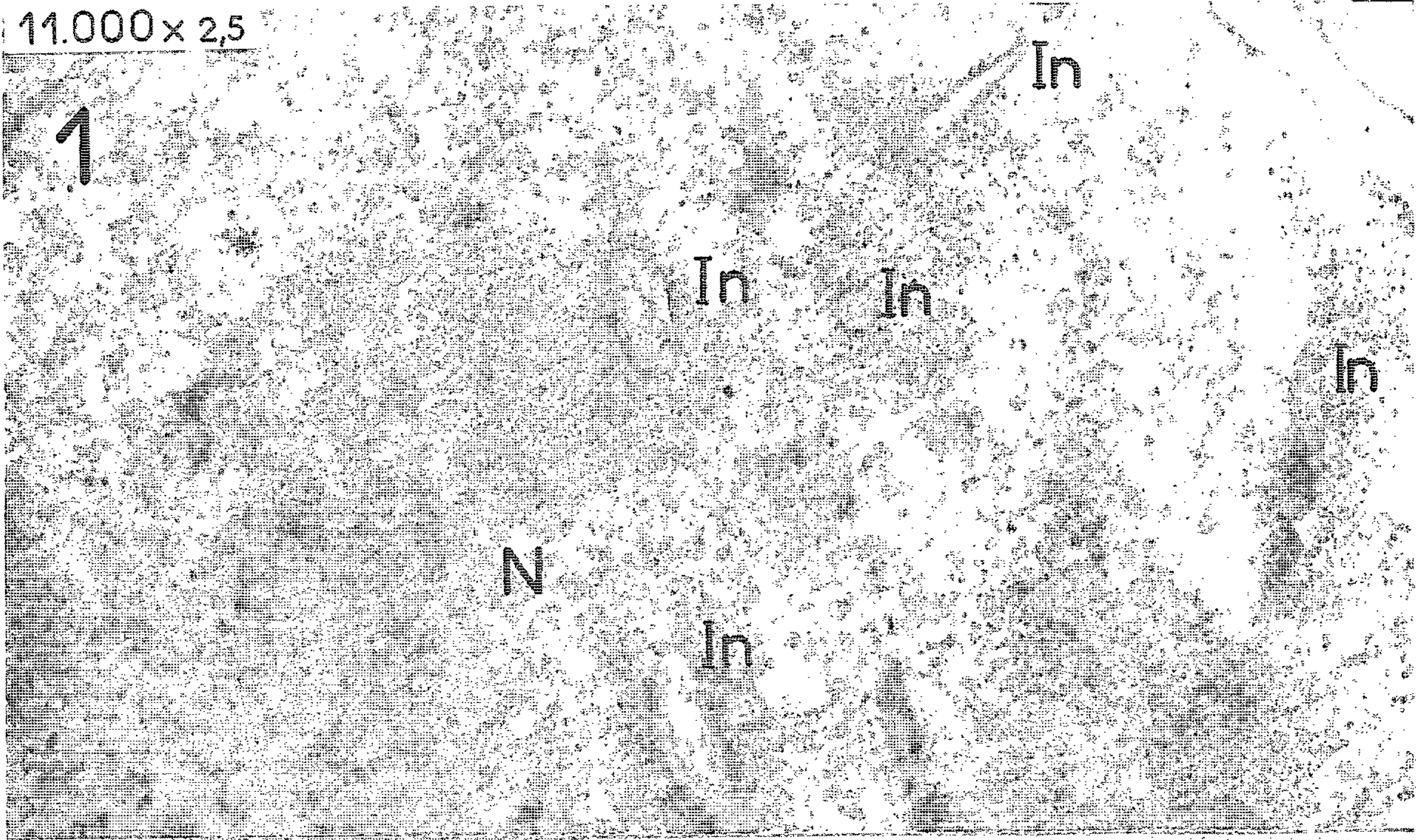
EXPLICATION DES PLANCHES.

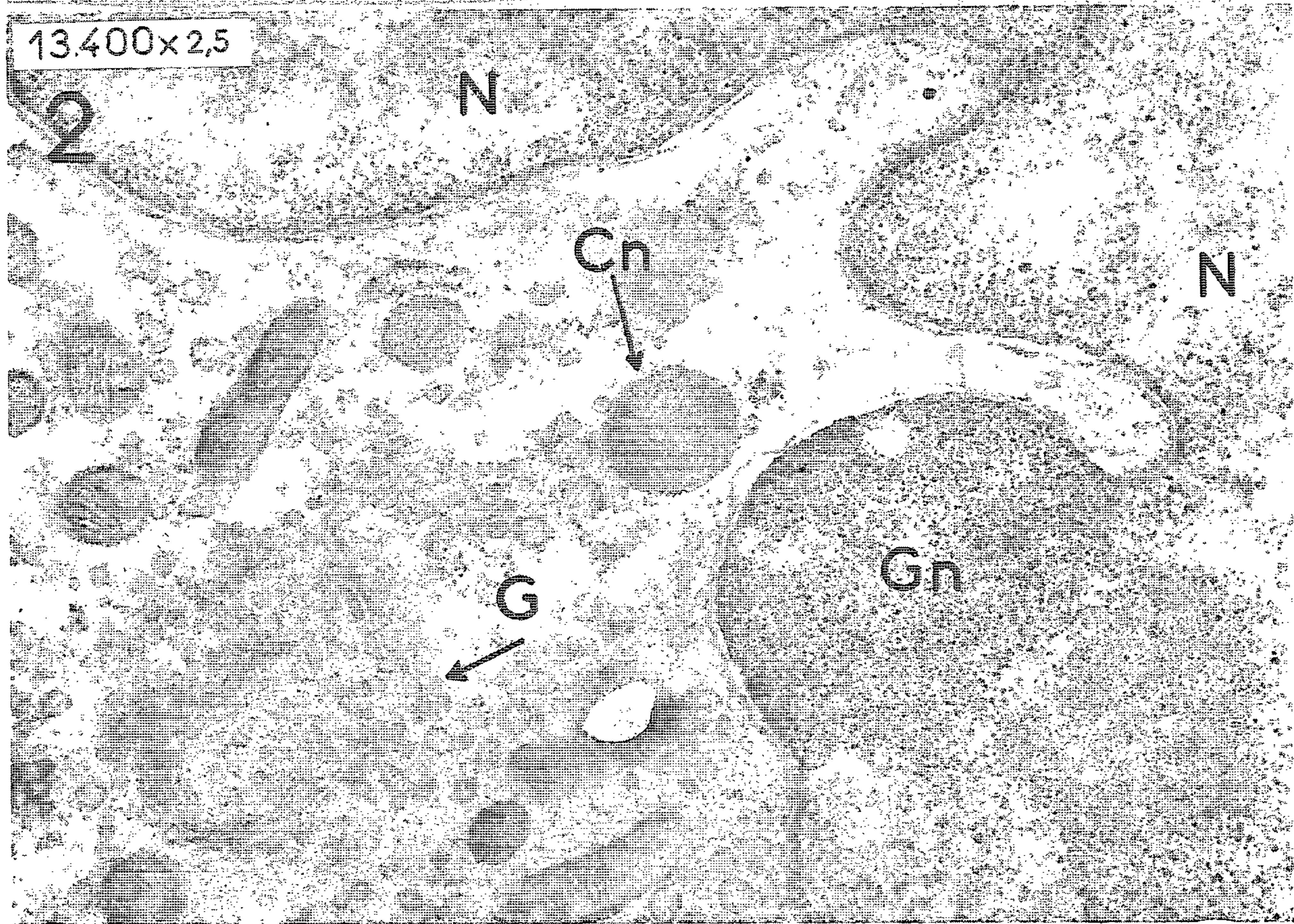
Fig. 1 à 11. — Ultracoupes de cellules du carcinome ascitique Krebs 2 de 7 jours. La figure 8 est une photographie directe d'un détail de la figure 7.

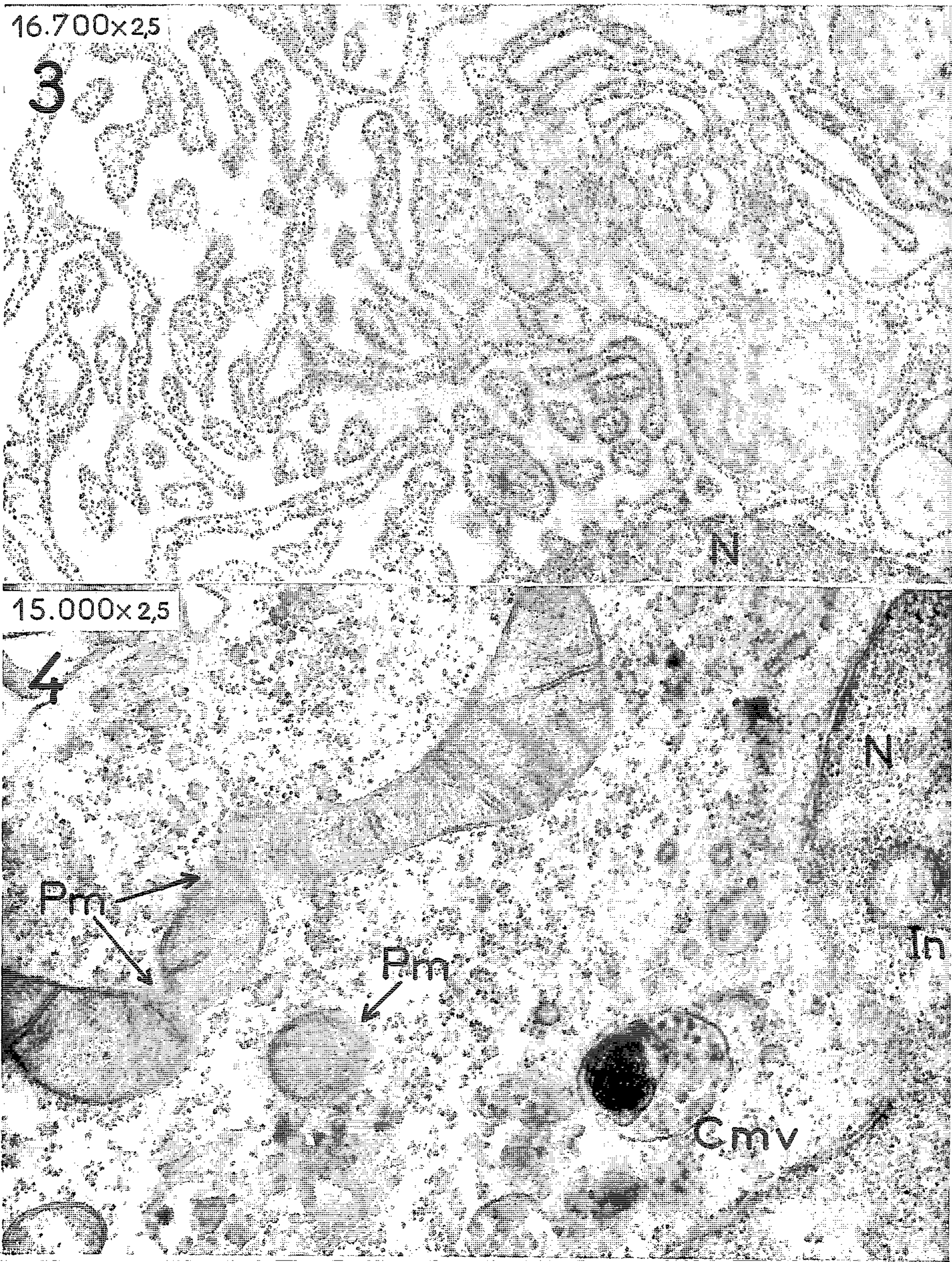
Fig. 12. — Étalement sur grille sans fixation ni coloration d'un culot de centrifugation à 105 000 g; éléments gonflés ou éclatés en tampon PBS.

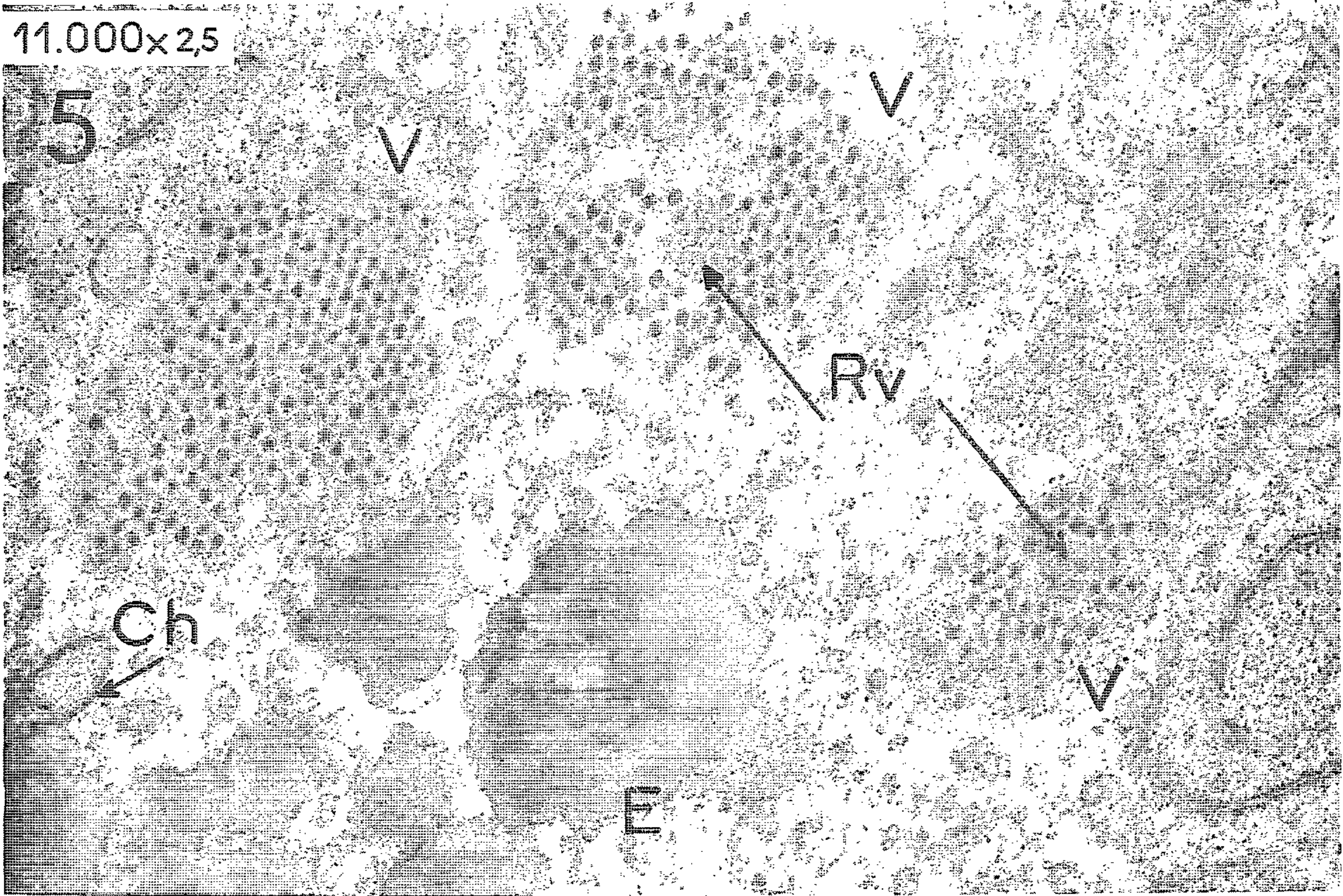
Ch, chondriosome; Cmv, corps multivésiculaire; Cn, corps nucléaire; E, enclave; F, fibre pseudo-cristalline; G, appareil de Golgi; Gn, granulations nucléaires; In; inclusion nucléaire; N, noyau; Pe, produit de l'enclave; Pm, produit mitochondrial; Rv, résidu viroplasmique; V, virus; Ve, virus éclaté par choc osmotique.

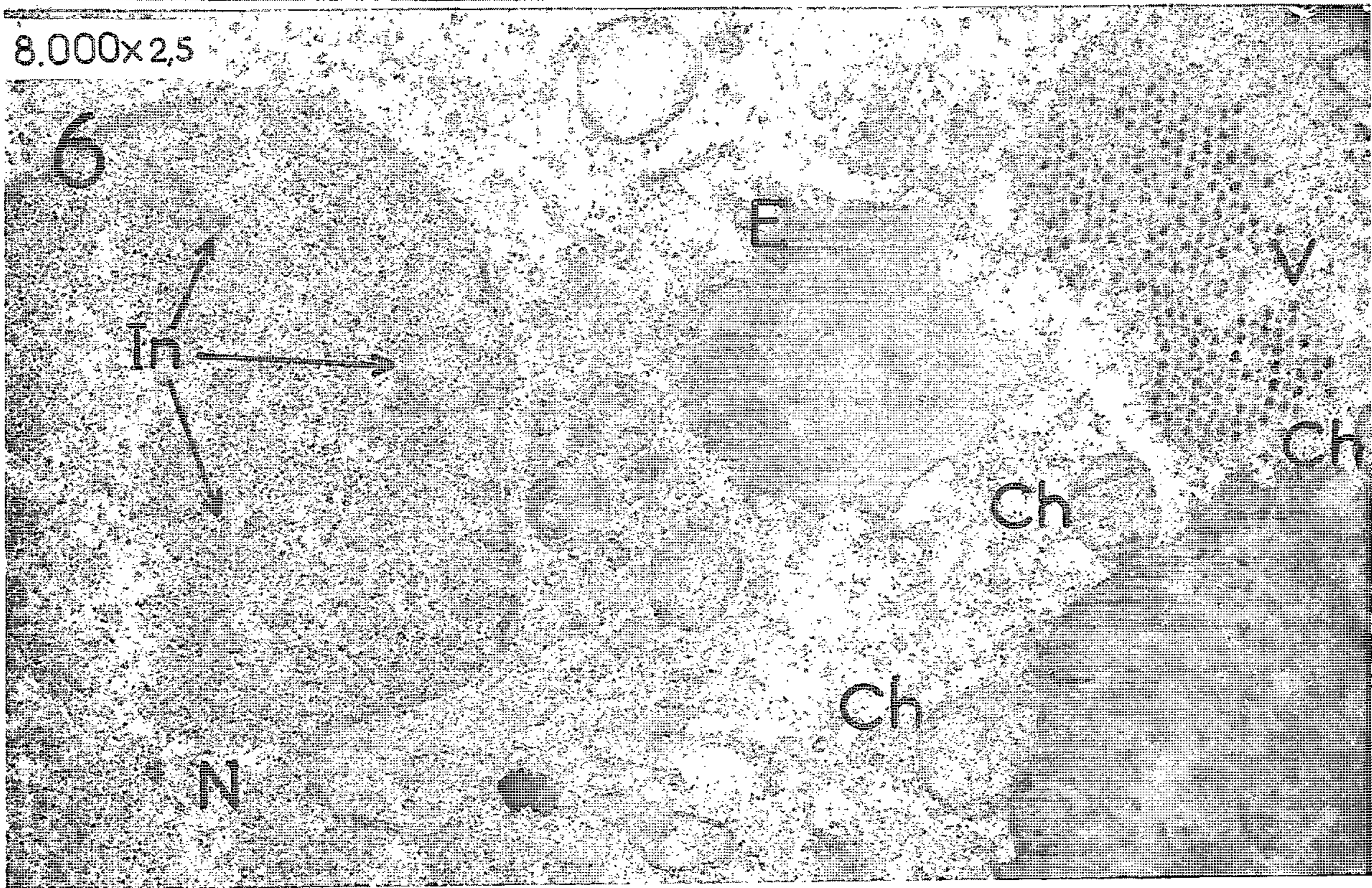
PLANCHE I.

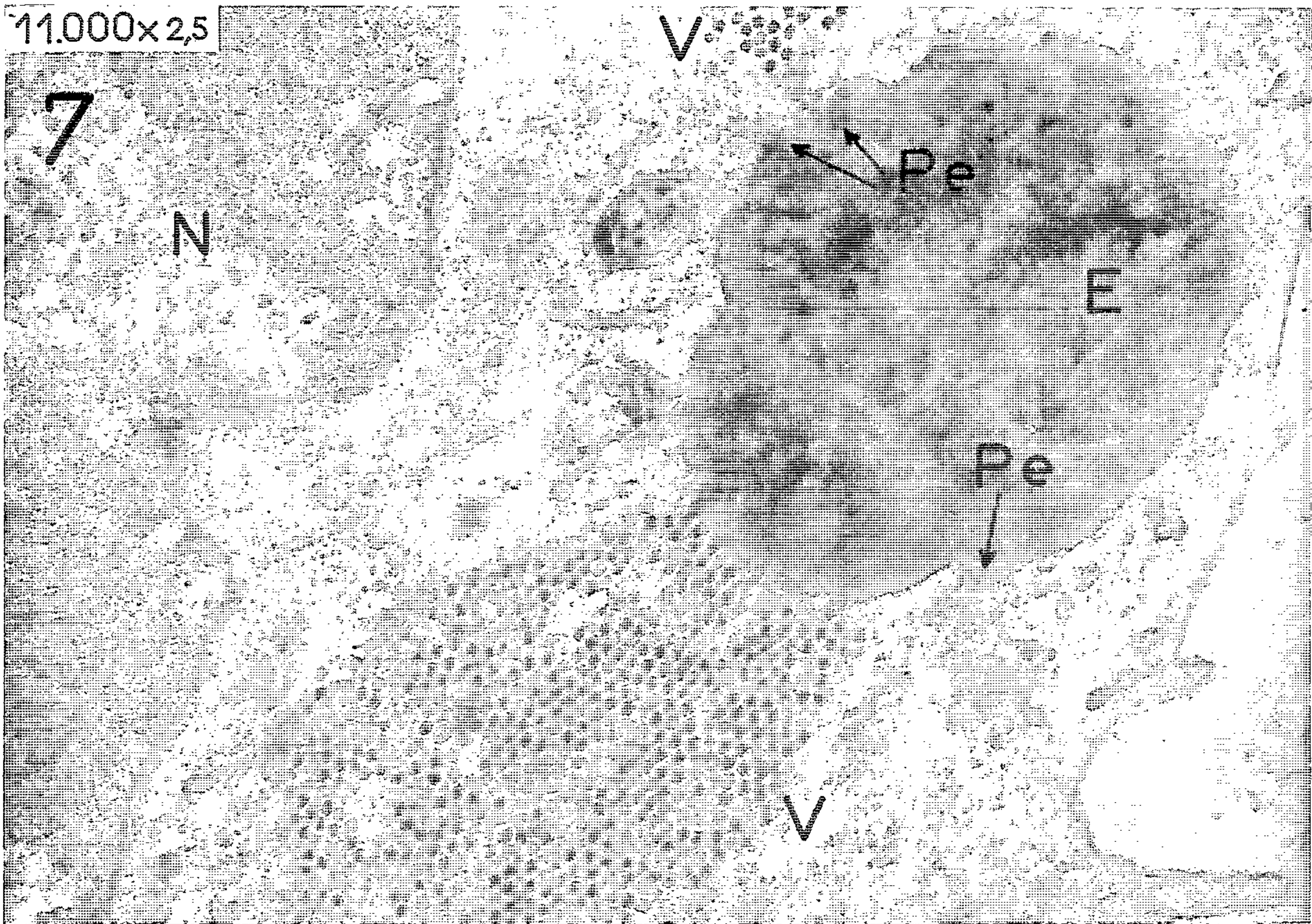


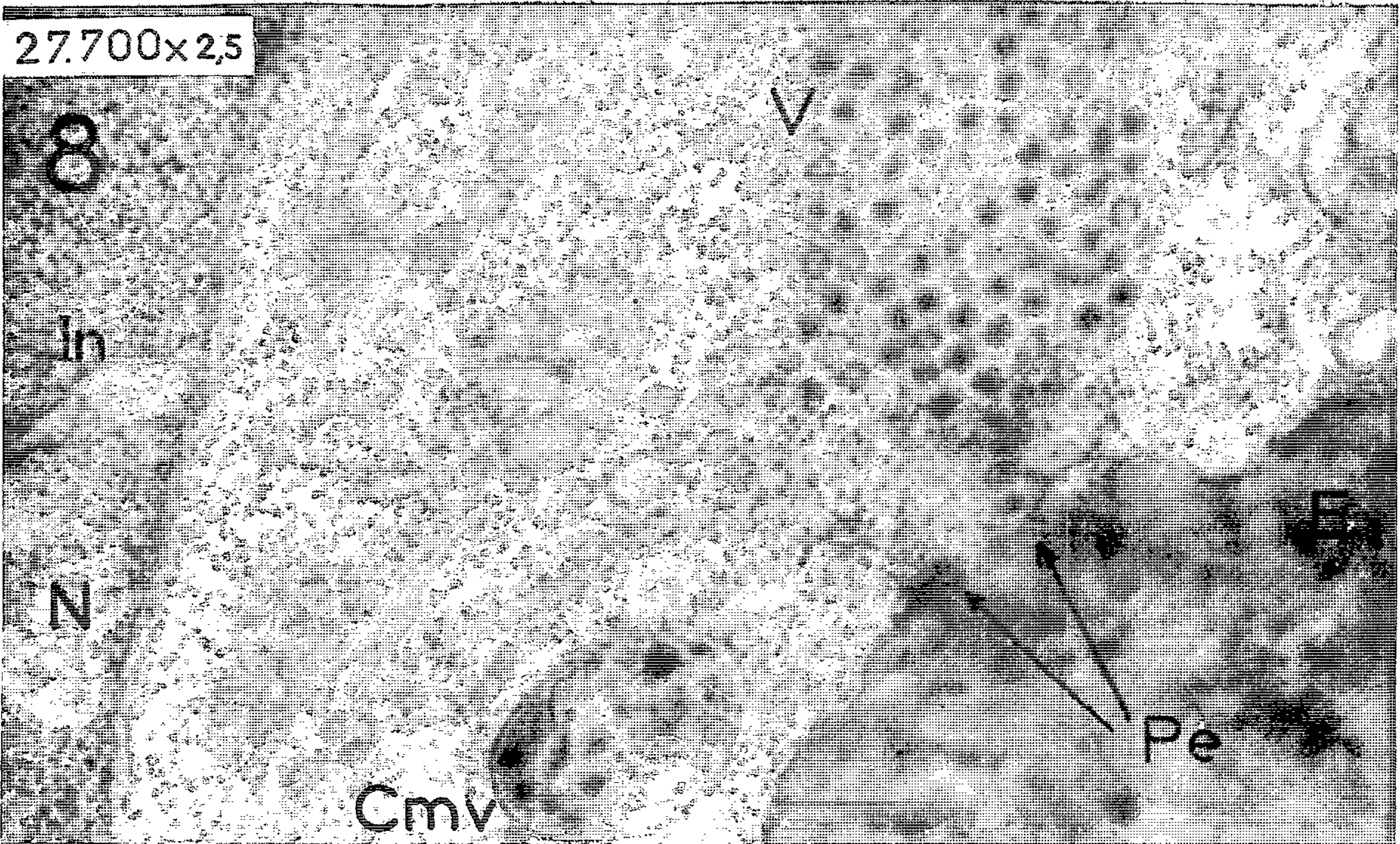


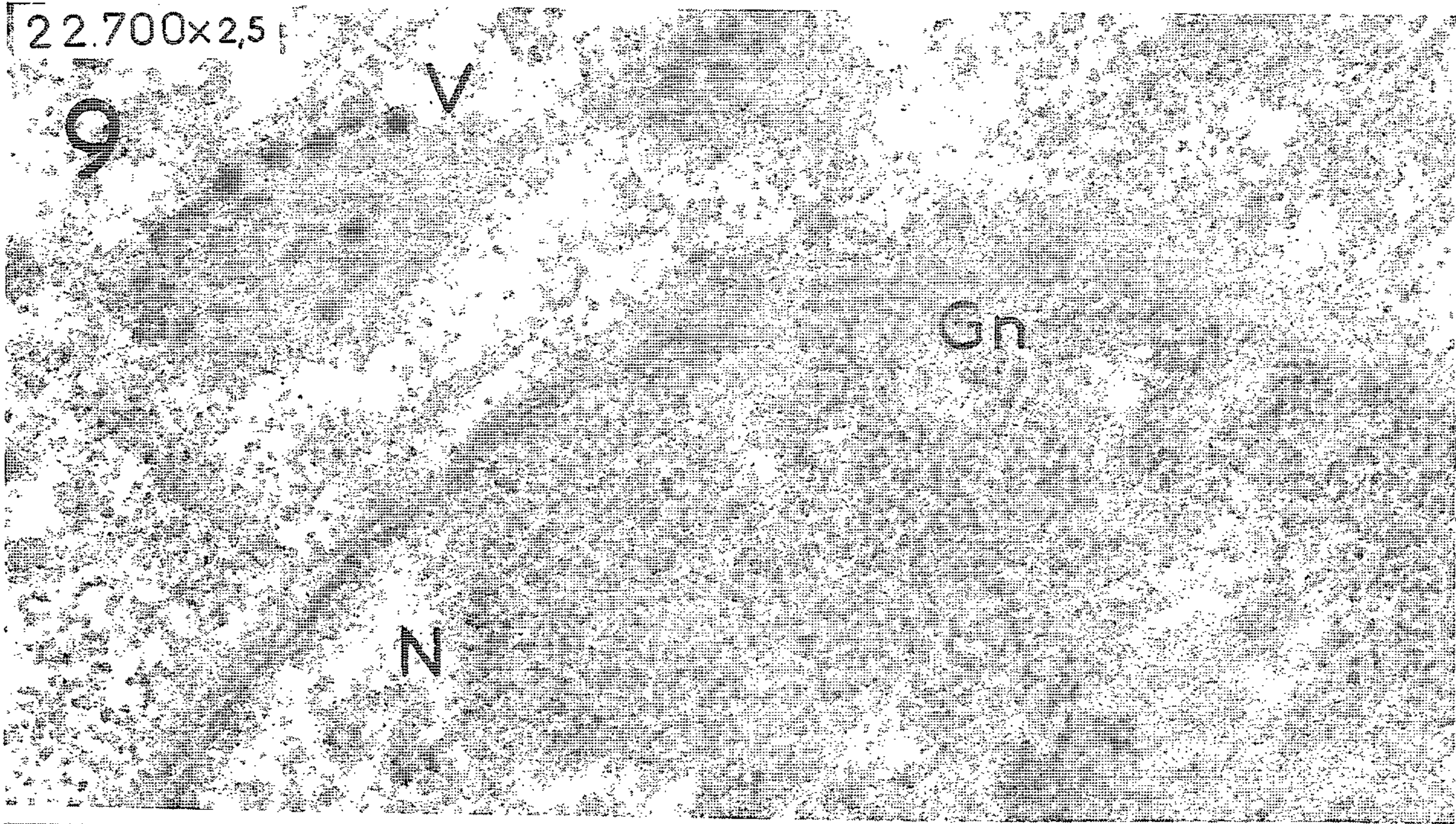

16.700×2,5
3
N
15.000×2,5
4
N
Pm
Pm
In
Cmv

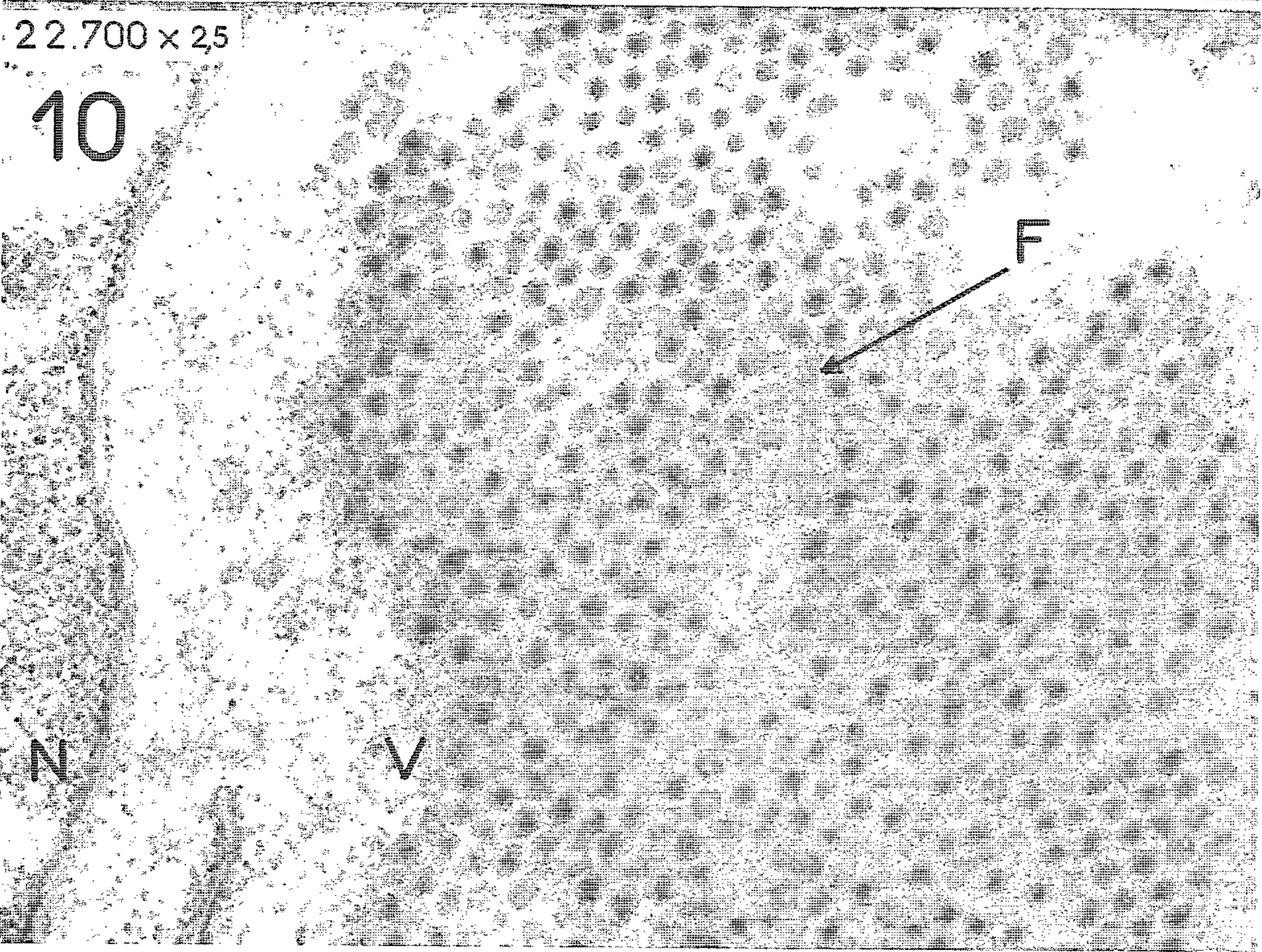

11.000×2,5
5
V
V
Rv
Ch
V
E

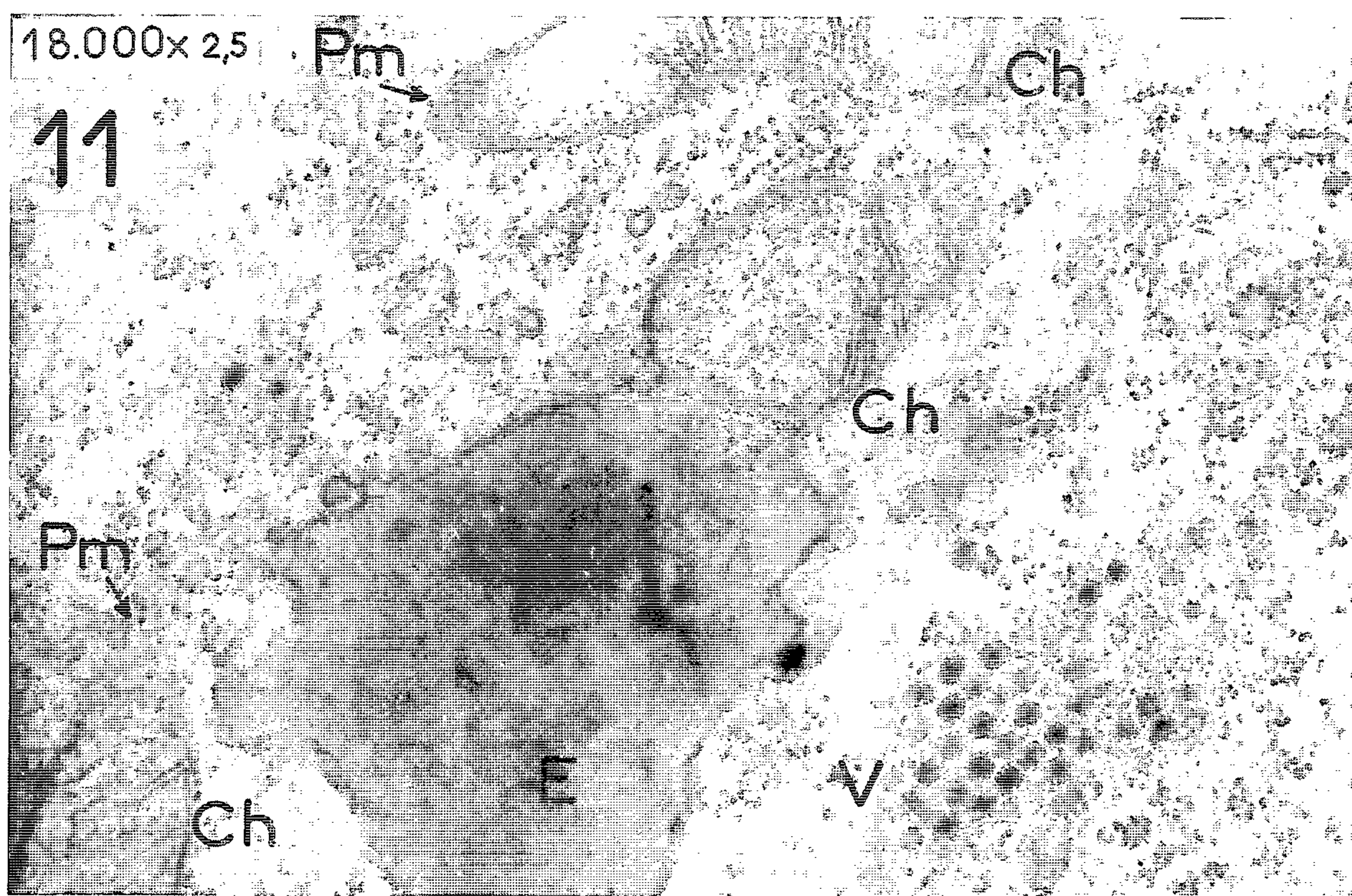

8.000×2,5
6
E
V
In
Ch
Ch
Ch
N

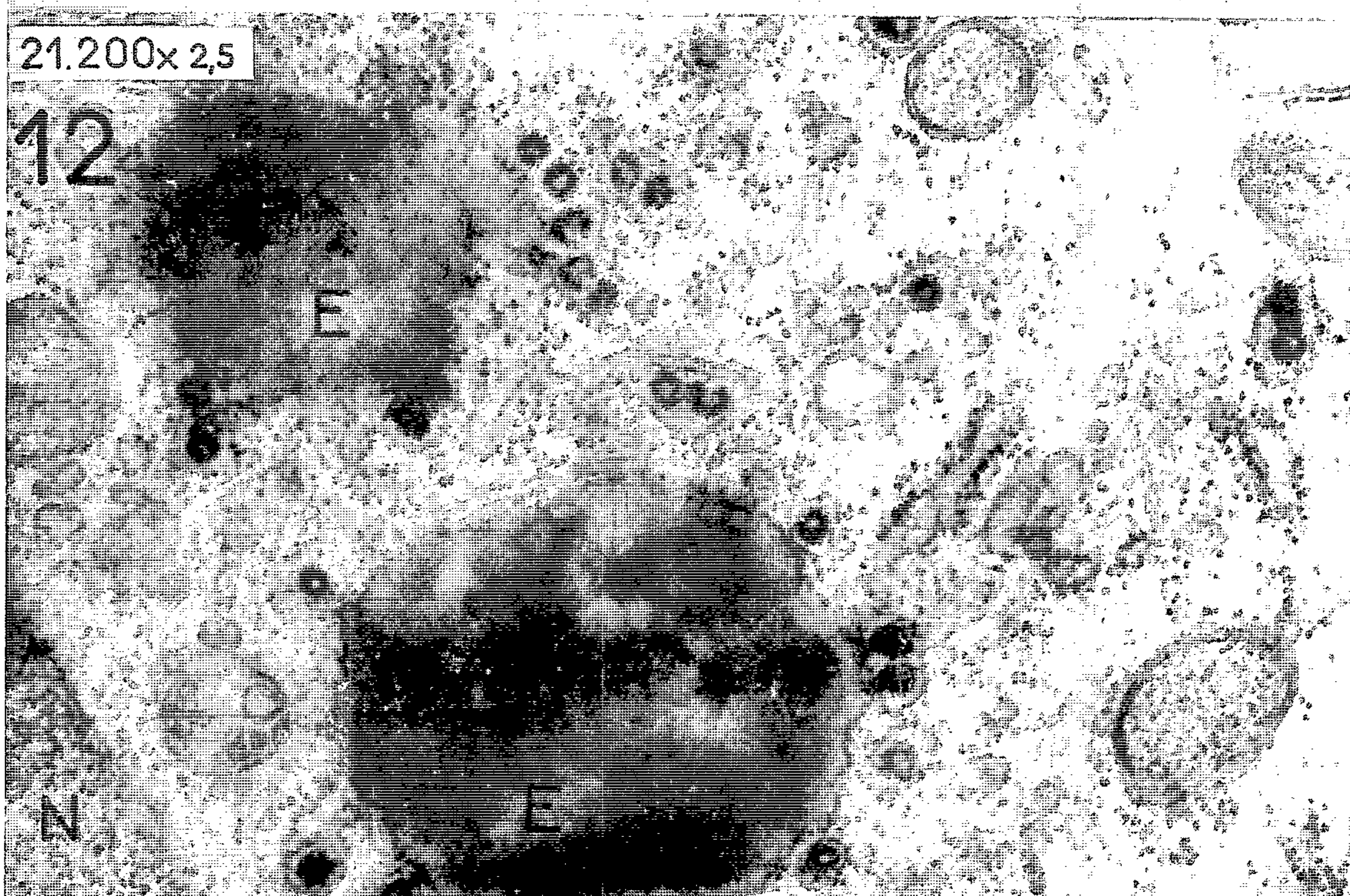

11.000x2,5
7
V
Pe
N
E
Pe
V

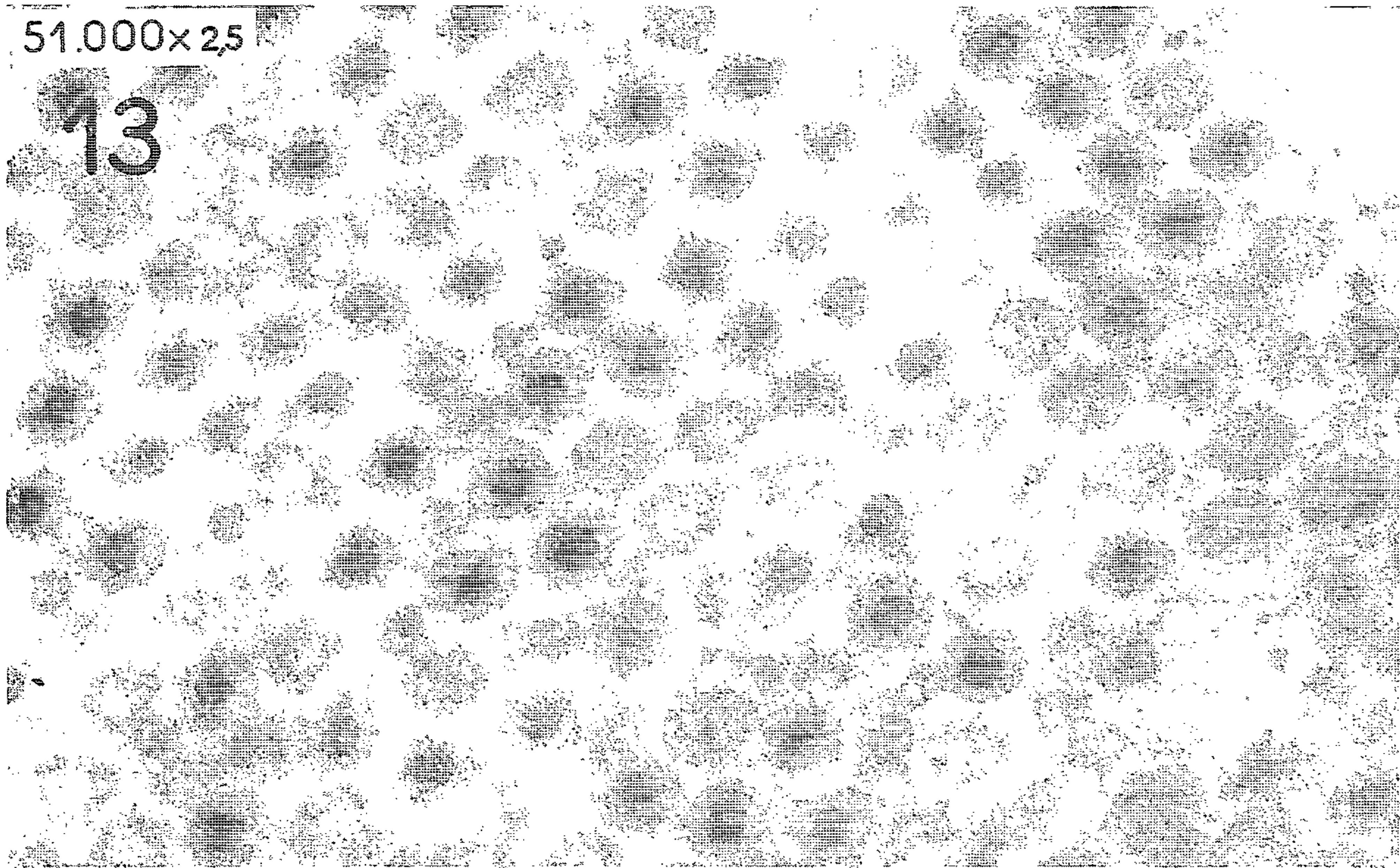

27.700x2,5
8
V
In
E
N
Pe
Cmv

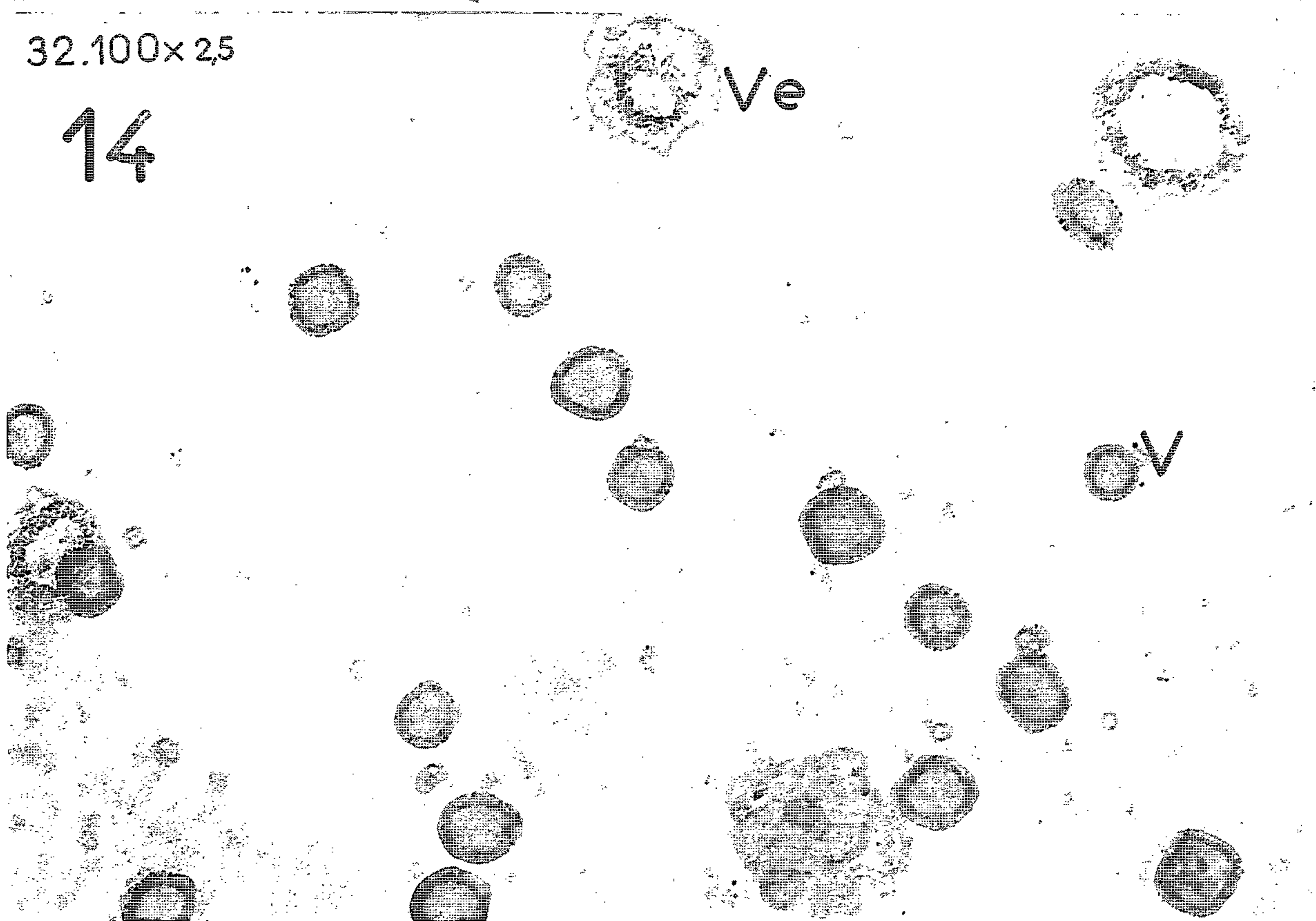

22.700×2,5
9
V
Gn
N


22.700 × 2,5
10
F
N
V


18.000x 2,5
11
Pm
Ch
Ch
Pm
Ch
E
V


21.200x 2,5
12
E
E
N


51.000×2,5
13


32.100×2,5
14
Ve
V

(s'agit-il des mêmes ?) naissent aussi dans des corps multivésiculaires (*fig.* 4 et 8), ou par unités séparées au bord d'enclaves osmiophiles (*fig.* 12).

4° Les colonies intracytoplasmiques néoformées sont constituées par des particules de type virus ayant une répartition d'ensemble en réseau compact (*fig.* 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 13). Les particules sont arrondies, avec un nucléoïde sombre et une capsule unique, claire. Elles sont sensiblement de même taille, soit, en première approximation, de l'ordre de 60 mμ avec un nucléoïde d'un peu plus de 30 mμ. Une fraction notable d'entre elles est dépourvue de nucléoïde, représentant vraisemblablement des particules virales « immatures ». Aux forts grandissements la capsule paraît granulaire (capsomères ?). Dans les culots de sédimentation, on retrouve des particules de forme et de taille analogues à celle qu'on observe dans les cellules.

Il est arrivé, dans un culot de fractionnement, à 105 000 g qui, immédiatement inoculé à la Souris reconstitua le carcinome, de mettre en évidence, dans une suspension en tampon PBS devenue gélifiée ([13]), des particules virales gonflées, parfois d'allure quadrangulaire; leur nucléoïde est clarifié, sans doute par hydratation et leur capsule devenue assez sombre porte des granulations. Plusieurs images suggèrent que parmi ces particules virales en déséquilibre osmotique, certaines ont éclaté et se sont étalées : elles montrent une flaque interne correspondant au nucléoïde et une flaque externe avec grains (*fig.* 14).

Discussion. — *a. Corpuscules de type virus.* — Ils correspondent par leur forme, leur taille, leur groupement, à ceux décrits par les auteurs ([15]), chez la Souris, sous le nom de *virus*; ils se rattachent à la fois aux schémas 7A et 8 ([2]), avec une capsule unique et un nucléoïde sombre constitué, jusqu'à nouvel ordre, par du RNA. Ils sont fortement hydratés par les solutions salines; leur fragilité générale et, en particulier, osmotique est grande. Les fractions acellulaires virulentes qui, par inoculation à la Souris, reproduisent le carcinome ([13]) les contiennent.

b. Endogenèse. — Ils naissent dans la cellule au cours d'un cycle complexe auquel prennent part le noyau et des organites cytoplasmiques. Il ne semble pas qu'il y ait participation directe [([7]), ([9])] des membranes plasmiques [*voir* ([16])]. L'appareil de Golgi, qui élabore très activement, ne participe pas non plus, du moins immédiatement, à leur formation. Tout pourrait se passer, sous réserves, de la façon suivante : un acide ribonucléique nucléaire, particulaire, passe abondamment dans le cytoplasme; son accumulation auprès ou probablement dans certaines enclaves lipido-protéiques détermine un actif lieu de synthèse virale; des chondriosomes entrent en contact avec ces enclaves, ils semblent y apporter le produit d'élaboration dont ils sont surchargés : cette relation avec une formation riche en RNA n'est pas sans évoquer celle, non expliquée, qu'établissent des chondriosomes avec le RNA nucléolaire, à travers la membrane nucléaire, dans la cellule normale. Des particules virus nombreuses apparaissent, en rapport

avec l'enclave. On est amené à supposer que ces particules néoformées, groupées en microcolonies, doivent avoir autour de leur nucléoïde une enveloppe protéolopidique et peut-être même un composant mucopolysaccharidique [*voir* (13)].

(1) Avec la collaboration, pour la microscopie électronique, de M. et Mme Escaig.
(2) W. Bernhard, A. Bauer, M. Guérin et C. Oberling, *Bull. Cancer*, 42, 1955, p. 163; W. Bernard, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 491 et 20, 1960, p. 712; Ch. Oberling et W. Bernhard, *in* J. Brachet et A. E. Mirsky, *The Cell*, Acad. Press, New York, 1961, p. 405.
(3) A. F. Howatson et E. A. Mac Culloch, *Nature* 181,, 1958, p. 1213.
(4) G. Yasuzumi et R. Sugihara, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 1167.
(5) R. Gieseking et N. Schümmelfeder, *Z. Krebsforschung*, 60, 1955, p. 379.
(6) C. C. Selby et coll., *Cancer Research*, 14, 1954, p. 790; *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 63, 1956, p. 748.
(7) F. Wolf, *Schw. Z. allgem. Patho. Bakteriol.*, 22, 1959, p. 475.
(8) M. Friedlander et D. H. Moore, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 92, 1956, p. 828.
(9) W. R. Adams et A. M. Prince, *J. Biophys. Bioch. Cyto.*, 3, 1957, p. 161 (*voir* Caulfield et Porter; D. H. Moore).
(10) Y. Hamazaki et coll., *Cancer Research*, 13, 1953, p. 119.
(11) L. Dmochowski et C. E. Grey, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1957, p. 559; L. Dmochowski, *Science*, 133, 1961, p. 551; *Cancer Research*, 20, 1960, p. 977.
(12) G. Miroff et D. G. Feldmann, *J. Nat. Cancer Inst.*, 31, 1963, p. 807.
(13) J. André Thomas, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4237.
(14) T. F. Anderson, p. 251 *in* R. J. C. Harris, *The interpretation of Ultrastructure*, Acad. Press, New York, 1962, 438 pages.
(15) R. W. Raven (*édit.*), *Cancer Progress*, Butterworth, Londres; 1963, 254 pages. A. Graffi et H. Bielka, *Problèmes de cancérologie expérimentale*, (trad. française), Gauthier-Villars, Paris, 1963, 560 pages; A. J. Dalton et F. Haguenau, *Tumors induced by Viruses*, Acad. Press, New York, 1962, 229 pages; A. Busch, *Biochemistry of the Cancer Cell*, Acad. Press, New York, 1962, 424 pages; M. Guérin et Ch. Oberling, *Néoplasies et cancers à virus*, Legrand, Paris, 1961, 533 pages.
(16) E. de Harven, *in* A. J. Dalton et F. Haguenau (15), p. 183.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne* et *Institut Pasteur, Centre de Microscopie électronique du C. N. R. S., Laboratoire d'Évolution.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 JANVIER 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. **Alfred Kastler** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Gustave Ribaud*.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à chacune des trois places d'Astronome titulaire vacantes à l'Observatoire de Paris.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

L'Académie est informée :

— du **IVe Symposium international d'Endocrinologie comparée** qui aura lieu à Paris du 20 au 26 juillet 1964;

— du XXXVe **Congrès international de Chimie industrielle**, qui aura lieu à Varsovie du 15 au 19 septembre 1964.

A la demande de l'auteur, les plis cachetés acceptés en les séances des 30 novembre, 14 décembre 1959, 8 février, 25 avril, 29 août 1960, 27 février 1961 et enregistrés sous les nos 14.017, 14.027, 14.049, 14.077, 14.119, 14.189 sont ouverts par M. le Président. Les documents qui en sont retirés seront soumis à l'examen de la Section de Géométrie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° La Jaune et La Rouge X : *Jacques Hadamard* (1865-1963), par Paul Lévy; *Souvenirs sur Jacques Hadamard*, par J. Nicoletis; *Essai sur la psychologie de l'invention dans le domaine mathématique*, par Jacques Hadamard.

2° Académie des Sciences de la R. S. S. Turkmène. Institut poustyn' : *Poleznye iskopaemye, energetitcheskie resoursy poustyn' i ikh ispol'zovanie* (*Les fossiles utiles, les ressources énergétiques des déserts et leur exploitation*).

3° Id. *Institut zoologii i parazitologii : Preparat khichtchnykh gribov i ego primenenie v bor'be s krouglymi parazititcheskimi tchervjami* (*La préparation des champignons prédateurs et leur application à la lutte contre les vers parasitiques*).

4° Id. *Neftekhimija* (*Pétrochimie*).

5° Académie des Sciences de l'Estonie. Institut de Cybernétique : *Metody podgotovki informatsii dlja stankov s programmnym ouprvleniem* (*Méthode de préparation de l'information pour les tours à fonctionnement programmé*).

6° Id. Institut de Médecine expérimentale et clinique : *Troudy po kourortologii*, I (*Travaux de balnéothérapie*).

7° Id. *Vabariiklik konverents taimefüsioloogia ja-geneetika alal* (*Conférence de biologie et de génétique végétales*).

8° Université de Kazan : *Kratkaja kharakteristika potchv i agropotchvennykh raïonov tatarskoï ASSR* (*Courte caractérisation des sols et des régions agricoles de la RSSA tatare*), par M. A. Vinokourov, A. V. Koloskova, A. Ch. Fatkoullin.

9° Id. *Lesnye potchvy Tatarii* (*Les sols forestiers de Tatarie*), par M. A. Vinokourov, P. V. Grichine.

10° Id. *Vlijanie razlitchnykh lesnykh nasajdenii na potchvoobrazovatel' nyï protsess* (*Influence de différentes plantations de forêts sur le processus de formation des sols*), par K. Ch. Chakirov.

11° Université de Lwow : *Materialy III vsesoïouznoï ornitologitcheskoï konferentsii* (*Actes de la IIIe conférence panunioniste d'ornithologie*).

12° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. Vostotchno-Sibirskiï biologitcheskiï Institut : *Osnovy florogenetiki* (*Principe de génétique botanique*), par Mikhail Grigor'evitch Popov.

13° Id. Id. Id. *Fiziologija pitanija, rosta i oustoïtchivosti rastenii v Sibiri i na Dal'nem Vostoke* (*Physiologie de l'alimentation, de la croissance et de la stabilité des plantes en Sibérie et en Extrême-Orient*).

14° Id. Id. Institut Lesa i drevesiny : *Tipy lesov Sibiri* (*Types de bois de la Sibérie*).

15° Académie des Sciences de Géorgie S. S. R. Institut de Botanique : *Opyt drobnogo geobotanitcheskogo raïonirovanija severnogo sklona bol' chogo Kavkaza* (*Na primere Karatchaja*) (*Essais de quadrillages géobotaniques partiels du versant nord du grand Caucase d'après l'exemple de Karatchaï*), par I. I. Toumadjanov.

....

16° Académie des Sciences de la R. S. S. de Lithuanie. Institut de Botanique : *Materialy vtorogo simpoziouma po voprosam issledovanija miko-i likhenoflory pribaltiïskikh respoublik* (*Actes du 2e Congrès sur les questions d'évolution de la flore mycologique et lichenique des républiques baltes*).

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS

Notice nécrologique sur DAVID KEILIN,

par M. **PIERRE-P. GRASSÉ** (*).

DAVID KEILIN naquit à Moscou le 21 mars 1887. Il s'expatria très tôt et vint commencer ses études universitaires à Liège et les termina à Paris. C'est dans cette ville qu'il fit la connaissance de Maurice Caullery dont il devint l'élève.

D'emblée, il se révéla être un chercheur enthousiaste et valeureux. Pendant les années qui précédèrent 1914, il prépara une thèse de doctorat ès sciences sur le développement d'une Mouche, *Pollenia rudis*, dont la larve vit en parasite dans la cavité viscérale d'un Ver de terre (*Allolobophora fœtida*).

Il trouva ses sujets d'étude dans le minuscule jardin du Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés, alors situé à l'angle de la rue d'Ulm et de la rue de l'Estrapade; en 1917, il soutint brillamment sa thèse.

Sa qualité d'étranger ne lui permettait pas d'accéder à un poste universitaire et ayant fait la connaissance du Professeur Nuttall de l'Université de Cambridge, en 1916, il émigra en Angleterre qui, plus libérale que la France, lui ouvrit largement ses laboratoires et les portes de ses Universités. Aujourd'hui, grâce à une législation plus soucieuse et plus consciente de nos véritables intérêts, nous pouvons offrir aux étrangers des situations égales à celles de nos nationaux.

En Angleterre, pendant les années 1916-1925, il poursuivit avec succès, des recherches relatives à la biologie des Diptères et aussi de leurs parasites. Il a réuni de la sorte un faisceau de faits nouveaux d'un réel intérêt, toujours commentés avec beaucoup d'intelligence.

Il succéda à Nuttall dans la chaire occupée par celui-ci et dans la direction d'un nouveau laboratoire qui y avait été établi, le *Molteno Institute*, où il travailla jusqu'à sa mise à la retraite, avec le concours financier de la *Nuffield Fondation*. Keilin y a accompli une œuvre considérable et de

(*) Séance du 16 décembre 1963.

premier ordre et exercé un rôle d'animateur et d'inspirateur de recherches extrêmement fécond.

Peu après 1920, Keilin s'intéressa à la physiologie cellulaire et interrompit ses recherches de Zoologie.

En 1925, il publia dans les *Proceedings of the Royal Society* un Mémoire qui marque une date importante dans l'histoire de la Biologie, *Le cytochrome pigment respiratoire commun aux animaux, aux levures et aux plantes supérieures.* Il y prouvait que le système du cytochrome, consistant en trois composés hémochromogènes distincts, fonctionne comme un agent oxydant dans la respiration aérobie. Le schéma général développé dans ce Mémoire pour la respiration cellulaire, s'est révélé d'importance fondamentale et les contributions de Keilin en la matière se sont montrées remarquables par leur variété et leur signification. Il a étudié le mécanisme de l'action catalytique des composés hématiques et démontré la part qu'ils jouent dans les processus cellulaires. En particulier, il a montré que l'indophénol-oxydase, connue antérieurement dans les tissus animaux, est l'oxydase spécifique pour le cytochrome; il a aussi établi le rôle joué par le cytochrome dans l'oxydation aérobie du succinate, dans les préparations de tissus. Ses recherches ont jeté une vive lumière sur le mode d'action des divers inhibiteurs respiratoires.

Keilin a purifié l'oxydase polyphénolique et la laccase et montré que ces enzymes sont des cuproprotéines. Il a découvert aussi l'hémocupréine et l'hépatocupréine, cuproprotéines respectives des globules rouges du sang et du foie. La purification de l'anhydrose carbonique conduisit à la caractériser comme une zincoprotéine. Ces recherches ont ainsi montré le rôle que jouent, à l'état de traces certains éléments autres que le fer.

Keilin ne borna pas son champ d'investigation à un seul groupe d'organismes, il l'étendit aux types les plus variés des deux Règnes, donnant d'emblée à ses recherches une valeur générale.

Il fit du *Molteno Institute* un centre de recherches sur la physiologie cellulaire d'une très grande activité qui a attiré les biologistes de tous les pays et qui a très largement contribué aux progrès de la Physiologie cellulaire.

Sa valeur fut très tôt reconnue et appréciée. En 1928, il était élu membre de la *Royal Society de Londres* qui, par la suite, lui décerna de hautes distinctions : la Médaille royale en 1939 et sa récompense la plus distinguée, la Médaille Copley en 1951, Médaille que reçurent les prix Nobel T. H. Morgan, le généticien de la Drosophile, Albert Einstein et Niels Bohr.

Il fut élu membre associé étranger de notre Académie le 27 juin 1955.

David Keilin n'oublia jamais ses premières années de recherches passées à Paris où il avait conservé de nombreuses amitiés et, à maintes reprises, il a manifesté sa sympathie à l'égard de notre pays.

DÉLÉGATIONS.

M. **Jean Lecomte** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Léopoldville, Congo, les 1er et 2 février 1964 à l'occasion du dixième anniversaire de l'Université Lovanium.

A 16 h l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission nommée à cet effet présente une liste de savants susceptibles d'être élus associés étrangers pour chacune des places vacantes par la mort de MM. *Niels Bohr* et *David Keilin*.

La séance est levée à 17 h.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la cohomologie des variétés analytiques complexes et sur le calcul des résidus.* Note (*) de M. **François Norguet**, présentée par M. Jean Leray.

S désignant une sous-variété analytique complexe (sans singularités) d'une variété analytique complexe X, on établit que toute classe de cohomologie à coefficients complexes de X — S contient une forme différentielle, indéfiniment différentiable dans X — S, ne présentant sur S que des singularités de type simple; si S est de codimension complexe 1, on retrouve un résultat de J. Leray (1). On étudie ensuite le comportement de l'homomorphisme résidu vis-à-vis de la structure multiplicative de la cohomologie.

Soit X une variété analytique complexe, et soit S une sous-variété analytique complexe de X, régulièrement plongée et de codimension k. De la suite exacte de cohomologie à supports compacts et à coefficients complexes

$$\ldots \to H_c^p(X) \to H_c^p(S) \xrightarrow{\delta} H_c^{p+1}(X - S) \to H_c^{p+1}(X) \to \ldots$$

on déduit (2) les suites exactes

$$\ldots \to H^c_{q+1}(X) \xrightarrow{\pi} H^c_{q-2k+1}(S) \xrightarrow{\partial} H^c_q(X - S) \to H^c_q(X) \to \ldots,$$
$$\ldots \leftarrow H^{q+1}(X) \xleftarrow{\varpi} H^{q-2k+1}(S) \xleftarrow{r} H^q(X - S) \xleftarrow{\alpha} H^q(X) \leftarrow \ldots$$

d'homologie à supports compacts et de cohomologie à supports quelconques.

Définitions. — *a.* On appellera *noyau local* un couple (U, K), où U est un sous-ensemble ouvert de X, et K une forme différentielle extérieure indéfiniment différentiable dans $U - U \cap S$, vérifiant la condition suivante : il existe une suite $(s_j)_{1 \leq j \leq k}$ de fonctions holomorphes dans U, telles que :

(i) $U \cap S$ est l'ensemble des points de U en lesquels ces fonctions s'annulent simultanément;

(ii) $\bigwedge_{1 \leq j \leq k} ds_j \neq 0$ en tout point de U;

(iii) $K = \left(\sum_{1 \leq j \leq k} s_j \bar{s}_j \right)^{-k} \left(\bigwedge_{1 \leq j \leq k} ds_j \right) \wedge \left[\sum_{1 \leq h \leq k} (-1)^{h-1} \bar{s}_h \left(\bigwedge_{\substack{1 \leq j \leq k \\ j \neq h}} d\bar{s}_j \right) \right].$

b. Une forme différentielle φ, indéfiniment différentiable dans X — S, sera dite *simple* dans X s'il existe une forme ψ indéfiniment différentiable dans X, une famille $(U_i, K_i)_{i \in I}$ de noyaux locaux et, pour tout $i \in I$, une forme θ_i indéfiniment différentiable dans U_i, de telle sorte que $(U_i)_{i \in I}$ soit un recouvrement de X et qu'on ait $\varphi | U_i = K_i \wedge (\psi | U_i) + \theta_i$ pour tout $i \in I$.

PROPOSITION 1. — *Soient* φ *et* ψ *deux formes différentielles vérifiant les conditions de la définition b; soit* σ *un cycle compact de* S, *et soit* $\delta(\sigma)$ *un cycle de* X — S *appartenant à l'image par* δ *de la classe d'homologie de* σ; *si* φ *est fermée, on a*

$$\int_{\delta(\sigma)} \varphi = \frac{(2i\pi)^k}{(k-1)!} \int_\sigma \psi;$$

si, de plus, la restriction $\psi \mid S$ *de* ψ *à* S *est fermée, alors la classe de cohomologie de* $[(2i\pi)^k/(k-1)!]\,(\psi \mid S)$ *est l'image par r de la classe de cohomologie de* φ.

On établit ce résultat ([3]) en choisissant pour $\delta(\sigma)$ un cycle de X — S fibré en sphères sur σ, et en utilisant les propriétés du noyau de E. Martinelli ([4]), qui intervient dans la définition d'un noyau local.

PROPOSITION 2. — *Soit* ω *une forme différentielle indéfiniment différentiable dans* S, *et soit* $(U_i, K_i)_{i\in I}$ *une famille de noyaux locaux telle que* $(U_i)_{i\in I}$ *soit un recouvrement de* X.

a. Pour tout voisinage W *de* S, *il existe une forme* φ *indéfiniment différentiable dans* X — S, *une forme* ψ *indéfiniment différentiable dans* X, *et, pour tout* $i \in I$, *une forme* θ_i *indéfiniment différentiable dans* U_i, *vérifiant les conditions*

$$\varphi \mid X - W = 0, \qquad \psi \mid S = \omega \qquad et \qquad \varphi \mid U_i = K_i \wedge (\psi \mid U_i) + \theta_i \quad pour\ tout\ i \in I;$$

si $d\omega = 0$, *on peut choisir* ψ *vérifiant de plus* $d\psi = 0$ *au voisinage de* S.

b. Supposons $d\omega = 0$. *Soit h la classe de cohomologie de* $[(2i\pi)^k/(k-1)!]\,\omega$ *dans* S.

(i) *Il existe un voisinage* W *de* S *tel que : pour toute forme* φ *vérifiant les conditions de a, il existe une forme* χ *indéfiniment différentiable dans* X, *vérifiant* $\chi \mid X - S = d\varphi$ *et* $-\chi \in \varpi(h)$.

(ii) *Si* $\varpi(h) = 0$, *il existe une forme* φ *indéfiniment différentiable et fermée dans* X — S, *vérifiant les conditions de a, sauf celle relative à* W.

La construction des formes φ, ψ et θ_i de *a* est aisée. Si $d\psi = 0$ au voisinage de S, on a $d\varphi \mid U_i = d\theta_i$ au voisinage de $S \cap U_i$ pour tout $i \in I$, donc la première assertion de *b* (i) est vérifiée; la preuve de la seconde assertion de *b* (i) équivaut à celle de la relation

$$\int_\tau \chi = -\frac{(2i\pi)^k}{(k-1)!} \int_{\pi(\tau)} \omega$$

pour tout cycle compact τ de X, $\pi(\tau)$ désignant un cycle de S appartenant à l'image par π de la classe d'homologie de τ. Si $\varpi(h) = 0$, il existe une forme indéfiniment différentiable ξ dans X, vérifiant $d\xi = \chi$; $\varphi - (\xi \mid X - S)$ est fermée et vérifie les conditions de *a*, sauf celle relative à W.

THÉORÈME 1. — *Toute forme différentielle fermée indéfiniment différentiable dans* X — S *est cohomologue dans* X — S *à une forme différentielle fermée indéfiniment différentiable dans* X — S, *simple dans* X.

Ce théorème résulte des propositions 1 et 2. En effet, soit h la classe de cohomologie d'une forme φ indéfiniment différentiable dans $X - S$, et soit $[(2 i\pi)^k/(k-1)!]\, \omega$ une forme indéfiniment différentiable appartenant à $r(h)$. On a $\varpi(r(h)) = 0$; donc il existe une forme $\tilde{\varphi}$, indéfiniment différentiable et fermée dans $X - S$, vérifiant les conditions imposées à φ dans la partie a de la proposition 2, sauf celle relative à W; soit $\tilde{h}$ la classe de cohomologie de $\tilde{\varphi}$. On a $r(h - \tilde{h}) = 0$; donc $h - \tilde{h}$ est dans l'image de l'homomorphisme α; par conséquent, il existe une forme η indéfiniment différentiable dans X, telle que $\varphi - \tilde{\varphi} - (\eta \mid X - S)$ soit cohomologue à 0 dans $X - S$; $\tilde{\varphi} + (\eta \mid X - S)$ est cohomologue à φ dans $X - S$, et simple dans X.

Théorème 2. — *Si h_1, h_2, h_3 sont des classes de cohomologie de $X - S$, de degrés respectifs p_1, p_2, p_3, on a*

$$(-1)^{p_1(p_3-1)} r(h_1) \cup r(h_2 \cup h_3) + (-1)^{p_2(p_1-1)} r(h_2) \cup r(h_3 \cup h_1) + (-1)^{p_3(p_2-1)} r(h_3) \cup r(h_1 \cup h_2) = 0,$$

où le signe $\cup$ désigne le produit en cohomologie.

Pour prouver cette relation, on considère, grâce au théorème 1, des formes simples fermées φ_ν ($\nu = 1, 2, 3$), appartenant respectivement aux classes h_ν et admettant des expressions locales

$$\varphi_\nu \mid U_i = K_i \wedge (\psi_\nu \mid U_i) + \theta_{\nu,i};$$

d'après la proposition 1, $r(h_\nu)$ est la classe de cohomologie de

$$\frac{(2 i\pi)^k}{(k-1)!}(\psi_\nu \mid S);$$

en exprimant de même $r(h_\mu \cup h_\nu)$ pour $\mu, \nu = 1, 2, 3$, on vérifie la relation annoncée. Dans le cas particulier $k = 1$, si l'on suppose que S possède une équation holomorphe globale dans X, on retrouve un résultat de J. Leray ([5]).

La méthode utilisée pour démontrer le théorème 2 permet d'étudier le comportement des homomorphismes résidus composés ([6]) vis-à-vis de la structure multiplicative de la cohomologie, et de généraliser ainsi un autre résultat de J. Leray ([7]).

(*) Séance du 6 janvier 1964.

([1]) *Bull. Soc. math. France*, 87, 1959, p. 81-180, théorème 1, p. 88.

([2]) Par une méthode précédemment exposée (*Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2057) et grâce à un lemme établi par J. Leray (*loc. cit.*, lemme 28, p. 118).

([3]) Dont un cas particulier a été prouvé dans le *Séminaire P. Lelong*, 1958-1959, Exposé 10, p. 16.

([4]) *Mem. R. Accad. d'Italia*, 9, 1938, p. 269-283.

([5]) *Loc. cit.*, lemme 1, p. 135.

([6]) Définis par J. Leray (*loc. cit.*), l'auteur (*loc. cit.*) et G. Sorani (*Rend. di Mat.*, 21, 1962, p. 1-23).

([7]) *Loc. cit.*, lemme 2, p. 135.

(*Institut de Mathématique, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Analyse spectrale de pseudomesures.* Note (*) de M. **Arne Beurling**, présentée par M. André Lichnerowicz.

1. Dans ces Notes nous allons employer le terme de pseudomesures en un sens un peu plus large que celui introduit par Kahane et Salem ([1]). Par pseudomesure nous entendrons une distribution qui s'exprime comme la dérivée d'une fonction $f(t)$ localement sommable sur la droite. On pose

$$\text{(1)} \qquad L(\varphi, f) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t)\, df(t) \equiv -\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\, \varphi'(t)\, dt$$

pour toute φ à support compact, absolument continue et possédant une dérivée bornée.

Par le même abus de langage qui est familier lorsqu'il s'agit de mesures, nous conviendrons que le même symbole f représente, suivant le contexte, une fonction définie sur la droite, la fonction d'ensemble associée, ou la pseudomesure qui en dérive. La distinction entre ces trois cas sera laissée à la sagacité du lecteur.

Le support S_f de f (la pseudomesure) est défini comme l'ensemble des points t tels que f (la fonction) ne soit constante p. p. sur aucun intervalle $(t-\varepsilon, t+\varepsilon)$, $\varepsilon > 0$. Deux pseudomesures f_1 et f_2 sont égales si et seulement si la différence des fonctions f_1 et f_2 est constante p. p. Sans restreindre la généralité on peut donc supposer que $f(t)$ prend une valeur constante c_ν sur tout intervalle ω_ν contigu au support S_f. En particulier, si S_f est compact, la valeur $f(E) = f(\infty) - f(-\infty)$ est bien déterminée.

Cela posé, nous allons considérer les trois problèmes suivants. Soient donnés : B un espace de Banach (ou espace vectoriel topologique) de pseudomesures, E un ensemble compact sur la droite et B_E l'ensemble des pseudomesures appartenant à B et portées par E :

1° Pour quels ensembles E a-t-on $B_E = \{0\}$?

2° Si $B_E \neq \{0\}$, B_E contient-il nécessairement des mesures positives ?

3° Les combinaisons linéaires de mesures positives $\mu \in B_E$, supposées existantes, sont-elles denses dans B_E (problème de la synthèse spectrale) ?

2. On appelle *moyenne* une fonctionnelle de la forme

$$\text{(2)} \qquad m(f) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(|f(t+\tau) - f(t)|)\, dt \leq \infty,$$

où τ est un nombre positif, l'étalon de la moyenne, et $\Phi(x)$ une fonction paire s'annulant à l'origine, strictement convexe et différentiable sur $(-\infty, \infty)$ (et donc > 0 pour $x \neq 0$). Dans l'ensemble $\mathfrak{M}$ de toutes les moyennes on introduit la distance

$$\text{(3)} \qquad [m_1, m_2] = \sup_{-\infty < x < \infty} \left| \frac{\Phi_1(x)}{1+\Phi_1(x)} - \frac{\Phi_2(x)}{1+\Phi_2(x)} \right| + \left| \log \frac{\tau_2}{\tau_1} \right|,$$

qui fait de $\mathfrak{M}$ un espace métrique séparable mais non complet. Tout sous-ensemble M de $\mathfrak{M}$ définit une relation d'ordre dans l'espace des pseudomesures : on appelle f une M-minorante de g, et l'on écrit $\mathrm{M}(f) < \mathrm{M}(g)$ si $m(f) \leq m(g)$ pour tout $m \in \mathrm{M}$, et si $m(g)$ est fini pour au moins un $m \in \mathrm{M}$. Une seconde relation d'ordre, $\mathrm{M}(f) \ll \mathrm{M}(g)$, est définie comme suit : $\mathrm{M}(f) < \mathrm{M}(g)$ et $\mathrm{S}_f \subset \mathrm{S}_g$. On appelle alors f une M-minorante *intérieure* de g.

3. Théorème I. — *Soient* M *un sous-ensemble donné de moyennes aux étalons bornés,* $\tau \leq \mathrm{L}$, *mais d'ailleurs quelconque, et* $g \neq 0$ *une pseudomesure à support compact contenu dans* $[-a, a]$ *et telle que, pour au moins un* $m \in \mathrm{M}$ *on ait* $m(g) < \infty$. *Soit* $\varphi(t)$ *une fonction concave et positive sur* $[-a-\mathrm{L}, a+\mathrm{L}]$. *Dans ces conditions la borne supérieure*

$$(4) \qquad \rho = \rho(g, \mathrm{M}) = \left\{ \sup \left| \int_{-a}^{a} \varphi(t)\, df(t) \right| ; \mathrm{M}(f) \ll \mathrm{M}(g) \right\}$$

est toujours atteinte par une mesure positive $f \neq 0$.

Avant de prouver ce théorème, observons que toute fonction $\psi(t) \in \mathcal{C}^2$ à support compact $\subset [-a, a]$ peut s'écrire $\varphi_1 - \varphi_2$, où les φ_ν satisfont aux conditions du théorème. Donc l'hypothèse $g \neq 0$ entraîne qu'il y a des φ telles que $\mathrm{L}(\varphi, g)$ soit > 0. On peut choisir une constante c, $|c| = 1$, de sorte que $|\mathrm{L}(f)| = \mathrm{L}(cf) = \mathrm{L}(f_1)$, où f_1 est la partie réelle de cf, et l'on aura $\mathrm{M}(f_1) \ll \mathrm{M}(cf) \ll \mathrm{M}(f) \ll \mathrm{M}(g)$. On en conclut ce

Corollaire. — *Une pseudomesure* $g \neq 0$ *à support compact possède toujours comme* M-*minorantes intérieures des mesures positives* $f \neq 0$.

De la discussion précédente il suit aussi qu'on peut se borner aux pseudomesures f réelles dans la démonstration du théorème I.

Lemme I. — *Soit* $\mathrm{M} \subset \mathfrak{M}$ *et* $\mathrm{M}_0 = \{m_i\}_1^\infty \subset \mathrm{M}$ *et dense dans* M. *Soient* f *et* g *deux pseudomesures « bornées » [c'est-à-dire* $f(t)$ *et* $g(t)$ *essentiellement bornées]. Alors, si* S_g *est compact, la relation* $\mathrm{M}_0(f) \ll \mathrm{M}_0(g)$ *entraîne* $\mathrm{M}(f) \ll \mathrm{M}(g)$.

Preuve. — Si, en effet, des m_i tendent vers m, les fonctions $|f(t+\tau_i) - f(t)|$ tendent presque partout vers $|f(t+\tau) - f(t)|$, en restant bornées et nulles en dehors d'un compact fixe, et d'autre part, les fonctions $\Phi_i(x)$ tendent vers $\Phi(x)$ uniformément sur tout compact. Il en résulte, d'après le théorème de Lebesgue, que $\lim m_i(f) = m(f)$. Ainsi, des inégalités $m_i(f) \leq m_i(g)$ résulte $m(f) \leq m(g)$ pour tout $m \in \mathrm{M}$.

C. Q. F. D.

Lemme II. — *Étant donnés deux nombres positifs* a, A, *et une moyenne* m, *il existe un nombre* $\mathrm{C} = \mathrm{C}(a, \mathrm{A}, m)$ *tel que les hypothèses* $\mathrm{S}_f \subset [-a, a]$, $m(g) \leq \mathrm{A}$, *entraînent*

$$(5) \qquad \int_{-a}^{a} |f(t) - f(-x)|\, dt \leq \mathrm{C}.$$

Preuve. — Observons que $f(t+\tau)-f(t)$ s'annule pour $t<-a-\tau$, $t>a$. D'autre part, il existe des nombres positifs α et β, ne dépendant que de Φ, tels que, pour tout x, $|x|\leqq\alpha\Phi(x)+\beta$. Donc

$$\int_{-\infty}^{\infty}|f(t+\tau)-f(t)|\,dt\leqq\alpha\Lambda+\beta(2a+\tau),$$

et pour chaque entier $n\geqq 1$, on a par récurrence

$$\int_{-\infty}^{\infty}|f(t+n\tau)-f(t)|\,dt\leqq n(\alpha\Lambda+\beta(2a+\tau)).$$

Or, pour $n>2a/\tau$, le premier membre majore celui de (5), ce qui achève la démonstration.

LEMME III. — *Toute moyenne est une fonctionnelle convexe sur l'espace de toutes les pseudomesures, à savoir* $m(f+g)/2\leqq 1/2\,(m(f)+m(g))$.

Cela résulte immédiatement de la convexité de Φ.

LEMME IV. — *Soit m une moyenne et f une mesure positive portée par $[-a, a]$. Désignons par δ_ξ la mesure de Dirac au point ξ. La différentielle de Fréchet :*

$$m'(f,\xi)=\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{m(f+\varepsilon\delta_\xi)-m(f)}{\varepsilon} \tag{6}$$

définit une fonction continue de ξ, nulle hors de $[-a-\tau, a+\tau]$ et convexe sur tout intervalle contigu au support S_f.

Preuve. — On obtient

$$m'(\xi,f)=\int_{\xi-\tau}^{\xi}\Phi'(f(t+\tau)-f(t))\,dt$$

et par conséquent, Φ' étant continue,

$$\frac{dm'(\xi,f)}{d\xi}=\Phi'(f(\xi+\tau)-f(\xi))-\Phi'(f(\xi)-f(\xi-\tau)).$$

Sur tout intervalle où $f(\xi)$ est constante, la fonction ci-dessus est non décroissante, donc $m'(\xi,f)$ est convexe.

C. Q. F. D.

Tels sont les lemmes dont nous aurons à nous servir dans la preuve du théorème I.

4. La notion de moyenne tire son origine de la théorie du potentiel sur la droite. Un *noyau de potentiel* sur la droite qu'on considère souvent, est fourni par une fonction $K(x-y)$, où $K(x)$ est positive, paire et convexe à droite de l'origine, sommable au voisinage de zéro et nulle à l'infini.

L'*énergie* d'une mesure complexe μ a pour expression formelle

$$I(\mu)=\iint K(x-y)\,d\mu(x)\,d\mu(y).$$

Cette formule ne permet pas de définir l'énergie des pseudomesures, ni même de toute mesure. C'est pourquoi il est intéressant de la remplacer par la formule suivante :

$$\text{(7)}\qquad I(\mu) = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty |\mu(x+\lambda) - \mu(x)|^2 \, dx \, d[-K'(\lambda)]$$

qui fait apparaître les moyennes de μ relativement à $\Phi(x) = x^2$. L'équivalence des deux formules résulte des relations suivantes :

$$K(x) = \int_0^\infty \lambda h\left(\frac{x}{\lambda}\right) d[-K'(\lambda)], \qquad \text{avec} \quad h(x) = \max(0,\, 1 - |x|),$$

$$\iint \lambda h\left(\frac{x-y}{\lambda}\right) d\mu(x)\, d\mu(y) = \int_{-\infty}^\infty |\mu(x+\lambda) - \mu(x)|^2 \, dx.$$

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(¹) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1185.

(*Institute for Advanced Study, Princeton (N. J.), États-Unis*).

ÉQUATIONS AUX DIFFÉRENCES. — *Condition de décroissance des solutions d'un système d'équations aux différences non linéaire.* Note (*) de M. **Christian Mira**, transmise par M. Léopold Escande.

Une loi de décroissance des solutions d'un système de deux équations aux différences du premier ordre non linéaire étant fixée, on détermine le domaine des conditions initiales pour que la loi soit vérifiée.

Considérons le système à données échantillonnées dont le comportement est décrit par les équations aux différences

$$(1)\qquad \begin{cases} x(n+1) = a_{11}x(n) + a_{12}y(n), \\ y(n+1) = a_{21}x(n) + a_{22}y(n), \end{cases}$$

les a_{ij} pouvant être des fonctions de $x(n)$, $y(n)$ et de n.

Nous supposons que la solution $x(n) = y(n) = 0$ existe et est unique pour n fini et pour des conditions initiales données, qu'elle est asymptotiquement stable, que le cas critique est exclu, c'est-à-dire que les nombres caractéristiques

$$\lim_{n\to\infty} \frac{\log|x(n)|}{n} \neq 0 \quad \text{et} \quad \lim_{n\to\infty} \frac{\log|y(n)|}{n} \neq 0.$$

Imposons aux coefficients a_{ij} les relations

$$(2)\qquad \left.\begin{cases} |a_{11}| + |a_{21}| < \dfrac{1}{k} \\ |a_{12}| + |a_{22}| < \dfrac{1}{k} \end{cases}\right\} \text{avec} \quad k > 1$$

et cherchons les inégalités vérifiées par les variables $x(n)$, $y(n)$.

Les équations (1) permettent d'écrire

$$|x(n+1)| \leq |a_{11}|.|x(n)| + |a_{12}|.|y(n)|$$
$$|y(n+1)| \leq |a_{21}|.|x(n)| + |a_{22}|.|y(n)|$$

d'où

$$|x(n+1)| + |y(n+1)| \leq \{|a_{11}| + a_{21}|\}|x(n)| + \{|a_{12}| + |a_{22}|\}|y(n)|.$$

et en tenant compte des inégalités (2) :

$$(3)\qquad |x(n+1)| + |y(n+1)| < \frac{|x(n)| + |y(n)|}{k}.$$

La relation (2), interprétée dans le plan de phase de coordonnées $x(n)$, $y(n)$ donnera le domaine des conditions initiales suffisant pour que la décroissance des variables ait la forme (3). Nous obtenons alors une série de courbes (qui délimitent le domaine), fixes lorsque les a_{ij} ne sont pas des fonctions explicites de n, et variables avec n dans le cas contraire

(courbes que nous pouvons rapprocher des courbes de Ljapunov de deuxième espèce).

Montrons maintenant sur un exemple, la nécessité d'exclure le cas critique des hypothèses faites.

Soit le système d'équations aux différences

$$x(n+1)=\frac{1}{1+y(n)}x(n),$$

$$y(n+1)=\frac{1}{1+x(n)}y(n).$$

Une solution de ce système est

$$x(n)=\frac{1}{n},\qquad y(n)=\frac{1}{n}.$$

Le nombre caractéristique de la solution est nul, on a bien un cas critique de Ljapunov. La décroissance des variables est plus lente que la décroissance de type (3) qui est exponentielle.

Un exemple qui illustre la propriété (3) est le suivant :

$$x(n+1)=0{,}2\,y(n),$$

$$y(n+1)=0{,}1\,x(n)\,[1+0{,}2\,x^2(n)].$$

Imposons

$$|x(n+1)|+|y(n+1)|<\frac{|x(n)|+|y(n)|}{4}.$$

Le domaine des variables pour que cette relation soit vérifiée est donné par

$$0{,}1\,[1+0{,}2\,x^2(n)]<\frac{1}{4}$$

ou

$$|x(n)|<\frac{\sqrt{30}}{2},$$

la première équation du système imposera

$$|y(n)|<\frac{5}{2}\sqrt{30}.$$

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(*Laboratoire de Génie électrique, 2, rue Camichel, Toulouse.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Structures presque-cohermitiennes.* Note (*) de M. **Jean Bouzon**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Étude de structures subordonnées aux structures presque-cocomplexes (1).

1. Repères adaptés a une structure presque-cohermitienne. — Pour les repères réels (e_A), ce sont ceux qui sont orthonormés avec $e_\alpha \in H_x$ et $e_{\alpha^*} = \mathcal{J} e_\alpha$. Les corepères (ω^A) associés sont tels que

$$F = \sum_{\alpha=1}^{n} \omega^\alpha \wedge \omega^{\alpha^*}, \qquad \Phi = (\omega^0)^2 + \ldots + (\omega^{2n})^2 \qquad (\omega = \omega^0).$$

Pour les repères complexes (ε_A), ce sont ceux qui se déduisent des précédents par

$$\varepsilon_0 = e_0, \qquad \sqrt{2}\,\varepsilon_\alpha = e_\alpha - i e_{\alpha^*}, \qquad \sqrt{2}\,\varepsilon_{\alpha^*} = e_\alpha + i e_{\alpha^*}.$$

Les corepères (θ^A) associés vérifient

$$F = \sum_{\alpha=1}^{n} i\theta^\alpha \wedge \theta^{\alpha^*}, \qquad \Phi = (\theta^0)^2 + \sum_{\alpha=1}^{n} \theta^\alpha \theta^{\alpha^*} \qquad (\omega = \theta^0).$$

Ces repères réels, d'une part, et complexes, d'autre part, forment deux espaces fibrés principaux dont les groupes structuraux sont tous deux isomorphes à U (n).

2. Opérateurs L et Λ pour une variété presque-cohermitienne.

Lemme. — *Sur une variété presque-cocomplexe, toute forme α peut d'une façon unique se mettre sous la forme $\alpha = \omega \wedge \beta + \gamma$, où β et γ sont horizontales, c'est-à-dire vérifient* $i(\mathrm{E})\,\beta = 0 = i(\mathrm{E})\,\gamma$ si E est un champ de vecteurs tels que $\mathcal{J}\mathrm{E} = 0$ et $i(\mathrm{E})\,\omega = 1$. On trouve aisément

$$\beta = i(\mathrm{E})\,\alpha, \qquad \gamma = i(\mathrm{E})\,e(\omega)\,\alpha.$$

On pose $\mathrm{L} = e(\mathrm{F})$, $\Lambda = i(\mathrm{F})$. On démontre que Λ, de même que L, commute avec $e(\omega)$.

Si α_r est une r-forme décomposée selon le lemme en $\alpha_r = \omega \wedge \beta + \gamma$, on démontre

$$(\Lambda \mathrm{L} - \mathrm{L}\Lambda)\,\alpha_r = \omega \wedge (n - r + 1)\,\beta + (n - r)\,\gamma.$$

Pour $r \leqq n - 1$, l'équation $\mathrm{F} \wedge \alpha_r = 0$ entraîne $\alpha_r = 0$.

3. Connexions presque-cohermitiennes. — Ce sont les connexions infinitésimales sur l'un des deux espaces fibrés du paragraphe 1. Elles s'identifient aux connexions linéaires réelles telles que les différentielles absolues du tenseur presque-cocomplexe $\mathcal{J}$ et du tenseur métrique g soient nulles. Alors, F et ω ont aussi leurs différentielles absolues nulles.

Si Ω est la courbure d'une telle connexion (π^{λ}_{μ}), on a en repères complexes adaptés

$$\Omega^{\beta}_{\alpha^*} = -\overline{\Omega^{\alpha}_{\beta}} \qquad \Omega^{\alpha}_{\alpha} = d\pi^{\alpha}_{\alpha}.$$

La 2-forme globale $i\Omega^{\alpha}_{\alpha}$ à valeurs scalaires est donc réelle et fermée. On appellera forme de Chern de ladite connexion la 2-forme $\psi = (1/2\pi)i\Omega^{\alpha}_{\alpha}$.

On introduit d'une manière analogue à ([2]) la premiére et la deuxième connexions canoniques d'une variété presque-cohermitienne.

4. Variété « cohermitienne ». — C'est une variété presque-cohermitienne à torsion nulle. Il y a alors des variétés horizontales sur lesquelles se trouve induite une structure hermitienne.

5. Variété presque-cohermitienne telle que $F = d\omega$. — On démontre alors

$$\delta\omega = 0, \qquad \delta F = n\omega, \qquad \Delta\omega = n\omega, \qquad \Delta F = nF.$$

6. Variété « presque-cokählérienne ». — C'est une variété presque-cohermitienne telle que $d\omega = 0 = dF$, c'est-à-dire subordonnée à une structure cosymplectique. Il y a alors des variétés horizontales sur lesquelles se trouve induite une structure presque-kählérienne.

Théorème. — *Dans une structure presque-cokählérienne,* F *et* ω *sont non seulement fermées mais aussi cofermées.* F *et* ω *sont donc harmoniques.*

Corollaire. — *Sur une variété presque-cokählérienne compacte, l'algèbre des isométries infinitésimales se réduit à l'algèbre des automorphismes infinitésimaux de la structure presque-cokählérienne.*

7. Variété « cokählérienne ». — C'est une variété presque-cokählérienne à torsion nulle. Elle a des sous-variétés horizontales sur lesquelles se trouve induite une structure kählérienne.

Théorème. — *Pour qu'une variété presque-cohermitienne soit cokählérienne, chacune des deux conditions suivantes est nécessaire et suffisante : a. La connexion riemannienne de* V_{2n+1} *est aussi presque-cocomplexe; b. La 2-forme* F *a sa dérivée covariante nulle dans la connexion riemannienne de* V_{2n+1}.

La dérivée covariante de ω est nulle aussi. On démontre encore : le tenseur de courbure $(R_{AB,LM})$ de la connexion riemannienne a pour seules composantes non nulles, en repères complexes adaptés, les $R_{\alpha^*\beta^*,\lambda^*\mu}$ et les antisymétriques. On a $R_{\alpha\beta^*,\gamma\delta^*} = R_{\alpha\delta^*,\gamma\beta^*}$. La 2-forme de Chern de la même connexion s'écrit alors

$$\psi = \frac{1}{2\pi} i R_{\lambda\mu^*} \theta^{\lambda} \wedge \theta^{\mu^*}.$$

En coordonnées locales complexes (x^0, z^{α}), les coefficients de la connexion riemannienne sont nuls, sauf les $\Gamma^{\alpha}_{\beta\lambda}$ et leurs conjugués; on a

$$\Gamma^{\alpha}_{\beta\lambda} = g^{\alpha\rho^*}\partial_{\lambda} g_{\beta\rho^*}.$$

8. Théorème. — *Si les formes* ω *et* F *d'une variété presque-cosymplectique ont leurs dérivées covariantes nulles pour une connexion riemannienne donnée, cette variété admet une structure cokählérienne subordonnée à sa structure presque-cosymplectique.*

9. Une caractérisation des variétés admettant une structure presque-cocomplexe. — *a.* Soit une variété différentiable V_{2n+1} munie d'une connexion linéaire réelle et supposons qu'en un point x de V_{2n+1} il existe un repère $R^x = (e_A^x)$ pour lequel le groupe d'holonomie Ψ_{R^x} soit constitué par des matrices du type

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & L & M \\ 0 & -M & L \end{pmatrix} \quad (a > 0), \qquad L + iM \in GL(n, C). \tag{9.1}$$

Ψ_{R^x} laisse donc invariants la demi-droite support de e_0^x, l'hyperplan engendré par les $2n$ vecteurs e_i^x et le tenseur $(\mathcal{J}_A^B)$ en x ayant pour composantes relatives à R^x

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & O & E_n \\ 0 & -E_n & O \end{pmatrix},$$

On en déduit par transport un champ de droites orientées D, un champ transversal d'hyperplans Π et un tenseur $(\mathcal{J}_A^B)$ sur V_{2n+1} à dérivée covariante nulle. Au moyen d'un système différentiel de $4n^2 + 2n + 1$ équations linéaires à $4n^2 + 2n + 1$ inconnues, on montre que l'opérateur $\mathcal{J}$ défini par ce tenseur applique chaque T_y sur Π_y et vérifie $\mathcal{J}^2 = -1$ sur Π_y. De plus, l'orientabilité du champ D est équivalente à l'existence d'une 1-forme telle que ω. Ainsi V_{2n+1} admet une structure presque-cocomplexe et la connexion donnée s'identifie à une connexion presque-cocomplexe.

b. Si la connexion est euclidienne relativement à une métrique riemannienne donnée et si les matrices de Ψ_{R^x} sont du type (9.1), avec $a = 1$ et $L + iM \in U(n)$, alors V_{2n+1} admet une structure presque-cohermitienne subordonnée à cette structure riemannienne.

c. Si, de plus, cette connexion est précisément la connexion riemannienne, la structure ainsi construite est cokählérienne.

10. Forme de Chern et groupe d'holonomie restreint. — Des raisonnements analogues à ceux de [(2), § 118] conduisent à

Théorème. — *Pour que le groupe d'holonomie restreint* σ_x *d'une variété à connexion presque cohermitienne soit sous-groupe de* $1 \times SU(n)$, *il faut et suffit que la forme de Chern* ψ *de la connexion soit nulle partout.*

Corollaire. — *Dans le cas de la connexion riemannienne d'une variété cokählérienne, il faut et suffit que la courbure de Ricci soit nulle partout.*

Théorème. — *Si la courbure de Ricci d'une variété cokählérienne n'est pas nulle, le centre du groupe d'holonomie restreint n'est pas discret.*

11. RÉDUCTIBILITÉ.

THÉORÈME. — *La réductibilité d'une variété cokählérienne simplement connexe n'introduit, en dehors de la famille des lignes verticales, que des variétés kählériennes et des variétés localement unitaires.*

THÉORÈME. — *Pour une variété cokahlérienne telle que le groupe induit par σ_x sur le plan horizontal Π_x soit irréductible et telle que sa courbure de Ricci ne soit pas partout nulle, le centralisateur connexe $C(\sigma_x)$ de σ_x dans le groupe des rotations de T_x autour de la verticale D_x coïncide avec la composante connexe contenant e du centre de σ_x. Leur algèbre de Lie est engendrée par l'opérateur $\mathcal{J}$ de la structure presque-cocomplexe.*

12. LAPLACIEN.

THÉORÈME. — *Sur une variété cokählérienne, le laplacien Δ transforme toute forme pure en une forme pure du même type; pour qu'une forme soit harmonique, il faut et suffit que toutes ses composantes pures soient harmoniques.*

Une forme pure de type (ε, p, q) est une forme dont les seules composantes non nulles pour des repères adaptés contiennent ε fois l'indice 0, p indices entre 1 et n, et q indices entre $n+1$ et $2n$.

13. NOMBRES DE BETTI D'UNE VARIÉTÉ COKÄHLÉRIENNE COMPACTE V_m $(m = 2n+1)$. — Il existe un champ de vecteurs non-nuls. Le polynome de Poincaré de V_m, soit

$$P(t) = \sum_{p=0}^{m} b_p t^p,$$

est donc divisible par $t+1$. V_m étant cosymplectique compacte, ses nombres de Betti b_p sont tous différents de zéro (pour $0 \leqq p \leqq m$).

La dérivée covariante de ω étant nulle, les opérateurs $e(\omega)$ et $i(\omega) = i(E)$ commutent avec Δ. En se reportant au lemme du paragraphe 2 on en déduit : pour que α soit harmonique, il faut et suffit que β et γ le soient. En appelant a_p la dimension de l'espace des p-formes harmoniques réelles horizontales $(a_m = 0)$, on a donc

$$b_p = a_{p-1} + a_p, \qquad \text{d'où} \qquad P(t) = (1+t)(1+\ldots+a_p t^p + \ldots + t^{2n}).$$

De $b_p = b_{m-p}$ il résulte par récurrence $a_p = a_{2n-p}$.

Le nombre a_p est aussi égal à la dimension complexe de l'espace des p-formes complexes harmoniques horizontales. Utilisant le paragraphe 12 on montre que : *si p est impair, a_p est pair.* Utilisant le paragraphe 2, on montre encore

$$a_r \leqq a_{r+2}, \qquad b_r \leqq b_{r+2} \qquad \text{pour } r \leqq n-1.$$

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) J. BOUZON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 822 et 1061.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie.*

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur les solutions périodiques de l'équation de Cherwell-Wright.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Léopold Escande.

On montre que les solutions périodiques presque sinusoïdales de l'équation de Cherwell-Wright ne peuvent être déterminées ni par la méthode de l'équivalent harmonique ni par celle du petit paramètre de Poincaré.

L'équation différentielle-fonctionnelle

$$\dot{u}(t) = \alpha u(t) - u(t)\, u(t-1), \qquad \alpha = \text{Cte} \tag{1}$$

apparaît dans diverses applications, et en particulier dans la théorie probabiliste de nombres premiers [(1), (2), (3)]. L'équation (1) a été étudiée par plusieurs auteurs [(4) à (7)], et l'on connaît à présent assez bien les propriétés de ses solutions. Les principaux résultats connus sont :

a. Une solution unique de (1) existe pour $0 \leqq t < +\infty$ lorsqu'on spécifie $u(t) = g(t)$, $0 \leqq t \leqq +1$, $g(t)$ étant une fonction intégrale.

b. $u(t) \to -\infty$ pour $t \to +\infty$ lorsque $\alpha > 0$ et $g(+1) < 0$.

c. $u(t) \to \alpha$ pour $t \to +\infty$ lorsque $0 < \alpha \leqq 1/e$ et $g(+1) > 0$. Au moins lorsque certaines conditions supplémentaires très peu restrictives sont vérifiées, $u(t)$ tend d'une façon monotone vers la solution constante $u(t) = \alpha$.

d. $u(t) \to \alpha$ pour $t \to +\infty$ lorsque $1/e < \alpha < 3/2$ et $g(+1) > 0$, mais cette fois-ci d'une façon oscillatoire, c'est-à-dire l'amplitude des oscillations tend vers zéro lorsque $t \to +\infty$.

e. Lorsque $\alpha > \pi/2$, $u(t)$ ne tend plus vers une valeur constante pour t suffisamment grand, mais oscille autour de $u(t) = \alpha$ avec une amplitude bornée.

f. Lorsque $\alpha > \pi/2$, $g(+1) > 0$ et $g(0) \geqq 0$, l'équation (1) peut admettre des solutions périodiques non constantes.

Posant $u(t) = \alpha + \alpha y(t)$ dans (1) on obtient

$$\dot{y}(t) = -\alpha[1 + y(t)]\, y(t-1). \tag{2}$$

En étudiant l'équation différentielle-fonctionnelle un peu plus générale

$$\dot{y}(t) = -\alpha[1 + by(t) + cy^2(t)] \sum_{i=1}^{n} a_i\, y(t - d_i), \tag{3}$$

où α, b, c, a_i et d_i sont des constantes réelles, Jones (8) a établi les propriétés suivantes de (2) :

g. Lorsque (2) admet des solutions périodiques, ces solutions sont des fonctions analytiques et régulières dans une bande du plan complexe qui contient l'axe réel.

h. Si T désigne la période d'une solution périodique $y(t)$ de (2), on a $\int_t^{t+T} y(t)\,dt = 0$.

i. Lorsque $0 < a = \alpha - \pi/2 \leqslant 1$ les solutions périodiques $y(t)$ sont presque sinusoïdales et leurs périodes diffèrent peu de $T = 4$.

j. Lorsque $a > 0$ n'est pas une quantité petite par rapport à l'unité, les solutions périodiques $y(t)$ de (2) sont fortement dissymétriques : $-1 < \min y(t) < 0$ quel que soit $a > 0$, tandis que la période T et $\max y(t) > 0$ sont des fonctions croissantes et non bornées de a.

Contrairement aux propriétés *a* à *h*, les propriétés *i* et *j* furent établies au moyen d'une méthode numérique.

Examinons maintenant (1) et (2) du point de vue de la mécanique non linéaire. L'équation (2) admet deux positions d'équilibre $y(t) = 0$ et $y(t) = -1$, qui correspondent, compte tenu de la transformation $u(t) = \alpha + \alpha y(t)$, aux positions d'équilibre $u(t) = \alpha$ et $u(t) = 0$ de (1). Si le théorème de Lyapunov sur la stabilité locale est applicable à l'équation (2), et d'après Hahn ([9]) ceci n'est pas exclu, la stabilité locale des solutions constantes $y(t) = 0$ et $y(t) = -1$ de (2) coïncide avec la stabilité des solutions $y(t) = 0$ de

$$(4a) \qquad \dot{y}(t) = -\alpha y(t-1)$$

et

$$(4b) \qquad \dot{y}(t) = \alpha y(t).$$

Puisqu'il est bien connu que la solution $y \equiv 0$ de $(4\,a)$ est asymptotiquement stable pour $0 < \alpha < \pi/2$ et instable pour $\alpha > \pi/2$, tandis que celle de $(4\,b)$ est instable quelle que soit la valeur de $\alpha > 0$, les propriétés *a* à *d* se trouvent immédiatement confirmées. La propriété *d* est même renforcée, car l'inégalité $1/e < \alpha < 3/2$ est remplacée par $1/e < \alpha < \pi/2$.

Il n'en est cependant pas ainsi pour les solutions périodiques, caractérisées par les propriétés *e* à *j*. En effet, même pour $0 < a \leqslant 1$, c'est-à-dire lorsque les solutions périodiques de (2) sont presque sinusoïdales, on ne peut retrouver ces solutions ni par la méthode de l'équivalent harmonique (« describing function »), ni par la méthode du petit paramètre.

Remplaçant d'abord dans (2) t par t/α il vient

$$(5) \qquad \dot{y}(t) = -y(t-\alpha) - ky(t)\,y(t-\alpha), \qquad k = 1.$$

Du point de vue de la méthode de l'équivalent harmonique, jugée généralement comme la plus utile et la plus efficace dans le cas des équations différentielles-fonctionnelles ([10]), l'équation (5) est équivalente à l'équation beaucoup plus simple

$$(6) \qquad -A\cos wt = \int [X\cos wt + Y\sin wt]\,dt,$$

où

$$X = \frac{1}{\pi}\int_0^T [A\cos w(t-\alpha) + kA^2 \cos wt \cos w(t-\alpha)] \cos wt\, dt = \frac{A}{w}\cos w,$$

$$Y = \frac{1}{\pi}\int_0^T [A\cos w(t-\alpha) + kA^2 \cos wt \cos w(t-\alpha)] \sin wt\, dt = \frac{A}{w}\sin w,$$

et $T = 2\pi/w$, l'intégrale dans (6) étant une intégrale indéfinie. Remplaçant X et Y dans (6) par leurs valeurs on trouve que l'expression résultante

$$(7) \qquad -w^2 A \sin(wt - w\alpha) = A\cos wt$$

est indépendante de k, coefficient du terme non linéaire de (5). Par conséquent l'expression (7), satisfaite par $w = 1$, $\alpha = \pi/2$ et A une constante arbitraire, est la même que celle établie pour la partie linéaire de (5) seulement.

Pour appliquer à (5) la méthode du petit paramètre, posons

$$(8) \qquad \alpha = \frac{\pi}{2} + \mu a \quad \text{et} \quad v(t) = \mu y(t),$$

où $\mu > 0$ joue le rôle du petit paramètre. L'équation (5) se transforme en

$$(9) \qquad \dot v(t) + v\left(t - \frac{\pi}{2} - \mu a\right) = -\mu v(t)\, v\left(t - \frac{\pi}{2} - \mu a\right).$$

Suivant la méthode classique ([11]), posons maintenant

$$(10) \qquad \dot v(0) = 0, \qquad t = \tau \sum_{i=0}^{\infty} h_i \mu^i, \qquad v(t) = \sum_{i=0}^{\infty} v_i(\tau)\mu^i,$$

où h_i sont des constantes réelles indéterminées. Égalisant dans (9), compte tenu de la propriété h, les coefficients de la même puissance de μ à gauche et à droite du signe =, on obtient un système d'équations linéaires, soluble de proche en proche :

$$(11) \quad \begin{cases} \dot v_0(\tau) + v_0\left(\tau - \frac{\pi}{2}\right) = 0, \qquad h_0 = 1, \\ \dot v_1(\tau) + v_1\left(\tau - \frac{\pi}{2}\right) = -h_1 v_0\left(\tau - \frac{\pi}{2}\right) - (h_1 - a)\dot v_0\left(\tau - \frac{\pi}{2}\right) - k v_0(\tau) v_0\left(\tau - \frac{\pi}{2}\right), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

Puisque $v_0(\tau) = A\cos\tau$, A étant une constante indéterminée, le second membre de la deuxième équation de (11) peut s'écrire

$$(12) \qquad -h_1 A \sin\tau - (h_1 - a) A\cos\tau - \frac{1}{2} k A^2 \sin 2\tau.$$

Pour que $v(t)$ soit périodique il faut ([11]) que $v_1(\tau)$ puisse être périodique, c'est-à-dire il faut que les coefficients de $\sin\tau$ et $\cos\tau$ dans (12) s'annulent :

$$(13) \qquad h_1 A = 0 \quad \text{et} \quad (h_1 - a) A = 0.$$

Les équations (13) déterminent en principe les deux constantes inconnues h_1 et A. Or, les équations (13), satisfaites par $h_1 = A = 0$, sont aussi indépendantes de k, le coefficient du terme non linéaire de (5). Il est facile de vérifier que la seule solution périodique de (11) est $\varphi_i(\tau) \equiv 0$, $i = 0, 1, \ldots$. Par conséquent, dans le cas de l'équation (2) le terme non linéaire $y(t)\,y(t-1)$ ne correspond pas à un mécanisme de limitation d'amplitude habituel. Ce résultat est valable aussi bien pour la méthode de l'équivalent harmonique que pour celle du petit paramètre, et ceci malgré l'existence manifeste d'une solution périodique presque sinusoïdale, dont l'amplitude peut être qualifiée de « petite ».

Le système mécanique correspondant aux équations (1) et (2) étant évidemment non conservatif, quelle est alors la nature de ses solutions périodiques?

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Lord CHERWELL, *Nature*, 148, 1941, p. 436; 150, 1942, p. 121.

(2) G. H. DE VISME, *Math. Gaz.*, London, 45, 1961, p. 13-14.

(3) E. M. WRIGHT, *Math. Gaz.*, London, 45, 1961, p. 15-16.

(4) E. M. WRIGHT, *J. reine und angew. Math.*, 194, 1955, p. 66-87.

(5) S. KAKUTANI et L. MARKUS, *Contributions to the theory of non-linear oscillations*, 4, p. 1-18, Princeton University Press, 1958.

(6) G. S. JONES, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 47, 1961, p. 879-882.

(7) G. S. JONES, *J. math. Anal. and Appl.*, 2, 1962.

(8) G. S. JONES, *International Symposium on Nonlinear Differential Equations and Nonlinear Mechanics*, Academic Press, New York, 1963, p. 105-112.

(9) W. HAHN, *Theorie und Anwendung der direkten Methode von Ljapunov*, Springer Verlag, 1959, p. 124.

(10) A. D. MYSHKIS, S. N. SHIMANOV et L. E. ELSGOLZ, *Stability and oscillations of systems with time lag* (*International Union of Theoretical and Applied Mechanics Symposium on Nonlinear Vibrations*, Kiev, September 1961, p. 28).

(11) I. G. MALKIN, *Quelques problèmes de la théorie des vibrations non linéaires*, Goztekhizdat, Moscou, 1956.

(*Laboratoire de Génie électrique*, 2, *rue Camichel, Toulouse*
et *Département de Génie électrique*,
Université Laval, Québec, Canada.)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Formes réduites des déterminants caractéristiques des matrices d'ordre pair.* Note (*) de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Considérant une matrice carrée d'ordre 2 n, on montre qu'il existe en général des déterminants d'ordre n dont les expressions ont comme racines les valeurs propres de la matrice.

Soit M, une matrice carrée d'ordre $2n$; V, son vecteur propre correspondant à sa valeur propre y_0, on a la relation

(1) $$[MV - yV] = 0 \quad \text{pour} \quad y = y_0.$$

Désignons par i l'ensemble des n premiers indices, par p l'ensemble des n derniers indices de la matrice M.

Soit A_1 la sous-matrice ii, A_2 la sous-matrice pp, B_1 la sous-matrice ip, et B_2 la sous-matrice pi de M.

Toutes ces sous-matrices sont d'ordre n.

Soit, d'autre part, I l'ensemble des n premières composantes, P l'ensemble des n dernières composantes de V.

La nullité de la matrice $(MV - yV)$ entraîne la nullité de ses sous-matrices. On peut donc écrire pour $y = y_0$:

(2) $$[A_1 I - yI + B_1 P] = 0,$$

(3) $$[A_2 P - yP + B_2 I] = 0.$$

Supposons la matrice B_2 régulière, on peut remplacer dans (2) I par sa valeur tirée de (3). On obtient pour $y = y_0$:

(4) $$[-y^2 B_2^{-1} + y(A_1 B_2^{-1} + B_2^{-1} A_2) + B_1 - A_1 B_2^{-1} A_2] P = 0.$$

En prémultipliant par B_2, on obtient la relation équivalente

(4 *bis*) $$[-y^2 U + y(B_2 A_1 B_2^{-1} + A_2) + B_2 B_1 - B_2 A_1 B_2^{-1} A_2] P = 0,$$

U étant la matrice unité d'ordre n.

En supposant la matrice B_1 régulière, on obtient de la même manière les relations

(5) $$[-y^2 B_1^{-1} + y(A_2 B_1^{-1} + B_1^{-1} A_1) + B_2 - A_2 B_1^{-1} A_1] I = 0,$$

(5 *bis*) $$[-y^2 U + y(B_1 A_2 B_1^{-1} + A_1) + B_1 B_2 - B_1 A_2 B_1^{-1} A_1] I = 0.$$

La relation (4) est vérifiée pour les valeurs de y annulant le déterminant d'ordre n de la matrice

(6) $$[-y^2 B_2^{-1} + y(A_1 B_2^{-1} + B_2^{-1} A_2) + B_1 - A_1 B_2^{-1} A_2]$$

dont l'expression est un polynome de degré $2n$, admettant $2n$ racines. Or nous savons que la relation (4) est vérifiée pour les $2n$ valeurs propres de M, qui sont donc les racines du déterminant de (6).

On arrive de même à considérer le déterminant de la matrice

(7) $$[-y^2 B_1^{-1} + y(A_2 B_1^{-1} + B_1^{-1} A_1) + B_2 - A_2 B_1^{-1} A_1]$$

qui admet également comme racines les valeurs propres de M.

Définition. — Nous appellerons forme réduite de l'expression caractéristique d'une matrice carrée d'ordre $2n$, un déterminant d'ordre n fonction de la variable y admettant comme racines les valeurs propres de M.

Exemple :

$$M = \begin{bmatrix} 0 & -6 & -1 & 3 \\ 5 & 0 & -6 & 1 \\ 3 & 5 & 0 & -1 \\ 4 & 2 & -4 & 0 \end{bmatrix}$$

$$A_1 = \begin{bmatrix} 0 & -6 \\ 5 & 0 \end{bmatrix}, \quad A_2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -4 & 0 \end{bmatrix}, \quad B_1 = \begin{bmatrix} -1 & 3 \\ -6 & 1 \end{bmatrix} \quad B_2 = \begin{bmatrix} 3 & 5 \\ 4 & 2 \end{bmatrix}.$$

L'équation caractéristique de M est

(8) $$y^4 + 45y^2 - 49y + 4 = 0.$$

L'expression (6) devient

(9) $$-\frac{1}{14}\begin{bmatrix} 2y^2 - 44y + 58 & -5y^2 + 20y + 18 \\ -4y^2 + 2y + 16 & 3y^2 + 21y + 4 \end{bmatrix}.$$

L'expression (7) devient

(10) $$\frac{1}{17}\begin{bmatrix} -y^2 - 21y + 46 & 3y^2 - 5y + 49 \\ -6y^2 - 9y + 8 & y^2 - 24y + 10 \end{bmatrix}.$$

L'annullation des déterminants des expressions (9) et (10) conduit bien à l'équation (8).

Cas particulier. — Si

$$A_1 = A_2 = 0,$$

les expressions (4 *bis*) et (5 *bis*) deviennent respectivement

(11) $$\begin{cases} B_2 B_1 P - y_0^2 P = 0, \\ B_1 B_2 I - y_0^2 I = 0. \end{cases}$$

Les valeurs propres des matrices B_2B_1 et B_1B_2 sont les carrés des valeurs propres de la matrice M.

Remarques. — 1. On pourra trouver d'autres formes réduites du déterminant caractéristique en considérant les sous-matrices correspondant à deux autres ensembles d'indices i et p.

2. Les équations matricielles de la forme de l'équation (4) mettent en évidence des relations entre les n éléments d'un sous-ensemble de l'ensemble des $2n$ composantes d'un vecteur propre.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

THÉORIE DES PROBABILITÉS. — *Marches aléatoires stationnaires récurrentes.* Note (*) de MM. **Jean Bretagnolle** et **Didier Dacunha-Castelle**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous étudions par des méthodes utilisées lors d'un travail précédent [1] les marches aléatoires $S_n = \sum_1^n Y_k$, où les Y_k sont des variables équidistribuées, indépendantes, $EY_k = 0$. Nous donnons en particulier une généralisation d'un théorème de Chung et Erdös.

Notations. — Les Y_k sont des variables indépendantes équidistribuées $EY_k = 0$. On appellera hypothèse (A) ou (A′) la conjonction des hypothèses (1) et (2) ou (1) et (2′) suivantes :

(1) Y_k est dans le domaine d'attraction d'une loi stable symétrique d'exposant α. Si $\alpha = 2$, $E\,\gamma^2 < \infty$.

(2) $\overline{\lim}\ |\varphi_{Y_k}(t)| < 1$ $(t \to \infty)$, $\varphi_{Y_k}(t) = Ee^{(itY_k)}$.

(2′) Y_k est à valeurs entières : $Y_k = a + hd$ avec P. G. C. D. $(a, d) = 1$, $h \in Z$.

L'hypothèse (1) peut s'écrire $\varphi_{Y_k}(t) = \exp(-(M|t|)^\alpha A(t))$ avec $\lim A(t) = 1$ $(t \to 0)$.

Une suite $1/a_n$, $n = 1, 2, \ldots$, sera dite régulière divergente si $\sum_{n=1}^{\infty} 1/a_n = \infty$ et si $\exists c > 0$, et une sous-suite n_i, $a_{n_{i+1}} - a_{n_i} \geq c > 0$, $\sum 1/a_{n_i} = \infty$ [exemples : n^{-1}, $(n \log n)^{-1}$].

Théorème 1. — *Si* I *est un intervalle non vide, sous l'hypothèse* (A), $0 < \alpha \leq 2$, *on a*

$$P(S_n \in I) = \frac{|I|}{M} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right)}{\pi\alpha} n^{\frac{1}{\alpha}} + o\left(n^{-\frac{1}{\alpha}}\right).$$

Si $\alpha = 2$, *si* I_n *est une suite d'intervalles, de longueur* $|I_n|$ *centrés en* u_n, *si de plus*

$$\sup(|I_n|, m_n) \leq O(n^b) \qquad \left(b < \frac{1}{2}\right),$$
$$|I_n| \geq O(n^{-c}) \qquad (c \geq 0),$$

alors

$$P(S_n \in I) = I_n n^{-\frac{1}{2}} (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} + o\left(|I_n| n^{-\frac{1}{2}}\right),$$

avec

$$\sigma^2 = EY_k^2.$$

Remarque 1. — On a des résultats analogues pour $0 < \alpha < 2$.

THÉORÈME 2. — *Sous l'hypothèse* (A), *si* $\psi(n) \uparrow \infty$, $1 < \alpha \leqq 2$, *on a*

$$P\left\{\underline{\lim}\, \psi(n)\, n^{\alpha - \frac{1}{\alpha}} |S_n| = 0\right\} = 1 \qquad (\text{resp. } 0)$$

si

$$\sum_{1}^{\infty} \frac{1}{n\psi(n)} = \infty \qquad (\text{resp.} < \infty).$$

Remarque 2. — Ce théorème a été démontré par Chung et Erdös [1] sous l'hypothèse $\alpha = 2$, $E|Y_k|^5 < \infty$, par Spitzer [2] dans le cas où Y_k a une densité de L^p $(1 < p)$.

THÉORÈME 3. — *Sous l'hypothèse* (A), $1 < \alpha \leqq 2$, S_{n_i} *étant une sous-suite de* S_n; *alors*

$$\sum_{1}^{\infty} n_i^{-\frac{1}{\alpha}} < \infty \;\Rightarrow\; \overline{\lim}\,(s_{n_i} \in I) = \emptyset \quad p.\,s.,$$

$$n_i^{-\frac{1}{\alpha}} \textit{ régulière divergente } \;\Rightarrow\; \overline{\lim}\,(S_{n_i} \in I) = \Omega \quad p.\,s$$

THÉORÈME 3'. — *Sous la même hypothèse* (A'), $1 < \alpha \leqq 2$, *si* $d = 1$ *on a le même résultat que dans le théorème* 3 *pour* $(S_{n_i} = 1)$; *si* $d > 1$ *le théorème demeure en choisissant* $n_i \equiv 1 \pmod d$.

Remarque 3. — Ces théorèmes peuvent s'étendre au cas $\alpha = 1$.

La démonstration de ces théorèmes est basée sur la formule (F); si

$$g(t) = \frac{1 - \cos t}{\pi t^2}, \qquad \hat{g}_\alpha\left(\frac{x}{\beta}\right)\begin{cases} = \beta^{-1}(\beta - |x - \alpha|), & \text{si } |x - \alpha| \leqq \beta, \\ = 0 & \text{sinon.}\end{cases}$$

On a

$$\sum_{p=-l+1}^{l-1} \hat{g}_{u + \frac{pa}{l}}\left(\xi \frac{l}{a}\right) \leqq 1_{[u-a,\, u+a]}(\xi) \leqq \sum_{p=-l-1}^{l+1} \hat{g}_{u + \frac{pa}{l}}\left(\xi \frac{l}{a}\right).$$

Par intégration et transformation de Fourier on en déduit

$$\text{(F)} \qquad \int \sum_{-l+1}^{l-1} e^{-\frac{ipat}{l}} e^{-itu}\, \Phi(t)\, g\left(\frac{at}{l}\right)\frac{a\,dt}{l}$$
$$\leqq P\{-a + u \leqq X \leqq a + u\} \leqq \int \sum_{-l-1}^{l+1} e^{-\frac{ipat}{l}} e^{-itu}\, \Phi(t)\, g\left(\frac{at}{l}\right)\frac{a\,dt}{l}.$$

avec

$$\Phi(t) = E(e^{itX}).$$

En posant $X = S_n$, on déduit de (F) le théorème 1.

Remarque 4. — On peut également déduire de (F) une formule d'approximation pour des variables indépendantes non équidistribuées.

Les théorèmes 2 et 3 se démontrent à partir du théorème 1 en utilisant les lemmes 2 et 3 de [3].

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) K. CHUNG et ERDÖS, *Ann. Math.*, 1947, p. 1003.

(2) SPITZER, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 1956, p. 164.

(3) J. BRETAGNOLLE et D. DACUNHA-CASTELLE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4584.

PROGRAMMATION. — *Programmation polynomiale en nombres entiers.* Note (*) de M. **Petru L. Ivănescu**, présentée par M. Jean Leray.

Une méthode est proposée pour la résolution des problèmes de programmation mathématique en nombres entiers où toutes les fonctions qui interviennent (dans les contraintes et dans la fonction objective) sont des polynomes à coefficients entiers et toutes les variables sont bornées. La méthode comprend trois étapes : 1° les contraintes sont transformées en congruences, dans le corps fini GF (2); 2° les congruences sont résolues paramétriquement; 3° la nouvelle forme de la fonction objective (ayant des variables dans GF (2) et des valeurs entières) est minimée.

Le but de cette Note est de présenter une méthode de résolution du problème suivant de la programmation discrète :

Problème I. — *Trouver les nombres entiers $x_1, \ldots, x_n$ vérifiant*

(1) $$p_i(x_1, \ldots, x_n)\, R_i\, 0 \qquad (i=1, \ldots, m),$$

(2) $$\underline{m}_j \leqq x_j \leqq \overline{m}_j \qquad (j=1, \ldots, n),$$

et tels que la fonction

(3) $$p_0(x_1, \ldots, x_n)$$

soit minimale. (Ici $p_0, p_1, \ldots, p_n$ sont des polynomes à coefficients entiers, R_i sont les relations $=, \leqq, \geqq, <, >$ et $\underline{m}_j$, $\overline{m}_j$ sont des entiers.)

Évidemment tout problème de programmation linéaire en variables entières et bornées a la forme ci-dessus.

Posons

(4) $$x_j - \underline{m}_j = y_j,$$

(5) $$\overline{m}_j - \underline{m}_j = M_j;$$

et soit

(6) $$y_j = 2^0 y_{0j} + 2^1 y_{1j} + \ldots + 2^{r(j)} y_{r(j),j}$$

le développement binaire de l'entier non négatif y_j. Soit ensuite

$$\begin{aligned} p_i(x_1, \ldots, x_n) &= p_i(y_1+\underline{m}_1, \ldots, y_n+\underline{m}_n) \\ &= p_i(2^0 y_{01}+\ldots+2^{r(1)} y_{r(1),1}+\underline{m}_1, \ldots, 2^0 y_{0n}+\ldots+2^{r(n)} y_{r(n),n}+\underline{m}_n) \\ &= q_i(y_{01}, \ldots, y_{r(n),n}). \end{aligned}$$

Les conditions (1) et (2) se transforment maintenant en

(7) $$q_i(y_{01}, \ldots, y_{r(n),n})\, R_i\, 0 \qquad (i=1, \ldots, m),$$

(8) $$2^0 y_{0j} + 2^1 y_{1j} + \ldots + 2^{r(j)} y_{r(j),j} \leqq M_j \qquad (j=1, \ldots, n),$$

où q_i sont des polynomes à coefficients entiers et les y_{hk} prennent seulement les valeurs 0 et 1.

P. Camion (1) a montré que le système (7), (8) est équivalent à un système de congruences

(9) $$t_s(y_{01}, \ldots, y_{r(n,)n}) \equiv 0 \pmod 2 \qquad (s=1, \ldots, S),$$

où t_s sont des fonctions à variables et valeurs dans le corps fini GF (2) ayant deux éléments 0 et 1. En posant

$$(10) \qquad T(y_{01}, \ldots, y_{r(n),n}) \equiv \prod_{s=1}^{S} (t_s(y_{01}, \ldots, y_{r(n),n}) + 1) + 1,$$

il est évident que le système (9) des congruences est équivalent à la seule congruence :

$$(11) \qquad T(z_1, \ldots, z_k) \equiv 0 \pmod 2;$$

pour simplifier la notation nous avons posé $(z_1, z_2, \ldots, z_k)$ pour $(y_{01}, \ldots, y_{r(n),n})$, k étant $n + r(1) + r(2) + \ldots + r(n)$.

On voit que le problème I se transforme maintenant en :

Problème II. — *Trouver* $z_h \in \mathrm{GF}(2)$ $(h = 1, \ldots, k)$ *vérifiant* (11) *et tels que la fonction*

$$(12) \qquad q_0(z_1, \ldots, z_k)$$

soit minimale.

Nous disons que

$$(13) \qquad z_h = z_h(u_1, \ldots, u_k) \qquad (h = 1, \ldots, k)$$

est la solution générale de la congruence (11) si pour tout système $(u_1^0, \ldots, u_k^0) \in [\mathrm{GF}(2)]^k$, des valeurs des paramètres, le système

$$z_h^0 = z_h(u_h^0, \ldots, u_k^0)$$

est une solution de la congruence (11), et inversement toute solution de la congruence (11) peut être obtenue ainsi.

En transposant des méthodes connues [2] pour la résolution paramétrique des équations booléennes, afin d'obtenir la solution générale de la congruence (11) nous pouvons indiquer les deux méthodes suivantes :

A. Théorème 1. — *Étant donné une solution particulière* $(z_1^0, \ldots, z_k^0)$ *de la congruence* (11), *sa solution générale sera*

$$(14) \qquad z_h \equiv (z_h^0 + u_h)\, T(u_1, \ldots, u_k) + u_h \pmod 2,$$

où $u_1, \ldots, u_k$ *sont des paramètres arbitraires en* GF (2).

Il existe diverses méthodes de détermination d'une solution particulière.

B. Toute application de $[\mathrm{GF}(2)]^k$ en GF (2) est engendrée par un polynome de premier degré en chaque variable [théor. I, chap. II, § 1, [8]]. Soit donc

$$(11.1) \quad T_1(z_1, \ldots, z_k) = z_1 W_1(z_2, \ldots, z_k) + S_1(z_2, \ldots, z_k) \equiv 0 \pmod 2$$

et soit

$$T_2 \equiv W_1(z_2, \ldots, z_k)\, S_1(z_2, \ldots, z_k) + S_1(z_2, \ldots, z_k) \pmod 2$$

et la congruence

$$(11.2) \quad T_2 = (z_2, \ldots, z_k) = z_2 W_2(z_3, \ldots, z_k) + S_2(z_2, \ldots, z_k) \equiv 0 \pmod 2.$$

Par analogie, soit la congruence

$$(11.h)\qquad T_h = z_h W_h(z_{h+1}, \ldots, z_k) + S_h(z_{h+1}, \ldots, z_k) \equiv 0 \pmod 2$$

. . . .,

$$(11.k)\qquad T_k = z_k W_k + S_k \equiv 0 \pmod 2.$$

Nous avons le

THÉORÈME 2. — *La condition nécessaire et suffisante de résolubilité de la congruence* (11) *est* $W_k S_k + S_k \equiv 0 \pmod 2$ *et la solution générale est donnée par*

$$(15)\qquad x_h(u_h, \ldots, u_k) \equiv [W_h(u_{h+1}, \ldots, u_k) + 1]u_h + S_h(u_{h+1}, \ldots, u_k) \pmod 2$$

pour $h = 1, \ldots, k$, *où* $u_1, \ldots, u_k$ *sont des paramètres arbitraires en* GF (2).

Si nous remplaçons maintenant la solution générale (13) obtenue par l'une des méthodes ci-dessus dans (12) et si nous posons

$$(16)\qquad q_0[z_1(u_1, \ldots, u_k), \ldots, z_k(u_1, \ldots, u_k)] = f_1(u_1, \ldots, u_k),$$

alors nous voyons que le problème II se transforme en

PROBLÈME III. — *Trouver* $(u_1, \ldots, u_k) \in [\mathrm{GF}(2)]^k$ *minimisant* $f_1(u_1, \ldots, u_k)$.

Pour résoudre le problème III nous employons [9] un algorithme [14] que nous avons donné en partant d'une idée de M. R. Fortet [15] :

Étant donné $f_i(u_i, u_{i+1}, \ldots, u_k)$ $(i \leqq 1 < k)$ nous avons

$$f_i(u_i, u_{i+1}, \ldots, u_k) = u_1 g_i(u_{i+1}, \ldots, u_k) + h_i(u_{i+1}, \ldots, u_k).$$

Posons

$$A_i = \{ (\alpha_{i+1}, \ldots, \alpha_k) \in [\mathrm{GF}(2)]^{k-i} \mid g_i(\alpha_{i+1}, \ldots, \alpha_k) < 0 \},$$
$$B_i = \{ (\beta_{i+1}, \ldots, \beta_k) \in [\mathrm{GF}(2)]^{k-i} \mid g_i(\beta_{i+1}, \ldots, \beta_k) = 0 \}$$

et

$$(17.i)\qquad u_i = \bigcup_{(\alpha_{i+1}, \ldots, \alpha_k) \in A_i} u_{i+1}^{\alpha_{i+1}} \ldots u_k^{\alpha_k} \cup v_i \left[\bigcup_{(\beta_{i+1}, \ldots, \beta_k) \in B_i} u_{i+1}^{\beta_{i+1}} \ldots u_k^{\beta_k} \right]$$

où v_i est un paramètre arbitraire en GF (2), et où nous avons noté $u^1 = u$ et $u^0 = 1 - u$; l'opération associative $\cup$ est définie par

$$(18)\qquad a \cup b = a + b - ab.$$

Soit

$$(19)\qquad u_i^+ = u^+(u_{i+1}, \ldots, u_k),$$

l'expression de u_i obtenue de (17.i) en prenant $v_i = 0$ et en remplaçant l'opération $\cup$ par l'application répétée de (18).

Posons

$$(20)\qquad f_{i+1}(u_{i+1}, \ldots, u_k) = f_i[u_i^+(u_{i+1}, \ldots, u_k), u_{i+1}, \ldots, u_k]$$

et continuons le procédé ci-dessus jusqu'à ce que nous trouvions

$$(21)\qquad f_k = u_k g_k + h_k.$$

Nous posons maintenant

$$(17.k) \qquad u_k = \begin{cases} 1 & \text{si l'entier } g_k < 0, \\ 0 & \text{si l'entier } g_k > 0, \\ v_k & \text{si l'entier } g_k = 0. \end{cases}$$

En introduisant la valeur de u_k donnée par $(17.k)$ dans $(17.k-1)$ nous obtiendrons u_{k-1}; en introduisant ces valeurs de u_k et u_{k-1} dans $(17.k-2)$ nous obtiendrons u_{k-2}; etc. Nous obtenons ainsi :

$$(22) \qquad u_i = u_i(v_i, v_{i+1}, \ldots, v_k) \qquad (i=1, \ldots, k),$$

où $v_1, \ldots, v_k$ sont des paramètres arbitraires en GF (2). Nous avons le

THÉORÈME 3. — *Pour chaque système des valeurs* $(v_1, \ldots, v_k) \in [\mathrm{GF}(2)]^k$ *des paramètres, le système* (22) *nous donne une solution du problème* III *et inversement chaque solution du problème* III *peut être obtenue ainsi.*

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) P. CAMION, *Cahiers du Centre d'Études de Recherche opérationnelle*, 2, n° 3, 1960, p. 234-289.

(2) *Voir*, par exemple, (3), (4), (5), (6) et (7).

(3) W. E. JOHNSON, *Bibl. Congr. Intern. Phil.*, 3, 1901, p. 185-199.

(4) L. LÖWENHEIM, *Math. Ann.*, 68, 1910, p. 169-207.

(5) S. RUDEANU, *Bull. Math. Soc. Sc. Math. Phys. R. P. R.*, 3, 51, 1959, p. 445-473.

(6) S. RUDEANU, *Comunicările Acad. R. P. R.*, 11, n° 6, 1961, p. 611-618.

(7) S. RUDEANU, *Stud. Cerc. Mat.*, 13, n° 2, 1962, p. 295-308.

(8) G. R. C. MOISIL, *La Théorie algébrique des mécanismes automatiques;* (en roumain), Bucarest, 1959; (en russe), Moscou, 1963.

(9) Le même algorithme a été appliqué aux problèmes de transports (10), (11), aux problèmes de la théorie algébrique des mécanismes automatiques (12) et aux problèmes de la théorie des graphes (13).

(10) P. IVANESCU et S. RUDEANU, *Comunicarile Acad. R. P. R.*, 11, n° 7, 1961, p. 773-778.

(11) P. IVANESCU et S. RUDEANU, *Stud. Cerc. Mat.*, 14, n° 1, 1963, p. 59-67.

(12) P. IVANESCU, I. ROSENBERG et S. RUDEANU, *Rev. Math. pures et appl.*, 8, n° 3, 1963, p. 459-474.

(13) P. IVANESCU et I. ROSENBERG, Communication présentée à la Session scientifique de la Direction Centrale de Statistique, Bucarest, 1963.

(14) P. IVANESCU, I. ROSENBERG et S. RUDEANU, *Stud. Cerc. Mat.*, 14, n° 3, 1963, p. 359-364.

(15) R. FORTET, *Rev. franç. Rech. opérat.*, 4, n° 14, 1960, p. 17-25.

(Institut de Mathématique de l'Académie de la République Populaire Roumaine, 47, rue M.-Eminescu, Bucarest, 3.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Nappes de tourbillons en cornets.*
Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Une ligne de courant sur une nappe de tourbillons issue du bord d'attaque d'une aile delta s'enroule rapidement en une hélice approximative :

$$y = bx + r_0 \cos\theta_1; \qquad z = cx + r_0 \sin\theta_1; \qquad x = \lambda\theta_1.$$

La variable complexe d'écoulement conique prend donc la forme

$$\zeta = \frac{y + iz}{x \operatorname{cotg} f} = \zeta_0 + \frac{r_0}{\lambda \operatorname{cotg} f} \frac{e^{i\theta_1}}{\theta_1},$$

où f est l'angle de flèche de l'aile.

Mangler et Smith [1] ont justifié cette allure de l'image de la nappe dans le plan ζ en s'appuyant sur l'équation satisfaite par le potentiel φ lorsque la dérivée φ_{xx} est négligée

$$\varphi_{yy} + \varphi_{zz} \sim 0.$$

2. Mais, d'autre part, l'expérience montre que la composante φ_x de la vitesse au voisinage de l'axe du cornet est considérablement plus grande que la vitesse à l'infini et fortement variable avec la distance à l'axe du cornet, ce qui interdit en principe de négliger φ_{xx} pour étudier le comportement de l'écoulement dans cette région. Il sera montré ci-après que, pour l'écoulement théorique limite à viscosité évanescente, la vitesse devient infinie sur l'axe du cornet.

3. Le potentiel φ pour l'écoulement conique irrotationnel d'un fluide parfait incompressible [2] est la partie réelle de

$$\Phi = xf(\omega) - i\mathrm{R}f_\omega, \qquad \text{avec} \quad \mathrm{R}^2 = x^2 + y^2 + z^2; \qquad e^{i\omega} = \frac{y + iz}{\mathrm{R} + x},$$

$f(\omega)$ est une fonction analytique de $\omega = \theta + i\tau$.

L'intensité V de la vitesse est définie par

$$\mathrm{V}^2 = g^2 + \operatorname{ch}^2\tau\,(g_\tau^2 + g_\theta^2),$$

où g est la partie réelle de $\Phi/\mathrm{R} = f \operatorname{th}\tau - if_\omega$.

La fonction g satisfait à l'équation

$$(g_{\tau\tau} + g_{\theta\theta}) \operatorname{ch}^2\tau + 2g = 0.$$

Même lorsque, comme ci-après, g devient localement infini, cette équation peut être, sans contradiction, confondue avec l'équation de Laplace, à condition de vérifier que $g_{\tau\tau}/g$ devient très grand pour la solution calculée à partir d'une telle simplification.

4. Si σ est l'abscisse curviligne le long de la ligne image d'une surface de courant conique ($d\sigma^2 = d\tau^2 + d\theta^2$), la vitesse V est définie par $V^2 = g^2 + \mathrm{ch}^2\tau g_\sigma^2$. Elle doit être continue pour les deux déterminations $g \pm \delta g/2$ de la fonction g de part et d'autre de la nappe,

$$(1)\qquad \begin{cases} g\,\delta g + \mathrm{ch}^2\tau g_\sigma\,\delta g_\sigma = 0, \\ \dfrac{d}{d\sigma}[\ln g]\dfrac{\delta}{\delta\sigma}(\ln \delta g) + \dfrac{1}{\mathrm{ch}^2\tau} = 0. \end{cases}$$

Lorsque $|g|$ croît le long de l'image de la nappe, $|\delta g|$ décroît.

5. Si l'image de la nappe s'enroule autour du point $\omega_0 = \theta_0 + i\tau_0$ la fonction $g = \mathcal{R}(f\,\mathrm{th}\,\tau - if')$ s'approche, sous la réserve du paragraphe 3, de la fonction harmonique $\mathcal{R}(f\,\mathrm{th}\,\tau_0 - if')$ et peut être considérée comme la partie réelle de la fonction analytique

$$G = f\,\mathrm{th}\,\tau_0 - if',$$

écrite $G(\beta + i\gamma)$, avec

$$\theta - \theta_0 + i(\tau - \tau_0) = e^{i(\beta + i\gamma)}.$$

La condition sur la nappe reste satisfaite si f et g sont multipliés par un facteur et f peut être normalisé de manière que G varie de i dans la largeur du canal limité par deux lignes voisines de la spirale correspondant à deux valeurs de β différant entre elles de 2π

$$(2)\qquad G(\beta + 2\pi + i\gamma) - G(\beta + i\gamma) = \delta g - i.$$

6. La fonction $G(\beta + i\gamma)$ est aussi le potentiel de l'écoulement d'un fluide incompressible dans le plan $\beta + i\gamma$, canalisé par l'image de la nappe $\gamma = \gamma(\beta)$ et par l'autre image obtenue par translation de 2π parallèlement à l'axe réel : $\gamma = \gamma(\beta - 2\pi)$.

Pour apprécier le comportement de G après de nombreux tours de la spirale, il peut suffire d'admettre que l'écoulement est en gros uniforme pour un tour. La solution qui en sera déduite satisfait d'ailleurs très bien à une telle hypothèse.

Alors, si $g(\beta)$ est la graduation de g sur l'image de la nappe, la géométrie élémentaire montre que

$$\delta g \sim \frac{1}{\gamma'} \sim \frac{2\pi g'}{1 + \gamma'^2},$$

où les accentuations correspondent à des dérivations par rapport à β.

Par ailleurs,

$$\delta\sigma = |d\theta + i\,d\tau| = |e^{i\beta - \gamma}(d\beta + i\,d\gamma)| = e^{-\gamma}\sqrt{1 + \gamma'^2}\,d\beta.$$

Les équations (1) et (2) prennent alors les formes

$$(1\ bis)\qquad g\gamma'(1 + \gamma'^2) - \mathrm{ch}^2\tau_0\,e^{2\gamma}g'\gamma'' = 0,$$

$$(2\ bis)\qquad 2\pi g'\gamma' = 1 + \gamma'^2$$

ou encore

(3) $$g = \frac{\operatorname{ch}^2 \tau_0}{2\pi} \frac{\gamma''}{\gamma'^2} e^{2\gamma},$$

(4) $$\operatorname{ch}^2 \tau_0 \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\frac{\gamma''}{\gamma'^2} e^{2\gamma}\right] = \frac{1+\gamma'^2}{\gamma'}.$$

7. L'enroulement en hélices approximatives des lignes de courant sur la nappe n'est plus possible. Il correspondrait, en effet, à $r = e^{-\gamma} = \beta_0/\beta$ ou à $\gamma = \ln(\beta/\beta_0)$, c'est-à-dire à $\gamma'' < 0$ pour β et γ grands, résultat manifestement incompatible avec l'équation (4). Par contre, la tendance de γ' vers une limite λ avec allure croissante est possible et l'équation (4) permet de préciser cette allure

$$\gamma \sim \lambda(\beta - \beta_0) + \frac{1+\lambda^2}{4\lambda \operatorname{ch}^2 \tau_0}(\beta - \beta_1)\, e^{-2\lambda(\beta-\beta_0)},$$
$$g \sim \frac{1+\lambda^2}{2\pi\lambda}\left(\beta - \beta_1 - \frac{1}{\lambda}\right).$$

Ces comportements justifient les hypothèses simplificatrices du paragraphe 6, puisque, γ variant très vite proportionnellement à β, $G(\beta + i\gamma)$ devient le potentiel d'un écoulement uniforme entre deux droites parallèles du plan $\beta + i\gamma$

$$G(\beta + i\gamma) \sim G_0 + \frac{1 - i\lambda}{2\pi\lambda}(\beta + i\gamma).$$

Il faudrait ajouter un terme correctif pour que, lorsque $G = g$ réel, cette expression définisse $\gamma(\beta)$ mieux que par l'approximation

$$\gamma \sim \lambda(\beta - \beta_0).$$

8. Pour le comportement asymptotique,

$$g_\sigma \sim \frac{g'}{\sqrt{1+\lambda^2}} e^{\gamma} \sim \frac{\sqrt{1+\lambda^2}}{2\pi\lambda}\frac{1}{r},$$
$$g \sim \frac{1+\lambda^2}{2\pi\lambda}\left(\beta - \beta_1 - \frac{1}{\lambda}\right)$$

et, par suite, g étant négligeable auprès de $\operatorname{ch} \tau_0 g_\sigma$,

$$V \sim \frac{\operatorname{ch}\tau_0}{2\pi r}\sqrt{\frac{1+\lambda^2}{\lambda^2}}.$$

Le minimum, pour λ très grand, est $\operatorname{ch}(\tau_0/2\pi r)$, mais V est sensiblement supérieur à cette limite pour les spirales s'enroulant effectivement et correspondant à des valeurs finies de λ. Il est facile de calculer $g_{\tau\tau} = -g_{\theta\theta}$ et de vérifier que la valeur trouvée est infiniment plus grande que celle de g.

9. Ces résultats confirment que, de quelque manière que soit approfondie l'étude de l'écoulement autour d'une aile delta avec formation de nappes de tourbillons en cornets, il faut admettre, conformément à l'hypothèse

de M. Maurice Roy, l'existence de puits ou sources dans l'écoulement plan du fluide incompressible fictif auquel l'écoulement conique irrotationnel est associé.

Le comportement ci-dessus correspond à un puits-tourbillon.

10. La viscosité diffuse la nappe bien avant son enroulement et l'écoulement au voisinage de la trajectoire sensiblement rectiligne qui constitue l'axe d'un noyau ou bourrelet est entièrement rotationnel. Toutefois, il ne s'agit pas d'une masse tournant et glissant en bloc autour de cette trajectoire rectiligne, les autres trajectoires étant des hélices, toutes de même pas. La composante de la vitesse parallèlement à l'axe croît avec la distance à l'apex, les pseudo-hélices se resserrent et leur pas s'allonge. La viscosité ou éventuellement la cavitation limite cependant la vitesse et les trajectoires tendent effectivement vers des hélices de même pas lorsque la distance à l'apex devient grande par rapport à la distance à l'axe du noyau.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, n° 1265, 26 mai 1959.

(2) *La Recherche Aéronautique*, n° 70, mai 1959.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le transfert de chaleur dans l'écoulement d'Hele Shaw.* Note (*) de M. **Jean-Laurent Peube**, présentée par M. Léopold Escande.

Le problème thermique dans l'écoulement d'Hele Shaw est ramené au moyen d'une transformation simple au problème correspondant dans l'écoulement de Poiseuille entre deux plans parallèles.

L'espace étant supposé rapporté à un trièdre trirectangle $Oxyz$, soient deux plans parallèles P_1 et P_2 d'équations $y = \pm e$ entre lesquels sont disposés des obstacles cylindriques thermiquement isolants. Il est bien connu ([1]) que, sauf au voisinage immédiat des obstacles, les composantes (u, v, w) de la vitesse sont dans le cas où le nombre de Reynolds est inférieur à 1 :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} u &= u_0(x, z)\left(1 - \frac{y^2}{e^2}\right),\\ v &= 0,\\ w &= w_0(x, z)\left(1 - \frac{y^2}{e^2}\right),\end{aligned}\right.$$

où $u_0(x, z)$ et $w_0(x, z)$ désignent les composantes de la vitesse dans l'écoulement irrotationnel plan d'un fluide parfait autour d'obstacles cylindriques disposés de la même manière que ci-dessus.

Nous supposons que des échanges de chaleur peuvent avoir lieu au travers des plans P_1 et P_2. Nous ferons l'hypothèse que les échanges de chaleur s'effectuent uniquement par convection dans le plan xOz; la conduction n'intervenant pratiquement que dans la direction Oy. Cette approximation de même type que celles qui sont faites dans l'étude de la couche limite doit donner une solution bien vérifiée expérimentalement sauf au voisinage immédiat des lignes de discontinuité de température dans les plans P_1 et P_2. En outre, il est nécessaire ([2]) que le nombre de Péclet de l'écoulement soit assez grand (au moins de l'ordre de 50) : le nombre de Prandtl du fluide considéré doit être assez élevé, compte tenu de la faible valeur du nombre de Reynolds.

Dans ces conditions, l'équation de transfert de la chaleur s'écrit

$$(2)\qquad \left[u_0(x, z)\frac{\partial T}{\partial x} + w_0(x, z)\frac{\partial T}{\partial z}\right]\left(1 - \frac{y^2}{e^2}\right) = a\frac{\partial^2 T}{\partial y^2},$$

où a et T désignent respectivement la diffusivité thermique du fluide et la température.

Soient Φ et Ψ le potentiel des vitesses et la fonction de courant de l'écoulement plan dont les composantes de la vitesse sont $u_0(x, z)$ et $w_0(x, z)$:

$$u_0(x, z) = \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial \Psi}{\partial z}, \qquad w_0(x, z) = \frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}.$$

Prenons Φ et Ψ comme variables indépendantes dans l'équation (2) au lieu de x et z. Il vient

$$[u_0^2(x, z) + w_0^2(x, z)]\left(1 - \frac{y^2}{e^2}\right)\frac{\partial T}{\partial \Phi} = a\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \tag{3}$$

Soit

$$V_0(\Phi, \Psi) = (u_0^2 + w_0^2)^{\frac{1}{2}}$$

la grandeur de la vitesse en un point de coordonnées (Φ, Ψ). Effectuons le changement de variables défini par

$$\xi = \int_0^{\Phi} \frac{dt}{V_0^2(t, \Psi)}. \tag{4}$$

L'équation (3) s'écrit

$$\left(1 - \frac{y^2}{e^2}\right)\frac{\partial T}{\partial \xi} = a\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \tag{5}$$

L'équation (5) est identique à celle qui régit le transfert de chaleur dans un écoulement laminaire entre deux plans parallèles en l'absence d'obstacles. Les résultats obtenus dans ce dernier cas pourront donc être utilisés pour le problème considéré ci-dessus.

La fonction de courant Ψ ne figurant pas directement dans l'équation (5), n'intervient que sous la forme d'un paramètre. Ce fait est une conséquence de l'approximation suivant laquelle la conduction est négligeable dans le plan xOz devant la convection : la répartition des températures le long d'une ligne de courant est indépendante du reste du problème thermique.

Cas particuliers. — 1° Les deux plans P_1 et P_2 sont à la température T_0 en amont d'une courbe (C) définie par

$$\Phi = g(\Psi).$$

En aval de (C) ils sont à la température T_1.

La solution du problème thermique dans l'écoulement de Poiseuille entre deux plans parallèles, où la température des plans est égale à T_0 pour x négatif et à T_1 pour x positif est

$$T = T_0 + (T_1 - T_0)\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \exp\left(-\frac{8\lambda_n^2 a x}{3 U e^2}\right) f_n\left(\frac{y}{e}\right),$$

où les valeurs propres λ_n, les coefficients α_n et les fonctions propres f_n sont bien connus ([3]), U désignant la vitesse de débit.

La solution du problème thermique dans l'écoulement de Hele Shaw est alors

$$T = T_0 + (T_1 - T_0)\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \exp\left(-\frac{8\lambda_n^2 a}{3 e^2}\int_{g(\Psi)}^{\Phi} \frac{dt}{V_0^2(t, \Psi)}\right) f_n\left(\frac{y}{e}\right). \tag{6}$$

2° *Étude du régime thermique établi à densités de flux thermique constantes sur les plans* P_1 *et* P_2. — La solution de l'équation (5) est alors

$$T = f(y) + A\int_0^{\Phi} \frac{dt}{V_0^2(t, \Phi)},$$

où la fonction $f(y)$ et la constante A sont indépendantes de la répartition des vitesses et ne dépendent que des densités de flux thermique J_1 et J_2 imposées sur P_1 et P_2 (comptées positivement si elles correspondent à un flux de chaleur entrant dans le canal) :

$$f(y) = \frac{3}{4}\,\frac{J_1 + J_2}{\lambda e}\left(\frac{y^2}{2} - \frac{y^4}{12\,e^2}\right) + \frac{J_1 - J_2}{2\lambda}\,y + \text{Cte},$$

$$A = \frac{3}{4}\,\frac{J_1 + J_2}{ec};$$

avec

c, capacité calorifique par unité de volume;

λ, conductibilité thermique.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) R. Comolet, *Mécanique expérimentale des fluides*, 2, Masson, 1963, p. 44-45.

(2) S. N. Singh, *Heat Transfer by laminar flow in a cylindrical tube* (*Applied Scientific Research*, section A, 7, 1958, p. 325-340).

(3) A. P. Hatton et J. S. Turton, *Heat transfer in the thermal entry length* (*Int. Journ, of Heat and Mass Transfer*, 5, 1962, p. 178).

(*Laboratoire de Mécanique expérimentale des Fluides. Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Structure des chocs ionisants lents.* Note de M. **Soubbaramayer**, présentée par M. Henri Villat.

L'étude de la structure interne des chocs ionisants [1] est étendue aux chocs lents [2]. En considérant le choc ionisant lent comme une limite particulière du choc magnétodynamique, où la conductivité dépend de l'état thermodynamique local, on montre par continuité que dans le milieu non conducteur les champs électrique et magnétique restent liés par la relation d'Ohm, $\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B} = 0$.

L'écoulement est supposé unidimensionnel et stationnaire; la vitesse $\vec{V}$, le champ électrique $\vec{E}$, et le champ magnétique $\vec{B}$ ont respectivement pour composantes suivant les axes OX, OY, OZ : $\vec{V}(u, 0, w)$, $\vec{E}(0, E, 0)$ et $\vec{B}(B_0, 0, B)$. Les grandeurs thermodynamiques p, ρ, T obéissent à la loi d'état $p = R\rho T$. Deux coefficients de dissipation sont pris en considération : la conductivité électrique σ et la viscosité η. Le courant électrique $\vec{J}$ vérifie la loi d'Ohm simplifiée, $\vec{J} = \sigma(\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B})$. On obtient les équations du problème en écrivant la conservation de masse, quantité de mouvement et d'énergie, ainsi que le groupe d'équations de Maxwell :

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &\rho u = M,\\ &\rho u^2 + p + \frac{B^2}{2\mu} - \eta\frac{du}{dX} = P,\\ &\rho u W - \frac{B_0 B}{\mu} = 0,\\ &\rho u\left[e + \frac{p}{\rho} + \frac{1}{2}(u^2 + w^2)\right] + \frac{EB}{\mu} - \eta u\frac{du}{dX} = C,\\ &(\sigma\mu)^{-1}\frac{dB}{dX} = -(E + WB_0 - uB),\\ &B_0 = \text{Cte}, \qquad E = \text{Cte}.\end{aligned}\right.$$

Dans le système (1), M, P, C, sont des constantes d'intégration, μ est la perméabilité magnétique, e l'énergie interne spécifique. Le choc ionisant absorbe de l'énergie et sépare deux états de gaz différents. Les lois de discontinuité de cette nature ont été étudiées [[3], [4], [5]] en prenant $e = e_1 = [1/(\gamma_1 - 1)]\,(p/\rho)$ pour le gaz neutre et $e = e_2 = [1/(\gamma_2 - 1)]\,(p/\rho) + e_0$ pour le gaz ionisé. Mais pour l'exploration de la structure interne du choc, il faut exprimer e en un point quelconque de la zone de transition où l'on peut considérer le fluide comme un mélange de gaz ionisé et de gaz neutre. Désignons respectivement par ε et $(1 - \varepsilon)$ la fraction de masse du gaz ionisé et celle du gaz neutre dans le mélange en un point; l'énergie interne en ce point peut s'écrire

$$(2)\quad e = (1 - \varepsilon)\, e_1 + \varepsilon\, e_2,$$

où il faut noter que ε est une fonction de X, qu'il reste à préciser [6]. Afin de rester dans le plan, nous considérerons

$$(3)\qquad \varepsilon = \begin{cases} 0 & \text{pour } T < T^{\star}, \\ 1 & \text{» } T \geq T^{\star}, \end{cases}$$

$T^{\star}$ étant la « température d'ionisation » comprise entre les températures amont et aval du choc. Pour la commodité des calculs nous supposerons $\gamma_1 = \gamma_2 = 5/3$, et nous ferons le changement de variables suivant :

$$(4)\qquad \begin{cases} \rho = \dfrac{M^2}{P}\bar{\rho}, \quad p = P\bar{p}, \quad u = \dfrac{P}{M}\bar{u}, \quad w = \dfrac{P}{M}\bar{w}, \\ B = \sqrt{2\mu P}.\bar{B}, \quad B_0 = \sqrt{2\mu P}.\bar{B}_0, \\ E = \dfrac{P\sqrt{2\mu P}}{M}\bar{E}, \quad C = \dfrac{P^2}{2M}\bar{C}, \quad e_0 = \dfrac{P^2}{2M^2}\bar{e}_0, \quad X = L\bar{X}, \\ \mu\sigma L\dfrac{P}{M} = \bar{\sigma}, \quad \dfrac{3\eta}{ML} = \bar{\eta}, \quad T = \dfrac{1}{3R}\dfrac{P^2}{M^2}\bar{T} \\ \text{(L a la dimension d'une longueur).} \end{cases}$$

Les grandeurs surlignées sont adimensionnelles : dans toute la suite nous n'utiliserons que ces grandeurs mais afin d'alléger l'écriture nous supprimerons les traits au-dessus. Le système (1) se réduit à

$$(5)\qquad \begin{cases} \sigma^{-1}\dfrac{dB}{dX} = (u - 2B_0^2)\,B - E, \\ \eta\dfrac{du}{dX} = 4u - 5(1 - B^2) + \dfrac{C - \varepsilon e_0 - 4EB - 4B_0^2B^2}{u}. \end{cases}$$

Dans le plan (u, B) les points singuliers S_3 et S_4 de ce système correspondant au choc lent (B est pris négatif et $u < 2B_0^2$) sont donnés par les intersections d'une courbe Γ_B avec une courbe $\Gamma_{\varepsilon 0}$ pour l'amont ($\varepsilon = 0$) et une courbe $\Gamma_{\varepsilon 1}$ pour l'aval ($\varepsilon = 1$). Les trois dispositions possibles de ces courbes sont représentées sur la figure 1. On peut démontrer que $\Gamma_{\varepsilon 1}$

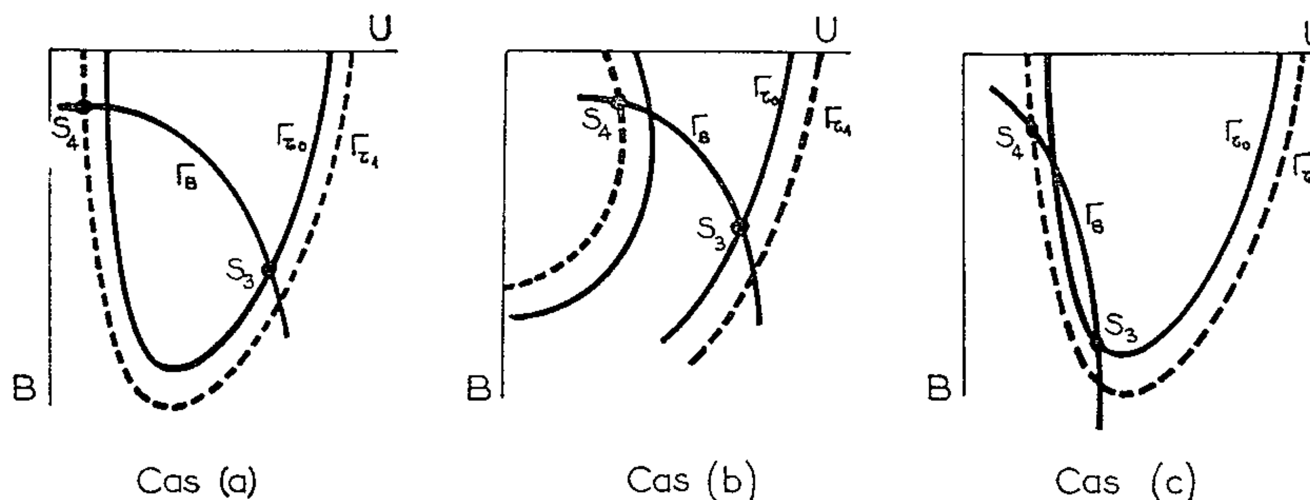


Fig. 1. — Dispositions possibles des courbes Γ_B et Γ_{ε}.

est extérieur à $\Gamma_{\varepsilon 0}$. Nous cherchons une courbe intégrale de (5) passant par S_3 pour $X = -\infty$ et par S_4 pour $X = +\infty$, la conductivité électrique étant donnée par $\sigma = \sigma_1$ pour $T < T^{\star}$ et $\sigma = \sigma_2$ pour $T \geq T^{\star}$. Le choc ionisant correspond à la limite de cette courbe intégrale quand $\sigma_1 \to 0$.

Quand $\sigma_1 \neq 0$, on peut établir l'existence de la courbe intégrale en utilisant une méthode analogue à celle de Germain. L'analyse classique de la nature des points singuliers montre que S_3 est un *col* et S_4 un *nœud.* La construction de la courbe intégrale pourra donc démarrer de S_3, la variable X étant orientée de $-\infty$ à $+\infty$. On démontre que cette courbe ne peut sortir d'un domaine (D) convenablement défini et se termine en S_4 pour $X = +\infty$.

L'évolution de cette courbe intégrale quand $\sigma_1 \to 0$ est élucidée par un exemple numérique; nous avons traité sur une machine I. B. M. 7090

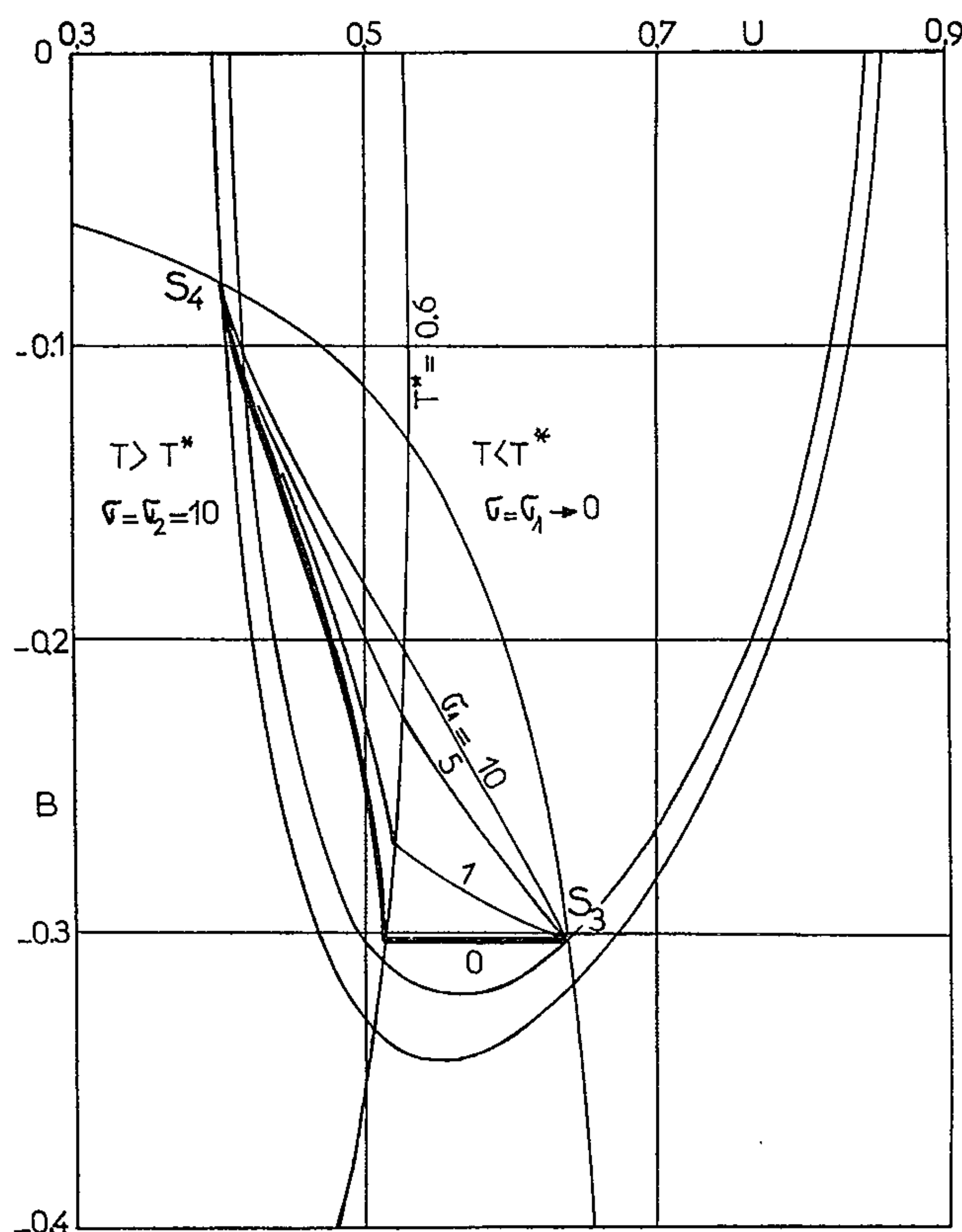


Fig. 2. — Exemple de choc ionisant lent : courbes intégrales dans le plan (u, B).

l'intégration de (5) pour les valeurs numériques des constantes (prises uniquement à titre d'exemple)

$$E = 0,025, \quad B_0 = 0,6, \quad C = 1,37, \quad e_0 = 0,02, \quad T^* = 0,6.$$

Ces valeurs correspondent à un type (a) de la figure 1. Pour les dissipations nous avons fixé $\eta = 1$, $\sigma_2 = 10$ et nous avons fait varier σ_1 de façon qu'elle décroît régulièrement vers zéro :

$$\sigma_1 = 10; \quad 5; \quad 1; \quad 0.$$

Les résultats de ces calculs sont représentés sur la figure 2.

La première conclusion importante de ces résultats est que le choc ionisant lent se comporte rigoureusement comme un choc lent magnétodynamique où tout le gaz est conducteur; notamment les extrémités amont et aval du choc ionisant sont les mêmes qu'en magnétodynamique. Il n'y a pas lieu de distinguer, comme dans le cas du choc ionisant rapide ([1]), entre « discontinuité théorique » et « discontinuité observable ». Tout se passe comme si, pour raison de continuité, *la loi d'Ohm* $\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B} = 0$ *est valable en amont* bien qu'elle ne s'y impose pas physiquement du fait que le courant électrique est automatiquement nul dans cette région non conductrice.

La deuxième conclusion importante est que le *début du choc ionisant lent, situé dans la région* $T < T^*$, *se confond avec le début du sous-choc lent magnétodynamique.* On peut le montrer en posant $X = \eta t$. Le système (5) devient alors dans la région $T < T^*$ pour $\sigma_1 = 0$:

$$(6) \qquad \left\{ \begin{array}{l} B = \mathrm{Cte}, \\ \dfrac{du}{dt} = 4u - 5(1 - B^2) + \dfrac{C - 4EB - 4B_0^2 B^2}{u}. \end{array} \right.$$

Ce système (6) est exactement le système décrivant le sous-choc magnétodynamique ([2]). Il en résulte que le choc ionisant ne peut exister que dans les cas (*a*) et (*b*) de la figure 1 où S_3 est supersonique et non pas dans le cas (*c*).

(*) Séance du 6 janvier 1964.

([1]) Soubbaramayer, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2135.

([2]) Germain, *O.N.E.R.A.*, n° 97, 1959.

([3]) Barmin, *P. M. M.*, 26, n° 5, 1962, p. 801.

([4]) Helliwell, *J. Fluid. Mech.*, 14, 1962, p. 405 et 16, 1963, p. 243.

([5]) Kunkel et Gross, *Plasma Hydromagnetics* (*Sixth Lockeed Symposium on magnetohydrodynamics*, Stanford, 1962, p. 58).

([6]) Par analogie avec les ondes de combustion ([7]), on peut également considérer une loi générale d'ionisation du type $D\varepsilon/Dt = (1 - \varepsilon)\, S(T)$.

([7]) Friedrichs, NAVORD Report 79-46, 1946.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Jet libre, plan, laminaire, d'un fluide incompressible dont la viscosité est égale à la diffusivité magnétique.* Note (*) de M. **René Moreau**, présentée par M. Henri Villat.

A la suite de notre étude du jet libre d'un fluide de diffusivité magnétique très forte, qui a fait l'objet de deux Notes précédentes [(1), (2)], nous présentons une solution obtenue dans le cas où la viscosité est égale à la diffusivité magnétique. Nous considérons à la fois le cas où, sur l'axe du jet, le champ magnétique est transversal, et celui où il est longitudinal.

Ce problème est régi par le système d'équations classiques composé de l'équation de continuité, des équations de Navier et des équations de Maxwell. Nous l'étudions avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} u(y=\infty)=0 \\ v(y=0)=0 \\ \dfrac{\partial u}{\partial y}(y=0)=0 \end{array}\right\} \text{ et } \left\{\begin{array}{ll} \left.\begin{array}{l} B_x(y=\infty)=0 \\ B_x(y=0)=0 \end{array}\right\} & \text{si le champ est transversal;} \\ \left.\begin{array}{l} B_x(y=\infty)=0 \\ B_y(y=0)=0 \end{array}\right\} & \text{si le champ est longitudinal.} \end{array}\right.$$

Jusqu'à présent, à notre connaissance, seul était considéré le cas d'un champ magnétique longitudinal sur l'axe, sauf pour les fluides à très forte diffusivité magnétique. C'est bien le seul cas possible pour un fluide parfaitement conducteur, mais pour un fluide de conductivité finie les deux cas sont possibles.

Nous recherchons une solution affine, c'est-à-dire de la forme

$$(1) \qquad \left\{\begin{array}{l} u=u_0(x)\,f(\eta) \\ B_x=B_1(x)\,g(\eta) \end{array}\right\} \quad \text{avec} \quad \eta=\frac{y}{l(x)}.$$

En introduisant les primitives de f et g (F et G) et avec l'approximation classique de la couche limite, le système général se ramène aux équations en F et G :

$$(2) \qquad -FF''+\frac{u'_0 l}{u_0 l'}(F'^2-FF'')=\frac{\nu}{u_0 l l'}F'''+\frac{\sigma\lambda B_1^2}{\rho u_0^2}\left[\frac{B'_1 l}{B_1 l'}(G'^2-GG'')-GG''\right],$$

$$(3) \qquad G''+\frac{l(u_0 l)'}{\lambda}FG'-\frac{u_0 l(B_1 l)'}{B_1\lambda}F'G)=0.$$

On montre aisément, compte tenu des conditions aux limites, qu'il est nécessaire et suffisant, pour que ce système ait une solution qui ne dépende que de η, que les coefficients $u'_0 l/u_0 l'$, $\nu/u_0 l l'$, $\sigma\lambda B_1^2/\rho u_0^2$ et $B'_1 l/B_2 l'$, soient constants. Cette condition conduit pour les échelles de vitesse, de longueur, et de champ magnétique, aux formes fonctionnelles suivantes :

$$(4) \qquad u_0 K x^m, \qquad l^2=\alpha\frac{\nu x}{u_0} \qquad \text{et} \qquad B_1^2=\beta\frac{\rho u_0^2}{\sigma\lambda}.$$

Le système (2)-(3) devient alors

(5) $$\frac{1}{\alpha}F''' + \frac{1+m}{2}(FF')' - \frac{1+3m}{2}F'^2 = \beta\left[\frac{1+m}{2}(GG')' - \frac{1+3m}{2}G'^2\right],$$

(6) $$\frac{1}{\alpha}G'' + \frac{\nu}{\lambda}\,\frac{1+m}{2}[FG' - F'G] = 0.$$

En intégrant l'équation (5) entre 0 et ∞, on obtient

(7) $$\frac{1+3m}{2}\int_0^\infty F'^2\,d\eta = \frac{1+3m}{2}\int_0^\infty \beta G'^2\,d\eta.$$

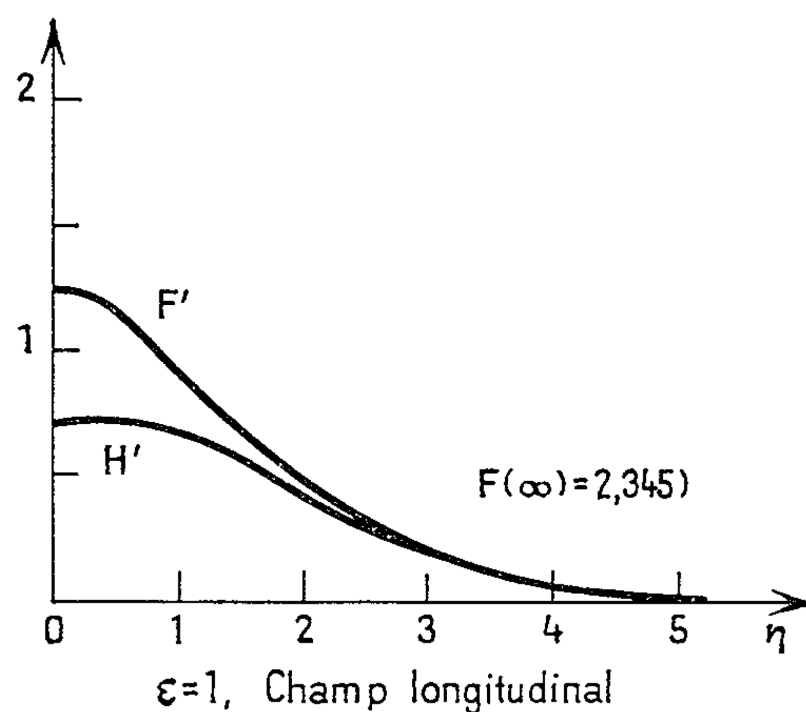


Fig. A.

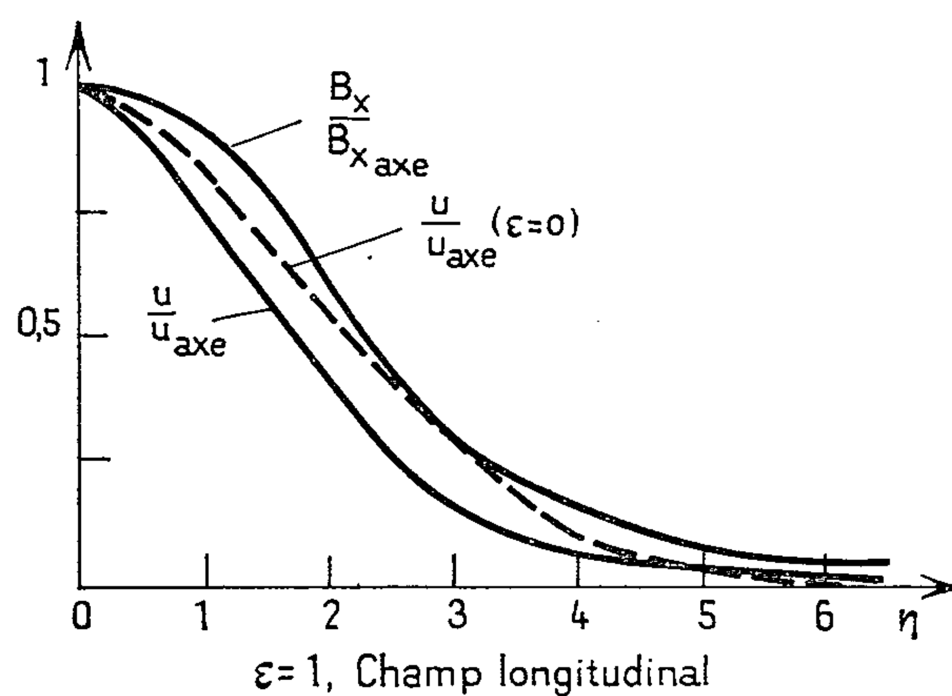


Fig. B.

Lorsqu'aucun champ magnétique n'est appliqué, ou bien en fluide non conducteur, cette relation fixe la valeur de m : $m = -1/3$. Ici, pour $\beta \neq 0$, cette même valeur ($m = -1/3$) satisfait encore la relation (7). Mais une autre possibilité apparaît : si les deux intégrales étaient égales, la valeur de m pourrait être quelconque.

Dans le cas d'un fluide parfaitement conducteur la solution de l'équation (6) est élémentaire : $G = KF$. L'équation (6) exige alors que $1 - \beta K^2 \neq 0$, c'est-à-dire que les deux intégrales ne soient pas égales, et cette seconde

possibilité est à rejeter. Pour assurer la continuité de la solution suivant les valeurs de ν/λ, on est tenté de la rejeter aussi dans le cas général. Des arguments physiques montrent d'ailleurs que cette possibilité, qui exige que l'écoulement soit super-alfvénique au centre et sub-alfvénique sur les bords du jet, est très improbable. Nous adoptons donc la valeur $m = -1/3$, mais nous n'avons pas mathématiquement prouvé que l'autre possibilité est à rejeter.

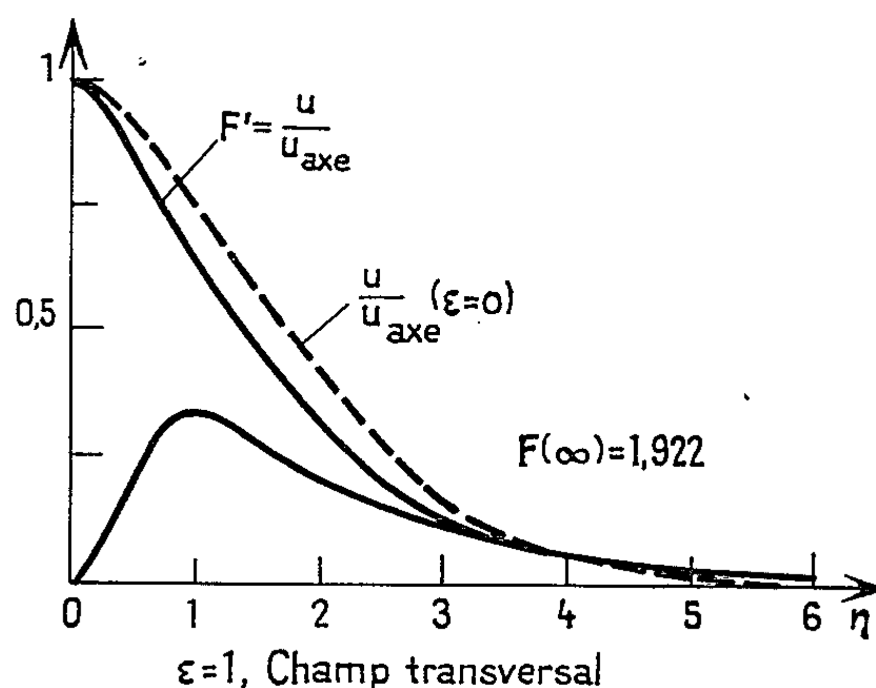


Fig. C.

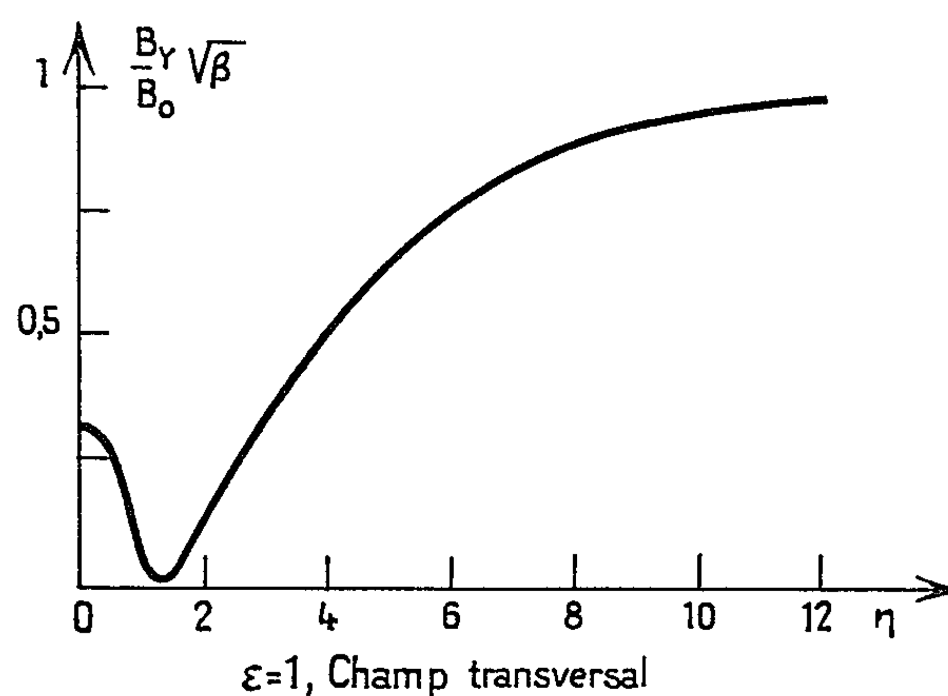


Fig. D.

En choisissant $\alpha = 3$, et en posant $\varepsilon = \nu/\lambda$, et $H = \beta^{1/2} G$, le système (5)-(6) s'écrit

$$\frac{dE'}{d\eta} + FF' = HH', \tag{8}$$

$$\frac{dH'}{d\eta} + \varepsilon FH' = \varepsilon HF'. \tag{9}$$

Pour une valeur quelconque de ε on pourrait envisager l'intégration numérique de ce système, en cherchant pour H (η) soit une fonction paire (cas du champ transversal), soit une fonction impaire (cas du champ longitudinal). Mais la valeur $\varepsilon = 1$ conduit à une simplification intéressante du calcul. Et elle est physiquement très intéressante aussi car elle corres-

pond au cas où les effets dissipatifs sont du même ordre, et sur le champ de vitesse, et sur le champ magnétique.

En introduisant les primitives de F et H, respectivement $\varphi(\eta)$ et $\psi(\eta)$, la solution s'écrit, pour $\varepsilon = 1$:

$$F' = A\,e^{-\varphi}\,\mathrm{ch}\,\psi, \tag{10}$$

$$H' = A\,e^{-\varphi}\,\mathrm{sh}\,\psi. \tag{11}$$

Ces relations (exactes) montrent que cet écoulement sera toujours superalfvénique ($F' > H'$, ou $u^2 > a_x^2$). Pour leur intégration nous avons employé la méthode de col qui a été appliquée à l'intégration des équations de la couche limite par Meksyn (3). Sous cette forme (10)-(11) elles se prêtent d'ailleurs fort bien à cette méthode.

Les résultats sont montrés sur les graphiques ci-contre :

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) R. Moreau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2294.
(2) R. Moreau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4849.
(3) D. Meksyn, *New Method in Laminar Boundary Layer Theory*, Pergamon Press, 1961.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

SERVOMÉCANISMES. — *Sur une classe de systèmes linéaires paramétriques.* Note (*) de M. **Albert Kirszenblat**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour résoudre le problème de la valeur finale optimale J. Peschon [1] introduit des systèmes linéaires paramétriques régis par des équations différentielles linéaires du type

$$(1)\quad \begin{aligned} &a_n(\tau - t)^n s^{(n)}(t) + a_{n-1}(\tau - t)^{n-1} s^{(n-1)}(t) + \ldots + s(t) \\ &= e(t) + b_1(\tau - t)\, e'(t) + \ldots + b_{n-1}(\tau - t)^{n-1} e^{(n-1)}(t) \end{aligned}$$

[$e(t)$, $s(t)$ entrée et sortie du système, a_i ($i = 0, 1, 2, \ldots, n$) et b_j ($j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$) constants positifs]. L'équation (1) est définie sur l'intervalle $0 \leqq t \leqq \tau$. Moyennant certaines conditions portant sur les a_i et b_j, les variables d'état $s^{(k)}(t)$ du système contrôlé atteignent en un temps fini τ des valeurs proportionnelles aux $e^{(k)}(t)$:

$$(2)\quad s^{(k)}(\tau) = C_k\, e^{(k)}(\tau) \qquad (k = 0, 1, \ldots, n-1).$$

Les coefficients C_k sont fonction uniquement des a_i et b_j.

En particulier, l'écart $\varepsilon = e - s$ est nul à l'instant $t = \tau$. Nous avons voulu réaliser un système qui renouvelle cette propriété remarquable périodiquement.

Dans ce but nous définissons une classe de systèmes linéaires paramétriques par l'équation différentielle linéaire :

$$(3)\quad a_n \theta^n(t)\, s^{(n)}(t) + a_{n-1} \theta^{n-1}(t)\, s^{(n-1)}(t) + \ldots + s(t) = e(t).$$

L'équation (3) est définie pour $t \geqq 0$.

$\theta(t)$ est une fonction périodique du temps, de période T, définie par les égalités suivantes :

$$\theta(t) = (2k+1)\frac{T}{2} - t \qquad \text{si} \quad kT \leqq t \leqq (2k+1)\frac{T}{2},$$

$$\theta(t) = t - (2k+1)\frac{T}{2} \qquad \text{si} \quad (2k+1)\frac{T}{2} \leqq t \leqq (k+1)\,T.$$

Les points $t_k = (2k+1)\,T/2$, k entier positif ou nul, où $\theta(t)$ s'annule sont des points singuliers de l'équation (3). Pour $n = 1$ l'équation (3) s'écrit

$$(4)\quad a_1 \theta(t)\, s'(t) + s(t) = e(t).$$

Cette équation s'intègre sans difficulté dans les intervalles successifs (0, T/2), [(T/2), (3 T/2)], ...

Dans l'intervalle (0, T/2) les solutions de l'équation homogène associée à (4) sont de la forme

$$(5)\quad \psi(t) = A\left(\frac{T}{2} - t\right)^{\frac{1}{a_1}}, \quad \text{A constant.}$$

tandis que dans l'intervalle (T/2, T) elles s'écrivent

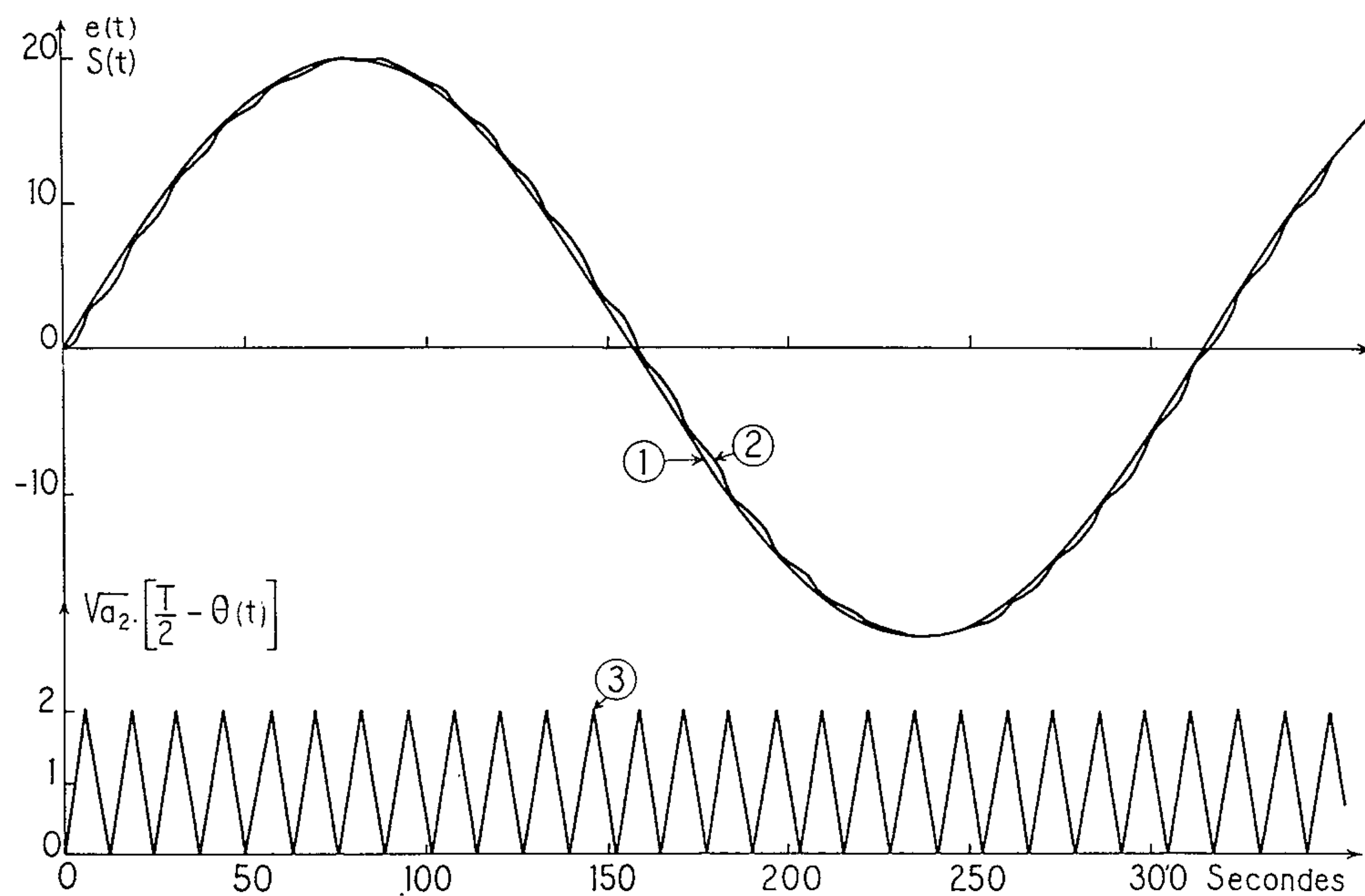
$$\varphi(t) = \mathrm{B}\left(t - \frac{\mathrm{T}}{2}\right)^{-\frac{1}{a_1}}, \quad \text{B constant.} \tag{6}$$

Étudions le comportement de $s(t)$ au voisinage du point singulier $t = \mathrm{T}/2$. Plaçons-nous d'abord dans l'intervalle (o, T/2). Nous supposons que la fonction $e(t)$ est développable en série de Taylor en tout point. En particulier :

$$e(t) = \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i \left(\frac{\mathrm{T}}{2} - t\right)^i = \alpha_0 + \alpha_1\left(\frac{\mathrm{T}}{2} - t\right) + \ldots + \alpha_i\left(\frac{\mathrm{T}}{2} - t\right)^i + \ldots, \tag{7}$$

avec

$$\alpha_i = (-1)^i\, i!\, e^{(i)}\left(\frac{\mathrm{T}}{2}\right).$$



$e(t)$, courbe 1; $s(t)$, courbe 2; $\sqrt{a_2}\,[(\mathrm{T}/2) - \theta(t)]$, courbe 3.

Nous cherchons une solution particulière de l'équation (4) de la forme :

$$s(t) = \sum_{i=0}^{\infty} \beta_i \left(\frac{\mathrm{T}}{2} - t\right)^i = \beta_0 + \beta_1\left(\frac{\mathrm{T}}{2} - t\right) + \ldots + \beta_i\left(\frac{\mathrm{T}}{2} - t\right)^i + \ldots. \tag{8}$$

En dérivant terme à terme la série (8) on obtient

$$s'(t) = -\sum_{i=0}^{\infty} i\beta_i \left(\frac{\mathrm{T}}{2} - t\right)^{i-1}. \tag{9}$$

En reportant les expressions (8) et (9) dans l'équation (4) on obtient par identification les relations :

$$\beta_i = \frac{\alpha_i}{1 - i a_1}. \tag{10}$$

Si $1/a_1$ n'est pas un entier, on trouve

$$s(t)=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{\alpha_i}{1-ia_1}\left(\frac{T}{2}-t\right)^i. \tag{11}$$

La convergence uniforme de la série entière (11) découle de celle de la série (6); les opérations effectuées sont donc justifiées. La solution complète de l'équation (4) s'écrit, au voisinage de $t = T/2$ avec $t \leqq T/2$:

$$s(t)=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{\alpha_i}{1-ia_1}\left(\frac{T}{2}-t\right)^i+A\left(\frac{T}{2}-t\right)^{\frac{1}{a_1}}. \tag{12}$$

Si a_1 est inférieur à un $s'(T/2)$ est fini et l'on en déduit que

$$s\left(\frac{T}{2}-\right)=e\left(\frac{T}{2}\right),\qquad s'\left(\frac{T}{2}-\right)=\frac{e'\left(\frac{T}{2}\right)}{1-a_1}. \tag{13}$$

Un calcul analogue effectué à droite du point $t = T/2$ donne en supposant la continuité de $s(t)$, c'est-à-dire

$$s\left(\frac{T}{2}+\right)=s\left(\frac{T}{2}-\right),$$

$$s'\left(\frac{T}{2}+\right)=\frac{e'\left(\frac{T}{2}\right)}{1+a_1}. \tag{14}$$

Ainsi les valeurs prises par la solution $s(t)$ et ses demi-dérivées à gauche et à droite au point $t = T/2$ ne dépendent que des valeurs de l'excitation $e(t)$ et de sa dérivée $e'(t)$ en ce point. Il est évident que cette propriété est conservée en tous les points singuliers de l'équation (4).

Dans le cas du système du second ordre ($n = 2$) on peut démontrer que $s''[(T/2)-]$ est fini si

$$3a_2 \leqq a_1 \leqq a_2 + 0{,}5 \tag{15}$$

et les relations (13) et (14) deviennent :

$$\left\{\begin{array}{ll} s\left(\frac{T}{2}\right)=e\left(\frac{T}{2}\right), & \\ s'\left(\frac{T}{2}-\right)=\dfrac{e'\left(\frac{T}{2}\right)}{1-a_1}; & s'\left(\frac{T}{2}+\right)=\dfrac{e'\left(\frac{T}{2}\right)}{1+a_1}, \\ s''\left(\frac{T}{2}-\right)=\dfrac{e''\left(\frac{T}{2}\right)}{1-2a_1+2a_2}; & s''\left(\frac{T}{2}+\right)=\dfrac{e''\left(\frac{T}{2}\right)}{1+2a_1+2a_2}. \end{array}\right. \tag{16}$$

Ces résultats peuvent être aisément généralisés au système d'ordre n représenté par l'équation (3). Au voisinage immédiat d'un point singulier t_k de cette équation on peut écrire les égalités suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} s^{(i)}(t_k-)=C_i\, e^{(i)}(t_k) \\ s^{(i)}(t_k+)=D_i\, e^{(i)}(t_k) \end{array}\right. \qquad (i=0,1,\ldots,n). \tag{17}$$

Les coefficients C_i et D_i dépendent uniquement des a_j. On a en particulier $C_0 = D_0 = 1$: l'écart $\varepsilon = e - s$ est périodiquement nul. Pour que ces relations soient vérifiées par un système physique d'ordre n, on peut montrer qu'il est nécessaire et suffisant que $s^{(n)}(t_k -)$ soit fini. Ceci impose des conditions restrictives sur les coefficients a_j telles que les inégalités (15) pour $n = 2$.

Les systèmes du premier et du second ordre ont été simulés sur une machine analogique. La réponse du système du second ordre, défini par $a_1 = 0{,}4$; $a_2 = 0{,}1$; $T/2 = 6{,}3$, à une excitation sinusoïdale est représentée sur la figure 1.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) J. Peschon, *A modified form of the Mellin transform and its application to the optimum final value control problem* (*Proceedings of the Symposium on Active Networks and Feedback Systems*, N. Y., 1960).

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude à haute résolution du profil de la raie* $\lambda = 4\,607{,}3$ Å *du strontium neutre en différents points du disque solaire et mesure des longueurs d'onde au spectrographe à jet atomique.* Note (*) de MM. **Jacques Blamont** et **François Roddier**, présentée par M. André Lallemand.

Nous avons déjà décrit notre spectrographe à jet atomique (1). Depuis, il a été amélioré et utilisé à l'Observatoire de Marseille pour étudier systématiquement l'évolution des profils du centre au bord du disque solaire. Nos résultats sont comparés, d'une part aux dissymétries observées dans les profils par E. C. Olson (2) et par L. A. Higgs (3), d'autre part aux mesures de longueurs d'onde effectuées par M. G. Adam [(4), (5)].

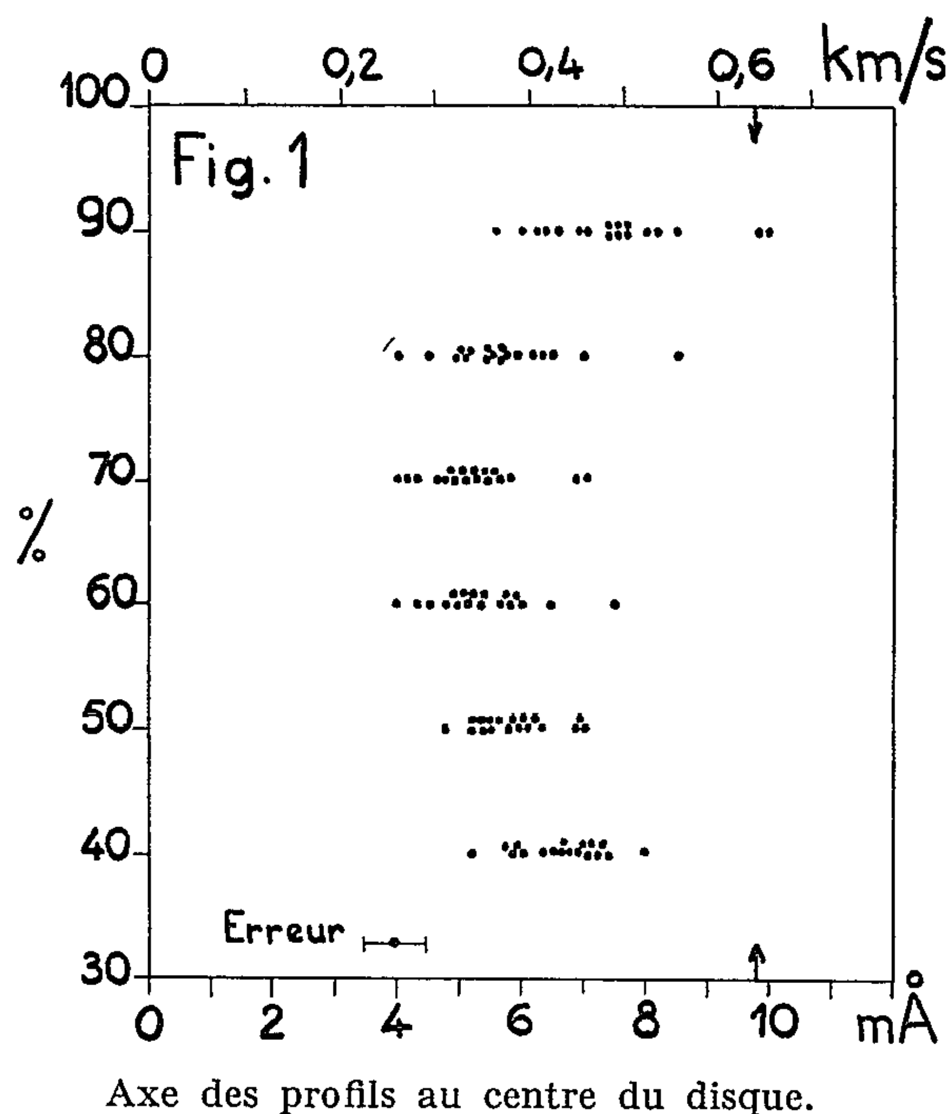
A partir de nombreux profils à haute résolution obtenus au centre du disque solaire, tant photographiquement que photoélectriquement, E. C. Olson (2) a montré que l'aspect moyen des raies solaires est dissymétrique. Indépendamment, Higgs (3) obtient des profils présentant une dissymétrie analogue en calculant le profil réel à partir de profils photographiques, la fonction d'appareil étant connue. Il obtient également ainsi des profils au voisinage du bord solaire. Il en conclut que l'interprétation des mesures de longueur d'onde effectuées par M. G. Adam [(4), (5)] à l'aide d'un interféromètre de Perot et Fabry, doit nécessairement tenir compte de l'aspect des profils. En effet, les mesures de M. G. Adam portent sur une longueur d'onde « moyenne » de la raie. Malheureusement, d'une part cette moyenne est difficile à évaluer, d'autre part elle varie dans le temps et d'un point à un autre du disque solaire d'environ ± 1 à $\pm 1{,}5$ mÅ. L'étalonnage en longueur d'onde des profils obtenus par Higgs ne peut donc se faire qu'au prix d'une double moyenne.

Grâce au spectrographe à jet atomique, nous obtenons des profils avec une résolution telle (1 à 2 mÅ) qu'aucune correction de profil instrumental n'est nécessaire, et, pour chaque profil, la longueur d'onde, après correction des mouvements relatifs de la Terre et du Soleil, est connue à mieux que $\pm 0{,}5$ mÅ près, sans étalonnage préalable. La portion de Soleil observée varie de 30 à 40″. Le temps nécessaire pour obtenir un profil est de 20 mn.

Les fluctuations de longueurs d'onde observées d'un profil à l'autre sont de l'ordre de ± 1 à $\pm 1{,}5$ mÅ, donc semblables à celles observées par M. G. Adam et nettement supérieures aux erreurs de mesure (*fig.* 1).

Au *centre du disque*, l'axe du profil (milieu des cordes horizontales) est pratiquement toujours bombé vers le violet. Nous avons porté sur la figure 1 les longueurs d'onde mesurées sur l'axe de chaque profil pour différentes valeurs de l'intensité résiduelle. Il en ressort un aspect moyen de cet axe très semblable aux aspects observés par E. C. Olson (2) et L. A. Higgs (3), mais cette fois, les longueurs d'ondes sont parfaitement

connues par rapport à celle de la raie non perturbée observée sur Terre (zéro de la figure 1). Le déplacement (positif) a lieu vers le rouge. Il est partout inférieur à celui prévu par Einstein (flèche). L'écart moyen de 2 mÅ entre la longueur d'onde minimale et celle du fond de la raie correspond aux plus faibles écarts observés par les deux auteurs cités. Olson a montré que cette dissymétrie s'interprétait parfaitement au moyen d'une théorie à deux courants telle que celle de E. H. Schröter ([6]). Cette théorie superpose à l'effet Einstein un effet Doppler vers le violet dû à des courants verticaux. Nous ne possédons pas encore suffisamment de profils pour étudier en détail comment varie cette dissymétrie du centre au bord du disque.

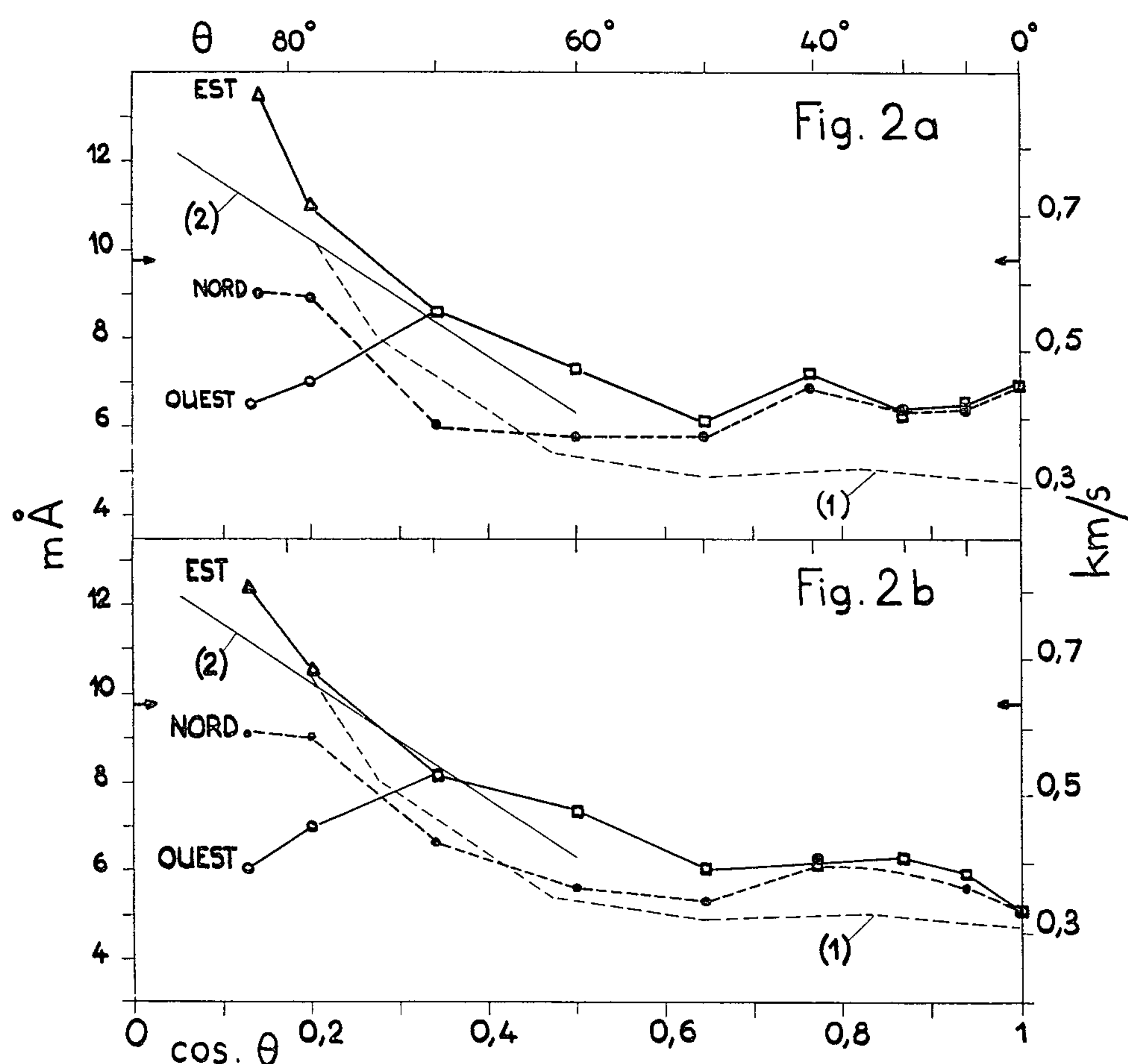


Axe des profils au centre du disque.

En vue de comparer nos résultats à ceux de M. G. Adam, nous avons d'abord mesuré sur l'ensemble de nos profils la longueur d'onde au *fond de la raie* et porté (*fig.* 2 *a*) la valeur moyenne en fonction de cos θ (θ, angle de la direction visée avec la normale à la surface du Soleil). Nous avons également porté sur cette figure les résultats publiés par M. G. Adam en 1948 ([4]) et en 1959 ([5]). Nous voyons que les valeurs trouvées sont plus proches de la valeur relativiste que celles de M. G. Adam pour cos $\theta > 0,7$. Pour interpréter ces différences, nous avons supposé que la résolution de son appareil était 50 mÅ. Nous avons alors mesuré sur nos profils la longueur d'onde correspondant à l'intensité résiduelle pour laquelle la largeur de la raie est de 50 mÅ, obtenant ainsi un équivalent de ses mesures. Portant alors, au lieu de la vraie valeur au fond de la raie (*fig.* 2 *a*) ces nouvelles valeurs (*fig.* 2 *b*) en fonction de cos θ

nous obtenons un meilleur accord entre les mesures de M. G. Adam et les nôtres. Ceci démontre que la forme de l'axe affecte les mesures de M. G. Adam par suite de sa résolution insuffisante, comme l'avait prévu Schröter (6).

Les mesures à l'Est et à l'Ouest ont été corrigées de l'effet Doppler de rotation du Soleil calculé à partir d'une moyenne effectuée sur nos profils. La vitesse de rotation équatoriale synodique ainsi trouvée



Variation centre-bord de la longueur d'onde :
(*a*) au fond de la raie; (*b*) au niveau où la largeur est de 50 mÅ.
(1) Mesures de M. G. Adam (1948).
(2) Mesures de M. G. Adam bord Est (1959).

est de 1,98 ± 0,04 km/s, soit 14°,2 ± 0°,3 par jour. Cette valeur, entièrement compatible avec les mesures spectroscopiques faites jusqu'ici (comprises entre 13°,4 et 14°,8) est très proche de la valeur déduite de l'observation des taches, facules et protubérances (moyenne : 14°,38) (7).

Nous n'avons pas tenu compte des profils obtenus pour cos $\theta \leq 0,2$ qui donnent une valeur systématiquement plus faible et certainement entachée d'erreur. En effet, dans ce cas les mesures à l'Est et à l'Ouest s'écartent sensiblement. Le même effet a été observé par M. G. Adam (5).

. . . .

A l'Est, les valeurs trouvées dépassent comme celles de M. G. Adam la valeur relativiste.

A l'Ouest, au contraire, la longueur d'onde décroît. La moyenne des mesures à l'Est et à l'Ouest redonne les valeurs trouvées au Nord. Contrairement à M. G. Adam, nous pensons que ce phénomène est réel, mais l'interprétation reste à trouver.

On remarque enfin, sur la figure 2, que les longueurs d'onde mesurées au Nord semblent systématiquement plus faibles que celles mesurées sur l'équateur pour $\theta = 60^\circ$ et 70°. Cela peut s'interpréter par l'existence de courants dirigés vers l'équateur et situés à des latitudes comprises entre 40° et 80°. Un plus grand nombre de mesures est nécessaire pour déterminer statistiquement la vitesse de ces courants qui serait de l'ordre de 100 m/s. Ce résultat est à comparer aux mesures de Plaskett ([8]).

En conclusion, à condition de prendre pour $\cos\theta \leqq 0{,}2$ la moyenne des mesures à l'Est et à l'Ouest, on voit (*fig.* 2) que les longueurs d'onde tendent vers la valeur prévue par la relativité lorsqu'on approche le bord du Soleil. Ceci est en faveur de l'hypothèse d'effet Doppler de courants verticaux se superposant à l'effet Einstein [Schröter ([6])]. L'écart à l'Est et à l'Ouest s'interprète peut-être à l'aide de courants horizontaux liés à un effet de rugosité.

L'aspect différent des figures 2 *a* et 2 *b* montre qu'une interprétation complète doit nécessairement tenir compte de la dissymétrie des profils en différents points du disque solaire.

(*) Séance du 16 décembre 1963.
(*) Séance du 6 janvier 1964.

([1]) J. E. BLAMONT et F. RODDIER, *Phys. Rev. Lett.*, 7, nº 12, 1961, p. 437.
([2]) E. C. OLSON, *Ap. J.*, 136, 1962, p. 946.
([3]) L. A. HIGGS, *M.N.R.A.S.*, 124, 1962, p. 51.
([4]) M. G. ADAM, *M.N.R.A.S.*, 108, 1948, p. 446.
([5]) M. G. ADAM, *M.N.R.A.S.*, 119, 1959, p. 460.
([6]) E. H. SCHRÖTER, *Z. Ap.*, 41, 1956, p. 141.
([7]) C. DE JAGER, *Hand. Phys.*, 52, 1959, p. 338.
([8]) H. H. PLASKETT, *M.N.R.A.S.*, 119, 1959, p. 197.

(*Service d'Aéronomie du C. N. R. S., Verrières-le-Buisson, Seine-et-Oise.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Étude d'une raie solaire perturbée par des ondes acoustiques planes; exposé d'une méthode.* Note (*) de M. **Pierre Mein**, présentée par M. André Lallemand.

On calcule les déformations du profil d'une raie solaire, au centre du disque et au cours du temps, dans le cas où la photosphère est traversée par une onde progressive; on cherche à relier ces déformations à la vitesse verticale en un point donné du Soleil. La méthode est appliquée à la raie 8 514 Å du fer neutre.

1. *Définition de la grandeur étudiée.* — Nous caractérisons les déformations de profil d'une raie de la façon suivante (*voir* figure ci-après) : soient A et B deux points du profil non perturbé, d'égale intensité et distants de $2\Delta\lambda$; A′ et B′ les points correspondants du profil à l'instant t (égale intensité, même distance $2\Delta\lambda$); nous considérons pour chaque $\Delta\lambda$ le déplacement Doppler entre AB et A′B′. Nous le notons $d_{\Delta\lambda}(t)$ et l'exprimons en km.s^{-1}.

2. *Modèle cinématique.* — Nous supposons que la photosphère solaire est le siège d'un champ de vitesses verticales, ne dépendant que de l'altitude z, et représentable au cours du temps par l'expression

$$v(z,\, t) = a\, e^{\frac{z}{2\mathrm{H}} + i\left(\omega t - 2\pi\frac{z}{\mathrm{L}}\right)}, \tag{1}$$

dans laquelle a est un coefficient arbitraire, ω la pulsation, L la longueur d'onde et H l'échelle de hauteur supposée constante.

3. *Énoncé du problème.* — Partant de profils calculés au centre du disque, nous nous proposons de voir s'il existe un domaine d'amplitudes a suffisamment étendu, dans lequel $d_{\Delta\lambda}(t)$ puisse se mettre sous la forme

$$d_{\Delta\lambda}(t) \simeq g(\mathrm{L},\, \Delta\lambda)\, a\, e^{i\left[\omega t - 2\pi\frac{h(\mathrm{L},\, \Delta\lambda)}{\mathrm{L}}\right]}. \tag{2}$$

En d'autres termes, appelons « signal » la vitesse à l'altitude origine

$$v(0,\, t) = a\, e^{i\omega t}$$

et « réponse » le décalage observable $d_{\Delta\lambda}(t)$; nous cherchons à passer de l'un à l'autre par un *filtrage linéaire* de gain

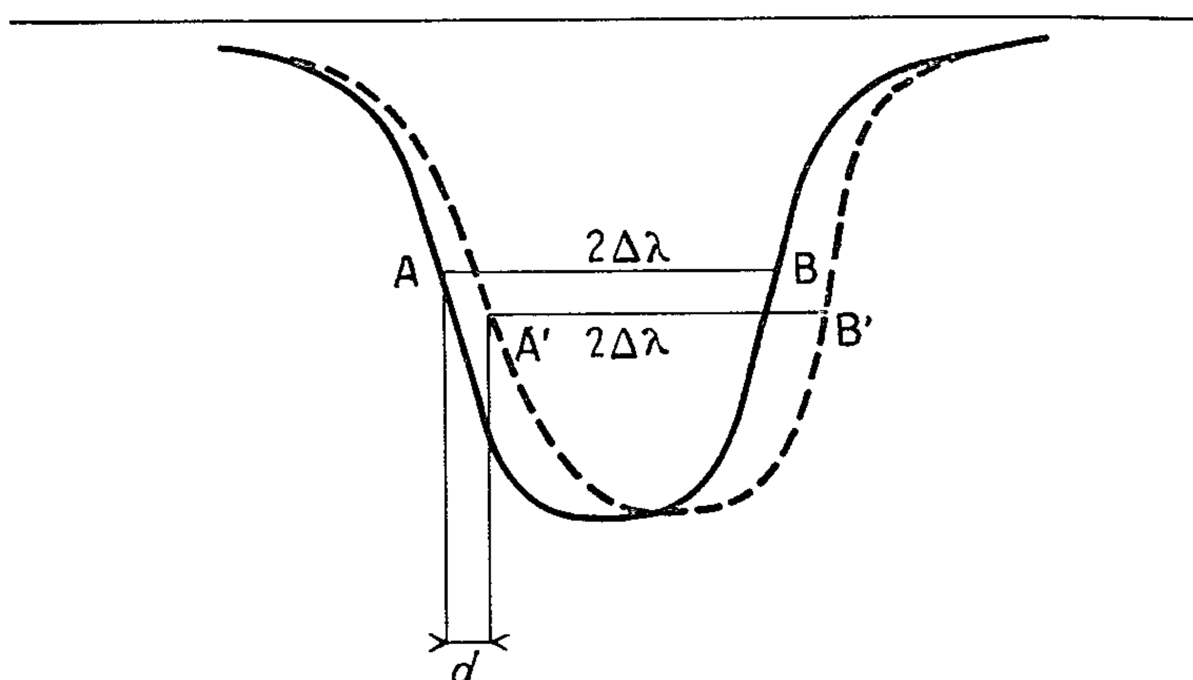
$$g(\mathrm{L},\, \Delta\lambda)\, e^{-2\pi i\frac{h(\mathrm{L},\, \Delta\lambda)}{\mathrm{L}}}, \tag{3}$$

expression dans laquelle L dépend de ω par la loi de dispersion des ondes. $h(\mathrm{L}, \Delta\lambda)$ serait une « profondeur de formation de la phase », et $g(\mathrm{L},\Delta\lambda)$ le rapport du décalage quadratique moyen observable (exprimé en km.s^{-1}), à la vitesse quadratique moyenne à l'altitude $z = 0$.

Nous étudions simultanément les accroissements de largeur équivalente $\Delta\mathrm{W}(t)$ dans le but de nous rattacher à la microturbulence vers les courtes longueurs d'onde.

4. *Données et approximations du calcul.* — Nous n'avons pas tenu compte dans ce calcul des variations de température et de pression qui accompagnent l'onde. L'échelle de hauteur variant peu dans la zone de formation de la raie, nous l'avons supposée constante et égale à 100 km pour le modèle cinématique.

Nous avons adopté le modèle photosphérique de Cayrel et Jugaku (1) avec une vitesse microturbulente constante de 1,3 km.s^{-1}. Le programme de calcul numérique, dû à Cayrel et utilisé sur le calculateur I. B. M. 650 de l'Observatoire de Meudon, fournit 11 points du profil de la raie à partir d'un modèle solaire à 24 niveaux, chacun de ces niveaux pouvant être affecté d'une vitesse arbitraire; les valeurs de $d_{\Delta\lambda}(t)$ ont été obtenues par itération.



Nous avons choisi une raie du fer neutre déjà étudiée par Evans et Michard (2) ($\lambda = 8\,514$ Å; $\chi_{exc} = 2{,}19$ V; W = 108 mÅ). Nous avons supposé l'équilibre thermodynamique local et adopté un amortissement par chocs de $2{,}5.10^{-8}$ s^{-1} par atome d'hydrogène par centimètre cube. (Ce coefficient a peu d'influence sur les résultats.)

La largeur équivalente observée, et la force d'oscillateur publiée par Corliss et Bozman (3) nous ont conduit à l'abondance du fer, log A = 6,53 en accord avec le résultat de Goldberg et coll. (4).

Enfin l'altitude origine a été fixée vers $\tau_{5000} = 0{,}03$.

5. *Premiers résultats.* — Les courbes $d_{\Delta\lambda}(t)$ diffèrent notablement d'une sinusoïde lorsque a est trop grand ou $\Delta\lambda$ trop petit. Pour limiter l'importance des calculs, nous nous sommes borné aux valeurs $\omega t = n\pi/4$ (n entier) et nous avons évalué les écarts en déterminant séparément $g^2(\mathrm{L}, \Delta\lambda)$ et $h(\mathrm{L}, \Delta\lambda)$ à partir des valeurs paires et des valeurs impaires de n.

Nous avons adopté la moyenne des résultats obtenus, et noté respectivement les demi-différences $\varepsilon(g^2)$ et $\varepsilon(h)$.

Pour $a = 1$ km.s^{-1}, les écarts sont importants : la représentation (2) s'avère impropre.

Par contre, pour $a \leqq 0,5\ \text{km.s}^{-1}$, et tant que $\Delta\lambda \geqq 55$ mÅ, les écarts vérifient presque toujours $\varepsilon(g^2) < 0,02$ et $\varepsilon(h) < 5$ km; en outre les valeurs obtenues pour g^2 et h dépendent peu de a : *la validité de la représentation* (2) *est assurée avec une bonne approximation.* Nous nous proposons de préciser ultérieurement ces résultats en essayant de les relier aux données de l'observation.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) R. Cayrel et J. Jugaku, à paraître dans *Ann. d'Astr.*, 1963.

(2) J. Evans et R. Michard, *Ap. J.*, 135, 1962, p. 812.

(3) C. Corliss et W. Bozman, *Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements*, 1962.

(4) L. Goldberg, Müller et Aller, *Ap. J.*, Suppl. 5, p. 1, 1960.

(*Institut d'Astrophysique*, 98 *bis, boulevard Arago, Paris*, 14e.)

ASTROPHYSIQUE. — *Nouvelles variables observées en infrarouge dans la région centrale de la Voie lactée et distance probable du centre galactique.* Note (*) de M. **Agop Terzan**, transmise par M. Jean Dufay.

Une centaine de nouvelles étoiles variables ont été décelées sur des clichés pris en rouge et dans le proche infrarouge, au télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence, autour de l'amas globulaire O. H. P. nº 1 et de l'étoile 45 *Ophiuchi*. Vingt-quatre d'entre elles et 5 des 67 variables précédemment découvertes dans la même région, semblent montrer les caractéristiques des Céphéides de Population II. La relation période-luminosité conduit alors à une distance moyenne de l'ordre de 11,0 kpc.

1. Pendant les mois de juin et juillet 1963, époque la moins défavorable à l'observation de la région centrale de la Galaxie à la latitude de l'Observatoire de Haute Provence, j'ai poursuivi au télescope de 193 cm de diamètre, l'étude photographique des aires voisines de l'étoile 45 *Ophiuchi* et de l'amas globulaire O. H. P. nº 1. Autour de la nouvelle Lune de juin la persistance du beau temps m'a permis d'obtenir un grand nombre de clichés. Chacun des deux champs a été photographié au moins deux fois par nuit, en rouge et en infrarouge, immédiatement avant et après son passage au méridien. Les conditions atmosphériques, plus mauvaises le mois suivant, ne m'ont permis d'effectuer qu'un nombre de poses plus restreint. Les combinaisons de plaques et de filtres et les longueurs d'onde efficaces correspondantes ont été indiquées précédemment [(1), (2)].

La durée des poses est uniformément de 20 mn et dans les meilleures conditions atmosphériques les magnitudes photographiques limites sont, en bleu $m_{pg} = 19,5$, dans le proche infrarouge $m_{Ir} = 15,3$, d'après l'étalonnage rapporté à la *Selected area* nº 57 et à l'amas NGC 6522 étudié par Baade. Dans les conditions moyennes on peut adopter la limite $m_{pg} = 19,2$.

2. La comparaison de tous ces clichés entre eux et à ceux pris dans les mêmes conditions par J. Dufay en 1960, par très bonne transparence atmosphérique mais avec des images agitées, a été faite au moyen du blink microscope de l'Observatoire de Nice. Elle m'a conduit à trouver, sur les clichés infrarouges une centaine de nouvelles étoiles variables dont 16 seulement ont aussi été détectées en rouge. En raison de la forte absorption interstellaire, aucune n'est visible sur les clichés pris en bleu. Les cartes correspondantes seront publiées dans un autre recueil.

Comme 67 variables ont déjà été signalées dans une Note précédente (1), le nombre total des variables observées sur les clichés infrarouges dans les deux aires étudiées est environ 170, soit 136 par degré carré. Parmi ces étoiles 29 montrent des variations d'éclat importantes dans un intervalle de 20 à 28 jours (5 de la première série, 24 de la seconde) et ont par suite des périodes relativement courtes. Les autres, au nombre d'environ 140,

soit 113 par degré carré, doivent être en majorité des variables rouges à longue période ou irrégulières.

Autour de l'amas globulaire NGC 6522, situé dans une aire beaucoup moins absorbée de la condensation galactique centrale, W. Baade avait dénombré, en lumière bleue, environ 400 variables par degré carré, dont 20 à 30 % d'étoiles rouges irrégulières, semi-régulières ou à longue période, soit 80 à 120 par degré carré. La densité superficielle de ces étoiles paraît donc tout à fait du même ordre de grandeur d'une part dans le brillant nuage galactique A (autour de NGC 6522) d'autre part dans les deux aires proches l'une de l'autre du nuage stellaire infrarouge B (45 *Ophiuchi* et O. H. P. nº 1).

Dans le nuage, A, Baade a trouvé 60 à 70 % d'étoiles à très courtes périodes du type *RR Lyræ,* soit 240 à 280 par degré carré. Ces étoiles déjà bien moins lumineuses que les variables rouges échappent probablement toutes à mes observations dans le nuage B, où l'absorption interstellaire est beaucoup plus forte. Rappelons que dans les bras externes de la Galaxie on trouve au plus 10 à 12 variables par degré carré, dont la moitié sont des variables à éclipse.

L'appartenance du nuage B *à la condensation centrale se trouve donc entièrement confirmée.*

3. L'étude préliminaire des courbes de lumière infrarouges de ces variables rapides montre que la plupart d'entre elles doivent avoir des périodes de 5 à 20 jours environ avec des amplitudes de l'ordre de 0,5 à 0,7 m_{ir}. Ce sont sans doute en majorité des Céphéides de Population II car les recherches statistiques de P. Th. Oosterhoff (3) ont montré que, dans les constellations entourant le centre galactique (aire $\simeq$ 5 000 degrés carrés) 70 % des 120 Céphéides cataloguées appartenaient à cette population.

La relation période-luminosité devrait, en principe, permettre d'évaluer la magnitude absolue correspondant par exemple à la période moyenne $\overline{P} = 10$ jours. Mais pour les Céphéides de Population II, la courbe est assez mal déterminée et il est même possible d'après P. W. Hodge et F.W.Wright (4) qu'elle diffère d'un amas à l'autre. D'après ces auteurs on peut cependant prendre comme valeur moyenne pour $\log P = 1{,}0$, $\overline{M}_{pg} = -1{,}5$, en accord avec la courbe de P. P. Parenago (5).

Cette valeur concerne la magnitude absolue *photographique* moyenne (entre le maximum et le minimum). Mais en lumière bleue, ces étoiles échappent à mes observations. On sait seulement qu'elles sont en général plus faibles que la magnitude limite $m_{pg} = 19{,}2$.

La limite inférieure de la distance moyenne $\bar{r}$ de ces variables peut être évaluée en parsecs, par la relation

$$\log \bar{r} = 0{,}2\,(\overline{m}_{pg} - \overline{M}_{pg} + 5 - \overline{A}_{pg}),$$

en prenant comme magnitude apparente $\overline{m}_{pg} \geqq 19,2$ et comme absorption $\overline{A}_{pg} = 5,5$ mag, valeur qui résulte de la discussion de J. Dufay (6). On trouve ainsi

$$\bar{r} \geqq 11,0 \text{ kpc}.$$

La différence avec la distance $r = 8,3$ kpc trouvée par J. Dufay (6) à partir de l'amas O. H. P. nº 1 peut s'expliquer si l'absorption 5,5 mag, valable en moyenne pour l'ensemble du nuage B, est trop forte pour la région de l'amas.

Par des méthodes variées, plusieurs auteurs ont trouvé récemment [(7) *à* (10)], pour la distance du Soleil au centre galactique, des nombres compris entre 10 et 12 kpc.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) A. TERZAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1080.
(2) A. TERZAN, *Notes et Informations*, fasc. XIV, 1963, p. 37.
(3) *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 13, 1956, p. 67.
(4) *Astrophys. J.*, 138, 1963, p. 372.
(5) *Hand. Physik*, 51, 1958, p. 378.
(6) *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 457.
(7) G. E. KRON et N. U. MAYALL, *Astron. J.*, 65, 1960, p. 617.
(8) J. C. BRANDT, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 73, 1961, p. 324.
(9) H. ARP, *Astrophys. J.*, 135, 1962, p. 973.
(10) M. J. S. BELTON et J. BRANDT, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 75, 1963, p. 514.

(*Observatoires de Haute-Provence, de Lyon et de Nice.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la condensation centrale de la Galaxie.* Note (*) de M. **Charles Cailliatte**, transmise par M. Jean Dufay.

Les mesures de clichés photographiques et infrarouges, pris aux télescopes de 81 et de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence au voisinage de l'amas globulaire O. H. P. 1, ont mis en évidence 12 variables visibles en infrarouge seul dans une aire de 0,12 degré carré, dont 9 ont été reconnues appartenir au type *Mira Ceti* d'après leurs périodes et leurs amplitudes de variation d'éclat. Elles montrent une nette concentration dans la condensation centrale de la Galaxie et leur module moyen vrai serait : m — M — absorption = 14,8 mag, soit une distance de R = 9,1 kpc, corroborée par l'existence de géantes rouges de population II, dont une en particulier dans l'amas O. H. P. 1.

Les recherches entreprises depuis 1955 sur la condensation centrale de la Galaxie ont surtout porté sur le nuage stellaire B, qui commence à être visible dans le rouge (0,65 μ) et devient très apparent dans le proche infrarouge (0,83 μ). Dufay y a découvert en 1954 l'amas globulaire O. H. P.1 qui doit être, d'après sa discussion [1], voisin du centre galactique, dont la distance au Soleil, de 8 à 9 kpc d'après Baade [2], n'est pas encore connue avec précision.

Le nuage B a subi une absorption bien plus importante que le nuage A, qui contient l'amas globulaire NGC 6522 étudié par Baade; Dufay a trouvé une différence *moyenne* des absorptions photographiques (pg) totales devant les nuages de $b - a = 2{,}9$ m. L'amoncellement des étoiles infrarouges (ir) dans la région crée des chevauchements d'images; toutefois, il est avantageux d'utiliser cette bande spectrale, car la courbe d'absorption de Whitford [3], dont dépend entièrement l'évaluation du module de distance, montre qu'aux longueurs d'onde pg (0,445 μ) et ir (0,830 μ), l'absorption totale infrarouge est les 4/10 de l'absorption totale photographique, réduisant ainsi notablement l'incertitude sur l'absorption interstellaire.

La grande distance zénithale à laquelle culmine le nuage B sous nos latitudes et l'intensité du fond infrarouge ont fait adopter la détermination des séquences d'étalonnage pg et ir par la méthode de Fabry. Les clichés ont tous été mesurés avec le microphotomètre à iris variable de l'Observatoire de Lyon; les clichés au foyer par la méthode de Schilt. Les régions de référence ont été la S. A. 57 en ir (Kron) et *Coma Berenices* en pg (Trumpler); les séquences obtenues ont été prolongées au moyen de clichés au foyer du télescope de 81 cm portant plusieurs poses échelonnées de la région à étudier. Toutes les régions ont été observées à la même distance zénithale.

Les magnitudes limites obtenues avec les temps de pose, émulsions et filtres utilisés selon le cas, sont, en photographique, de 19 avec le 81 cm à 19,3 avec le 193 cm, et de 15,2 environ en infrarouge.

Quelque 8 000 mesures ont été effectuées sur une dizaine de clichés dus à J. Dufay; elles ont porté sur une région de 0,12 degré carré comprenant

l'amas O. H. P. 1. Les identifications ont donné les magnitudes à la fois pg et ir d'un millier d'étoiles.

Le report graphique de m_{pg}/m_{ir} montre que la différence $P - I = m_{pg} - m_{ir}$ minimale croît avec la magnitude, la limite approximative étant représentée par la droite : $m_{ir} - 12{,}0 = 0{,}533\ (m_{pg} - 12{,}0)$.

La limite inférieure, $m_{pg} - m_{ir} = -0{,}5$ mag correspond, d'après les étalonnages, en particulier d'après l'amas galactique voisin H 15, à l'indice ir non rougi des étoiles de type moyen Ao.

Les étoiles qui bordent cette limite sont naturellement un mélange d'étoiles des bras (celui du Soleil et les bras intérieurs) de la Galaxie; on doit y trouver les étoiles bleues B et A et des naines plus avancées et plus proches que les premières. Il doit probablement en être encore de même pour les étoiles les plus bleues et les plus faibles du graphique, restant seulement visibles dans le domaine photographique. On a calculé que, parmi ces étoiles, les plus bleues devaient être des B et des A du bras intérieur situé à 3 kpc, de magnitude apparente photographique moyenne

$$m_{pg} = 18{,}5, \quad \text{avec} \quad M_{pg} = +0{,}5; \quad C_l = -0{,}5;$$

ce qui permet d'évaluer l'absorption différentielle (pg — ir) à 3,5 mag et l'absorption photographique totale à cette distance à 5,8 mag, ainsi qu'on a pu le contrôler avec les géantes bleues de Hiltner ([4]) situées à la même distance.

La discussion des mesures montre qu'au-delà de 3 kpc, on ne voit plus photographiquement que des géantes jaunes et rouges, la plupart probablement de population II. Il n'y aurait plus ensuite de nuées absorbantes décelables, comme semble le prouver la limite supérieure de la différence P — I qui atteint un maximum de 7,1 mag en moyenne sur plus de deux magnitudes photographiques, de 17,2 à 19,3. Dans ce domaine du graphique, compris entre P — I = 6,0 (avec m_{pg} de 16,6 à 18,0 environ), et P — I = 7,1 mag, la variation de magnitude, en pg ou ir, pour des étoiles de même type, paraît ne plus dépendre que de la distance, qui exclurait une absorption interstellaire mesurable dans cette partie de l'espace. Comme les premières étoiles de ce genre apparaissent vers 3 kpc, on peut, sans erreur considérable, adopter pour valeur de l'absorption interstellaire infrarouge celle qui se déduit des mesures, savoir $A_{ir} = 2{,}3$ mag correspondant à $A_{pg} = 5{,}8$ mag.

Les étoiles de P — I = 7,1, les plus brillantes en infrarouge, suggèrent naturellement des géantes de population II, les plus brillantes des amas globulaires, de magnitude absolue

$$M_{pg} = -1{,}3; \quad M_{ir} = -4{,}9.$$

On a reconnu huit d'entre elles dans la région étudiée, dont une dans l'amas O. H. P. 1. En outre, on a trouvé dans la même région 12 variables à longue période très rouges, visibles en infrarouge seul, dont la différence P — I atteint donc 7,5 mag; elles sont ainsi plus rouges que nos géantes

et en moyenne moins lumineuses dans le bleu, ce qui justifie l'appartenance à la population II des géantes précédentes, car les géantes M de population I ont des M_{pg} un peu plus faibles que les variables à longue période, comme l'a montré Nassau [5].

Les mesures [6] effectuées sur sept clichés infrarouges, séparés par des intervalles de temps très inégaux, allant de 1 à 1826 jours, ont conduit aux principales caractéristiques de neuf de ces variables :

Nos	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
M_i max	12,1	13,4	12,7	13,2	13,3	12,1	12,4	12,0	11,8
Amp_{ir}	2,5	1,7	1,8	1,2	1,7	1,8	2,4	1,4	2,0
Pér. app. (jours)	179	140	98	115	206	180	156	110	165
Sp	M3	M2	M2	M2	M3	M3	M2,5	M2	M3
M_v	−2,7	−1,8	−1,6	−1,6	−2,2	−2,7	−2,3	−1,6	−2,7
V − I	2,5	2,3	2,3	2,3	2,5	2,5	2,4	2,3	2,5
C_i	4,0	3,7	3,7	3,7	4,0	4,0	3,9	3,7	4,0
M_{ir}	−5,2	−4,1	−3,9	−3,9	−4,7	−5,2	−4,7	−3,9	−5,2
P − I brut	7,5	7,2	7,2	7,2	7,5	7,5	7,4	7,2	7,5
Mod. vrai	15,0	15,2	14,3	14,8	15,7	15,0	14,8	13,6	14,7

Les périodes ont été calculées par approximations; ce sont les plus courtes possibles pour représenter au mieux les observations, la variation d'éclat observée en un mois n'atteignant pas la moitié de l'amplitude.

On a constaté : 1° que les variables ont une amplitude infrarouge $\geqq 1,2$ mag, d'où une amplitude visuelle certainement $\geqq 2,5$ mag; 2°, que les périodes approchées ne peuvent être inférieures à une centaine de jours. On doit conclure que ces variables sont du type *Mira Ceti*, selon la classification de Cameron et Nassau [7].

Un travail récent d'Oswalds et Risley [1] sur les magnitudes absolues et les spectres moyens des *Mira* en fonction de leurs périodes a permis de déduire de nos mesures les sept dernières lignes du tableau ci-dessus, qui ont surtout une valeur indicative.

Les indices intrinsèques $M_v - M_{ir} = V - I$ et $C_i = M_{pg} - M_{ir}$ sont évalués d'après les tableaux statistiques de Kron et d'Eggen [(9), (10)] relatifs aux géantes M. Les P − I bruts sont les C_i majorés de l'absorption différentielle de 3,5 mag.

On voit qu'aucune de ces variables n'est observable photographiquement avec les magnitudes limites citées plus haut.

Il semble que sept des neuf étoiles *Mira* se trouvent dans la condensation centrale de la Galaxie, et l'on a en moyenne :

$$m_{ir}\text{app.} = 12,6, \quad M_{ir} = -4,5, \quad \text{Abs. totale ir} = 2,3 \text{ mag},$$
$$\text{Module vrai} = m_{ir} - M_{ir} - \text{Abs.}_{ir} = 14,8 \text{ mag}, \quad \text{d'où} \quad R = 9,1 \text{ kpc}.$$

Le module trouvé, de 0,2 mag supérieur à celui de Baade, est de 0,5 mag environ inférieur à celui qu'on pourrait déduire de la discussion de Weaver et Whitford [11] et serait en meilleur accord avec ce dernier si l'on utilisait l'ancienne courbe d'absorption de Stebbins et Whitford.

Le décompte des étoiles visibles en infrarouge seul fournit un maximum net de distribution des étoiles de fond pour $m_{\text{Ir}} = 14,4$. Le même maximum est situé pour l'amas O. H. P. 1 à $m_{\text{Ir}} = 14,2$; son module vrai, d'après la géante M II, de magnitudes apparentes : $m_{\text{pg}} = 19,35$; $m_{\text{Ir}} = 12,23$; avec $M_{\text{Ir}} = -4,9$ et une absorption totale infrarouge de 2,3 mag est aussi de 14,8 mag. Les étoiles de fond auraient alors des M_{Ir} de $-2,7$ à $-2,9$; ces deux catégories semblent assez voisines; elles seraient vraisemblablement, pour l'amas, des géantes G — K de population II, et pour le fond, selon Morgan [12], des géantes K avancé, et de M_{pg} voisine de o.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) J. Dufay, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 451.

(2) W. Baade, *Publications of the Observatory of the University of Michigan*, 10, 1951, n° 7.

(3) Whitford, *Astron. J.*, 63, 1958, p. 201.

(4) W. A. Hiltner, *Astrophys. J.*, 120, 1954, p. 41.

(5) Nassau, Specola Astron. Vaticana. Stellar Populations. Ricerche Astron., 5, 1958, p. 171.

(6) Cailliatte, *Publ. Obs. Lyon*, 5, série I : Astronomie, fasc. 33, 1962.

(7) Cameron et Nassau, *Astrophys. J.*, 124, 1956, p. 347.

(8) Oswalds et Risley, *Astron. J.*, 65, 1960, p. 496.

(9) Kron, *Astrophys. J.*, 113, 1953, p. 502.

(10) Eggen, *Astron. J.*, 60, 1955, p. 65 et 401.

(11) Weaver et Whitford, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 73, 1961, p. 88 et 94.

(12) Morgan, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 69, 1957, p. 291.

(*Observatoires de Lyon et de Haute Provence.*)

ASTRONAUTIQUE. — *Sur le problème de la pression de radiation dans la théorie des satellites artificiels.* Note (*) de M. **Sylvio Ferraz Mello**, présentée par M. Pierre Tardi.

Étude analytique des problèmes posés par le calcul des perturbations subies par un satellite artificiel de la Terre, dues à la pression de radiation solaire. On tient compte des effets de l'ombre de la Terre.

Les plus importantes perturbations non gravitationnelles du mouvement d'un satellite artificiel de la Terre, sont celles dues à la pression de radiation solaire et au frottement atmosphérique. L'étude de ces perturbations, comme l'étude de celles dues à d'autres causes non gravitationnelles, présentent des difficultés très différentes de celles qui se rencontrent dans l'étude des perturbations d'origine gravitationnelle. Dans le cas de la pression de radiation, à l'inverse de ce qui se passe avec l'attraction, le satellite n'est pas soumis à l'effet perturbateur lorsqu'il se trouve plongé dans le cône d'ombre de la Terre; d'autre part, la fonction perturbatrice dépend de la forme du satellite, ou, plus précisément, de la section efficace A présentée par le satellite aux rayons solaires, par l'intermédiaire du facteur $\rho = 4{,}65 . 10^{-5}$ (A/m) [unités C. G. S.] qu'on obtient en prenant pour la constante solaire 2,00 cal/cm^2.mn, et en négligeant les variations de la distance du Soleil à la Terre. Si le satellite est sphérique, et sa surface totalement réfléchissante, l'accélération perturbatrice a pour intensité ρ, et est dirigée toujours parallèlement à la direction des rayons solaires. Dans ce cas on aura pour le potentiel dont dérive l'accélération :

$$R = -\rho(x\cos\theta + y\cos\varepsilon\sin\theta + z\sin\varepsilon\sin\theta),$$

où x, y, z sont les coordonnées géocentriques du satellite, ε l'obliquité de l'écliptique, et θ la longitude du Soleil. Ce problème a déjà été traité par plusieurs auteurs, en particulier par Kozai (1) et Bryant (2), par des méthodes d'intégration numérique des équations du mouvement prises telles quelles ou moyennées.

Si le satellite n'est pas sphérique, son accélération perturbatrice pourra différer largement de celle qui dérive du potentiel R; elle variera par suite de la rotation du satellite, et sa direction ne sera plus celle des rayons solaires. Quelques cas particuliers ont été étudiés pour des satellites équatoriaux par Shapiro (3) qui a montré que l'accélération anomalistique du satellite peut différer beaucoup selon le cas considéré. Un cas particulier extrême est celui d'un satellite en forme de disque, dont la surface est totalement réfléchissante. Pour un tel satellite l'accélération sera dirigée toujours selon la normale extérieure à la face sombre du disque et son intensité sera $\rho\cos\varphi$, où φ est l'angle entre la normale et la direction des rayons solaires; ρ ne sera plus constant puisque A sera proportionnel

à $|\cos\varphi|$. Si l'on appelle ρ_φ ce facteur, et si n_1, n_2, n_3 sont les cosinus directeurs de la normale au disque, le potentiel dont dérive cette accélération sera donné par

$$R^* = \rho_\varphi (n_1 x + n_2 y + n_3 z).$$

Les quantités n_1, n_2, n_3 étant des fonctions du temps, ceci généralise le potentiel R.

Équations du mouvement. Fonction d'ombre. — Si l'on prend comme variables celles de Delaunay [*voir*, par exemple ([4]), p. 67] :

$$\begin{aligned} L_1 &= \sqrt{\mu a}, & l_1 &= M; \\ L_2 &= L_1\sqrt{1-e^2}, & l_2 &= \omega; \\ L_3 &= L_2 \cos i, & l_3 &= \Omega \end{aligned}$$

et si l'on néglige pour l'instant l'effet dû à l'ombre de la Terre, on a comme système des équations du mouvement, le système canonique du sixième ordre suivant :

$$\frac{dL_i}{dt} = \frac{\partial F}{\partial l_i} + \frac{\partial R}{\partial l_i}, \qquad \frac{dl_i}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial L_i} - \frac{\partial R}{\partial L_i},$$

où F est l'hamiltonien du problème principal et R le potentiel dont dérive l'accélération perturbatrice. Pour tenir compte du fait que l'effet de la pression de radiation solaire existe seulement lorsque le satellite est éclairé par le Soleil, on intègre les équations ci-dessus pour chaque révolution, en ne tenant compte des dérivées de R qu'entre les instants de sortie de l'ombre et d'entrée dans l'ombre. Ce même résultat est obtenu si on les multiplie par une fonction convenablement choisie qu'on appellera fonction d'ombre, nulle quand le satellite est dans l'ombre de la Terre et égale à 1 quand le satellite est éclairé par le Soleil, et si l'on intègre ensuite.

Il y a plus d'une façon de définir une fonction ayant cette propriété. La façon la plus intuitive serait de prendre pour fonction d'ombre une fonction du temps ou d'une des anomalies, et de déterminer les instants (ou les anomalies) pour lesquels le satellite entre ou sort du cône d'ombre de la Terre, en fonction des éléments orbitaux. Ce problème se ramène à la détermination des intersections d'une ellipse et d'un cylindre (qui représente l'ombre), donc à une équation algébrique du quatrième degré. La façon la plus commode est de définir la fonction d'ombre comme une fonction de l'angle λ entre la direction géocentrique du satellite et celle du pôle sombre du terminateur terrestre, qui est nulle si λ est plus petit qu'un certain angle Φ, et égale à 1 dans le cas contraire. Prenons un cône de révolution dont l'origine est le centre de la Terre, dont l'axe est dirigé vers le pôle sombre du terminateur terrestre, qui a pour demi-angle au sommet Φ, et séparant les régions de l'espace pour lesquelles la fonction d'ombre est égale à zéro ou à l'unité. Pour qu'on ait toujours le satellite simultanément dans le cône et dans l'ombre terrestre ou simultanément

en dehors des deux, il faut que Φ soit variable. Cette condition est satisfaite si l'on prend $\Phi = \arcsin(R/r)$ où R est le rayon terrestre et r le rayon vecteur du satellite. La fonction d'ombre est alors une fonction périodique paire de λ et peut être développée en série de Fourier suivant les cosinus des multiples entiers de λ :

$$\psi(\lambda) = 1 - \frac{\Phi}{\pi} - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2}{p\pi} \sin p\Phi \cos p\lambda,$$

avec

$$\cos\lambda = r^{-1}(x\cos\theta + y\cos\varepsilon\sin\theta + z\sin\varepsilon\sin\theta).$$

La série tronquée à une valeur choisie de p peut être mise sous la forme d'un polynome en $\cos\lambda$, dont les coefficients sont des séries entières de $e\cos E$ (e, excentricité; E, anomalie excentrique), par l'intermédiaire de Φ, $\cos\Phi$ et des puissances de $\sin\Phi$. Ces développements sont convergents dans toute la région de possibilité du mouvement. Cependant lorsqu'on s'approche de la limite $a(1-e) = R$ le nombre de termes à conserver pour avoir une précision voulue, devient de plus en plus grand. La fonction d'ombre peut être alors développée par des méthodes classiques de Mécanique Céleste en une série de cosinus :

$$\psi(\lambda) = \sum A_{(\alpha,\beta,\gamma,\delta)} \cos(\alpha l_1 + \beta l_2 + \gamma l_3 + \delta\theta),$$

où les coefficients ne dépendent que des variables métriques L_i.

Intégration. — On a à intégrer le système

$$\frac{dL_i}{dt} = \frac{\partial F}{\partial l_i} + \psi\frac{\partial R}{\partial l_i}, \qquad \frac{dl_i}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial L_i} - \psi\frac{\partial R}{\partial L_i},$$

où l'on prend pour l'hamiltonien du problème principal :

$$F = \frac{\mu^2}{2L_1^2} + F^*(L_i),$$

$F^*(L_i)$ étant une fonction qui rend compte des perturbations séculaires dans les éléments angulaires dues à la gravitation, et dont la partie la plus importante est le terme séculaire en J_2 du potentiel terrestre. Puisque R est développable suivant les cosinus des l_i et de θ, le système à intégrer prend la forme

$$\frac{dL_i}{dt} = \rho\sum K_{i(\alpha,\beta,\gamma,\delta)} \sin(\alpha l_1 + \beta l_2 + \gamma l_3 + \delta\theta),$$

$$\frac{dl_i}{dt} = n_i + \rho\sum k_{i(\alpha,\beta,\gamma,\delta)} \cos(\alpha l_1 + \beta l_2 + \gamma l_3 + \delta\theta),$$

où $n_i = -(\partial F/\partial L_i)$, et où les coefficients K_i et k_i ne dépendent que des variables métriques. Ce système peut être résolu aisément en lui substituant les solutions développées suivant les puissances de ρ, et en intégrant après avoir identifié les termes de même ordre ([5]). Dans les solutions

il n'y aura de termes séculaires autres que les termes linéaires dans les variables angulaires. Quel que soit l'ordre jusqu'où l'on pousse l'intégration on n'aura ni termes quadratiques du temps ni termes mixtes [(4), p. 105 et suiv.].

On remarque que dans quelques termes à longue période le dénominateur est de l'ordre de J_2, donc pour des satellites avec une forte valeur de ρ il faudra aller jusqu'aux termes en ρ^2 pour avoir toutes les perturbations périodiques dont les coefficients sont numériquement du premier ordre en ρ.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) Y. KOZAI, *Smiths. Astr. Obs. Spec., Rep.* n° 56, 1961, p. 25.

(2) R. W. BRYANT, *Astron. J.*, 66, 1961, p. 430.

(3) I. I. SHAPIRO, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 5349.

(4) J. KOVALEVSKY, *Introduction à la Mécanique Céleste*, A. Colin, Paris, 1963.

(5) S. FERRAZ MELLO, Communication présentée au 14e *Congrès international d'Astronautique*, Paris, septembre 1963 (sous presse).

(*Bureau des Longitudes, Paris*
et *Instituto Astronômico e Geofísico, São Paulo.*)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Propagation des ondes dans un gaz faiblement ionisé avec collisions.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Naze**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On forme l'équation de dispersion d'un gaz faiblement ionisé en l'absence de champs statiques, on met en évidence une infinité de modes longitudinaux. Le mode correspondant à l'onde acoustique du mélange est, à la limite « pas de collisions », l'onde pseudosonore des plasmas. Un autre mode correspond aux oscillations de plasma, avec un amortissement dû aux collisions; à la limite « pas de collisions » l'équation de dispersion est pour ces oscillations $\omega^2 \sim \omega_{p_0}^2 + 3(\mathrm{KT}/m_e)\,[1+(m_e/m_i)^2]\,k^2$.

a-b désigne les collisions entre particules *a* et *b*, les *a* étant les cibles; les lettres *n*, *e*, *i* désignent les neutres, électrons, ions, et α, α' une particule ou un composant chargé; les effets des collisions n-α et α-α' étant négligés en regard de ceux de *n-n* et α-n respectivement, le plasma est décrit par

$$(1)\qquad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) f = \mathrm{J}_{n-n}(f, f);$$

$$(2)\qquad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{q_\alpha}{m_\alpha}(\mathbf{E} + \mathbf{c}\times\mathbf{B})\right) f_\alpha = \mathrm{J}_{\alpha-n}(f_\alpha, f);$$

$$(3)\qquad \begin{cases} \Delta\mathbf{E} - \nabla\nabla.\mathbf{E} - \dfrac{1}{c^2}\dfrac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 4\pi\dfrac{\partial}{\partial t}\displaystyle\sum_\alpha n_\alpha q_\alpha \mathbf{v}_\alpha, \\ \nabla.\mathbf{E} = 4\pi c^2 \displaystyle\sum_\alpha n_\alpha q_\alpha, \qquad \nabla\times\mathbf{E} = -\dfrac{\partial}{\partial t}\mathbf{B}, \end{cases}$$

avec les définitions : $f_\alpha(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$, fonction de distribution des vitesses; m_α, masse; q_α, charge; n_α, densité numérique; $\mathbf{v}_\alpha$, vitesse moyenne du composant α (définitions analogues pour les neutres, lettres non indexées); **E** et **B**, champs électrique et magnétique du plasma. Un état voisin de l'équilibre thermodynamique local uniforme avec neutralité électrique, (4), est (5), où $|\varphi|$, $|\varphi_\alpha| \ll 1$ et où n, n_α, T, T_α, **v**, $\mathbf{v}_\alpha$ sont voisins de $\mathring{n}$, $\mathring{n}_\alpha$, $\mathring{\mathrm{T}}$, o

$$(4)\qquad f^\circ = \mathring{n}\left(\frac{m}{2\pi\mathrm{K}\mathring{\mathrm{T}}}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2\mathrm{K}\mathring{\mathrm{T}}}c^2\right), \qquad f_\alpha^\circ = \mathring{n}_\alpha\left(\frac{m_\alpha}{2\mathrm{K}\mathring{\mathrm{T}}\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_\alpha}{2\mathrm{K}\mathring{\mathrm{T}}}c^2\right);$$

$$(5)\qquad \begin{cases} f = n \exp[-\beta(\mathbf{c}-\mathbf{v})^2]\left[\left(\dfrac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} + \varphi(\mathbf{c}-\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)\right], \\ f_\alpha = n_\alpha \exp[-\beta_\alpha(\mathbf{c}-\mathbf{v}_\alpha)^2]\left[\left(\dfrac{\beta_\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} + \varphi_\alpha(\mathbf{c}-\mathbf{v}_\alpha, \mathbf{r}, t)\right]; \end{cases}$$

$$\beta = \frac{m}{2\mathrm{KT}}, \qquad \beta_\alpha = \frac{m_\alpha}{2\mathrm{KT}_\alpha}.$$

(5) est solution du système (1), (2), (3) linéarisé. La linéarisation des seconds membres de (1), (2) s'écrit

$$\exp[-\beta(\mathbf{c}-\mathbf{v})^2]\,\mathrm{I}\varphi \quad \text{et} \quad \exp[-\beta_\alpha(\mathbf{c}-\mathbf{v}_\alpha)^2]\,(\mathrm{K}_\alpha\varphi_\alpha + \mathrm{L}_\alpha\varphi);$$

si les forces d'interaction n-n et α-n sont proportionnelles à $1/r^5$ (r, distance des deux particules), I et K_α admettent des bases propres complètes

$$\{y_{lmp}(\mathbf{c}-\mathbf{v},\beta)\} \quad \text{et} \quad \{y_{lmp}(\mathbf{c}-\mathbf{v}_\alpha,\beta_\alpha)=y_{lmp,\alpha}\} \quad (^4)$$

telles que

$$I y_{lmp}=-\omega_{lp}y_{lmp}, \qquad K_\alpha y_{lmp,\alpha}=-\lambda_{lp,\alpha}y_{lmp,\alpha};$$

de plus,

$$L_\alpha y_{lmp}=\mu_{lp,\alpha}y_{lmp,\alpha} \qquad (\mu_{lp,\alpha}=\text{Cte}).$$

Suivant une onde plane longitudinale $\exp[i(\omega t-kz)]$ les coefficients a^{lmp}, a_α^{lmp} des développements (6) et les inconnues n, n_α, ν, ν_α, β, β_α, E vérifient un système infini d'équations linéaires homogènes (7)

$$(6) \qquad \varphi=\sum_{lmp}a^{lmp}y_{lmp}, \qquad \varphi_\alpha=\sum_{lmp}a_\alpha^{lmp}y_{lmp,\alpha},$$

$$(7) \qquad X_n(N)=0, \qquad X_p(P)=Y(N).$$

X_n, X_p, Y sont des matrices infinies dépendant de ω, k, appliquées à N (n, ν, β, a^{lmp}) et P (n_α, ν_α, β_α, E, a_α^{lmp}). L'équation de dispersion exprimant que (7) admet une solution (N, P) non nulle est

$$(8) \qquad \text{dét}X_n(\omega,k)\times\text{dét}X_p(\omega,k)=0.$$

Il existe deux catégories de modes de propagation : les « modes neutres », racines de dét $X_n = 0$, et les « modes de plasma », racines de dét $X_p = 0$. On cherche les solutions de (8) sous la forme $\omega=\sum_{n=0}^{\infty}\sigma_n k^n$, ce qui permet d'étudier les branches de la courbe de dispersion pour de faibles nombres d'onde.

1. Les « modes neutres » sont les modes de propagation du gaz simple des neutres ([5]) et comprennent le mode acoustique

$$(9) \qquad \omega=\pm\left(\frac{5}{6\beta}\right)^{\frac{1}{2}}k+i\frac{k^2}{6\beta}\left(\frac{1}{\omega_{11}}+\frac{2}{\omega_{20}}\right) \pm k^3\left(\frac{5}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\frac{1}{10\omega_{11}^2}-\frac{2}{5\omega_{11}\omega_{20}}+\frac{8}{15\omega_{20}^2}\right]+O(4)$$

le mode thermique, et une infinité de modes fortement amortis de la forme $\omega=i\omega_{lp}+O(k)$, $\omega_{lp}>0$. La solution de (7) associée à (9) comporte une charge d'espace de densité

$$(10) \qquad \rho=\sum_\alpha n_\alpha q_\alpha\sim-\mathring{n}_e q_e\frac{\nu_e}{\Omega_l^2}\left(\frac{5}{3}\frac{KT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}k^2+O(k^3),$$

où ν_e est proportionnel à l'amplitude de l'onde. L'onde acoustique du mélange est donc en fait l'onde pseudosonore du plasma qui a été mise en évidence ([2]) pour un plasma sans collisions [il faut remarquer ici que

la vitesse de phase est $(5\,\mathrm{KT}/3\,m)^{1/2}$, tandis qu'elle vaut $(3\,\mathrm{KT}/m)^{1/2}$ en (2) où seule était considérée la compression dans la direction de propagation].

2. Les « modes de plasma » comportent une infinité de modes d'équation $\omega = i\lambda_{lp\alpha} + \mathrm{O}(k)$, $\lambda_{lp\alpha} > 0$, qui sont amortis rapidement et deux modes de parties réelles opposées dont l'un est

$$
(11) \qquad \left\{
\begin{aligned}
&\omega = \omega_p + k^2\omega_2 + \mathrm{O}(k^4),\\
&\omega_p \sim \omega_{p_0}(1 - \mathrm{X}) + \frac{i}{2}\,\frac{\Omega_e^2\lambda_{10i} + \Omega_i^2\lambda_{10e}}{\omega_{p_0}^2},\\
&\mathrm{X} = \frac{\Omega_i^2\,\Omega_e^2}{4\,\omega_{p_0}^6}\,(\lambda_{10e}^2 + \lambda_{10i}^2 - 3\lambda_{10e}\lambda_{10i}) + \frac{1}{\omega_{p_0}^2}\left(\frac{1}{3}\lambda_{10e}\lambda_{10i} + \frac{\lambda_{10e}^2 + \lambda_{10i}^2}{8}\right).
\end{aligned}
\right.
$$

A la limite « pas de collisions »

$$\omega_p \to \omega_{p_0} = (\Omega_e^2 + \Omega_i^2)^{\frac{1}{2}}, \qquad \Omega_\alpha = \left(\frac{4\pi\,\mathring{n}_\alpha q_\alpha^2}{m_\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Ces deux modes correspondent donc aux oscillations de plasma, les collisions α-n ayant pour effet : (i) de diminuer la fréquence des oscillations ($\Omega_e < \omega_p < \omega_{p_0}$); (ii) d'introduire un amortissement fini ($\mathrm{Im}\,\omega_p > 0$) dû à la dissipation d'énergie par friction du plasma sur les neutres ($\lambda_{10\alpha}$ correspond aux échanges de quantité de mouvement α-n). (13) s'écrit encore, à la limite $\lambda_{lp\alpha} \to 0$,

$$\omega^2 = \omega_{p_0}^2 + \frac{3\,\mathrm{K}\mathring{\mathrm{T}}}{m_e}\left[1 + \left(\frac{m_e}{m_i}\right)^2\right]k^2 + \mathrm{O}(k^4).$$

On retrouve le résultat obtenu en [(1), (3)] au facteur $[1 + (m_e/m_i)^2]$ près, provenant de ce qu'ici on tient compte du mouvement des ions au passage de l'onde.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) D. Bohm et E. P. Gross, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1851.
(2) J. F. Denisse et J.-L. Delcroix, *Théorie des ondes dans les plasmas*, Dunod, Paris, 1961.
(3) E. P. Gross, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 232.
(4) J. Naze, *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, n° 387, Paris, 1962.
(5) L. Sirovitch, *Phys. Fluids*, 6, 1963, p. 10.

(*Matematisk Institutt, Allégaten* 34, *Bergen, Norvège.*)

RELATIVITÉ. — *Sur une tentative d'interprétation physique de la Relativité générale. Application au décalage vers le rouge des raies spectrales.* Note de M. S. **Kichenassamy**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. L'interprétation physique habituelle de la Relativité générale suppose l'équivalence forte entre champ d'inertie et champ de gravitation dans un domaine limité; d'une part, on ne peut distinguer ces deux champs dans ce domaine en observant le comportement des particules d'épreuve; d'autre part, dans chacune des régions infiniment petites de ce domaine, le morceau de système de référence peut être assimilé à un véritable système d'inertie, ce qui permet d'attacher en chaque point de l'espace de Riemann des grandeurs géométriques par identification locale de cet espace avec l'espace euclidien osculateur (1).

Or, en tout point M de l'espace de Riemann, la métrique riemannienne ds^2 et la métrique euclidienne osculatrice $d\bar{s}^2$ ne coïncident qu'à des infiniment petits du troisième ordre près, de telle sorte qu'en toute rigueur on a

$$ds^2 = \Lambda_M^2 \, d\bar{s}^2, \tag{1.1}$$

Λ_M variant, bien entendu, d'un point à l'autre de la variété. Les morceaux de système de référence liés à chacun des points de la variété ne constituent donc que des pseudo-systèmes d'inertie et l'équivalence résultante entre champ d'inertie et champ de gravitation est faible.

La métrique euclidienne osculatrice n'étant pas univoquement déterminée, il est clair que les considérations qui suivent n'ont de sens que si le résultat final est indépendant du choix de cette métrique osculatrice.

Pour déterminer une signification de Λ_M, effectuons la réduction à la forme canonique des deux éléments linéaires considérés :

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta = \left(\frac{g_{0\alpha}\, dx^\alpha}{\sqrt{g_{00}}}\right)^2 + \left(g_{ij} - \frac{g_{0i}g_{0j}}{g_{00}}\right) dx^i\, dx^j = \eta_{\alpha\beta}\,\omega^\alpha\omega^\beta, \tag{1.2}$$

où les ω^α sont un système de formes de Pfaff linéairement indépendantes,

$$d\bar{s}^2 = \bar{g}_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta = \left(\frac{\bar{g}_{0\alpha}\, dx^\alpha}{\sqrt{\bar{g}_{00}}}\right)^2 + \left(\bar{g}_{ij} - \frac{\bar{g}_{0i}\bar{g}_{0j}}{\bar{g}_{00}}\right) dx^i\, dx^j = \eta_{\alpha\beta}\,\bar{\omega}^\alpha\bar{\omega}^\beta, \tag{1.3}$$

où les $\bar{\omega}^\alpha$ sont des formes de Pfaff complètement intégrables.

On voit que Λ_A est le rapport des durées d'un même phénomène localisé à x^i = Cte, durées ω_A^0 et $\bar{\omega}_A^0$ mesurées en présence et en l'absence d'un champ de gravitation avec une même unité de temps, soit ε, l'unité de temps marquée par une horloge standard de la Relativité restreinte :

$$\Lambda_A = \frac{\omega_A^0}{\bar{\omega}_A^0} = \left(\frac{g_{00}}{\bar{g}_{00}}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{1.4}$$

Bien entendu, la durée ω^0_{AA} du même phénomène mesurée en présence du champ de gravitation avec la même horloge standard mais soumise à l'influence de la gravitation et marquant par suite l'unité de temps :

$$\varepsilon_A = \Lambda_A \varepsilon \tag{1.5}$$

serait égale à la durée $\overline{\omega}^0_A$.

Ainsi, pourvu que les étalons de longueur et de durée soient toujours liés par la vitesse limite c, le facteur Λ_A introduit une proportionnalité entre les étalons standard du système d'inertie et ceux du pseudo-système d'inertie.

Suivant ce point de vue, le procédé qui consiste à attacher des grandeurs géométriques à l'espace de Riemann par identification locale de celui-ci avec l'espace euclidien osculateur conduit à faire correspondre au vecteur

$$(\overline{u}^\alpha)_A = \frac{dx^\alpha}{d\overline{s}} = \frac{dx^\alpha}{d\overline{s}_A \varepsilon} = \overline{u}^\alpha_A \varepsilon^{-1}$$

de l'espace euclidien, le vecteur

$$(u^\alpha)_A = \frac{dx^\alpha}{ds} = u^\alpha_A \varepsilon^{-1} = u^\alpha_{AA} \varepsilon_A^{-1}$$

de l'espace de Riemann de telle sorte que $\overline{u}^\alpha_A$ correspond non pas à u^α_A, mais à u^α_{AA}. Le caractère unitaire de u^α entraîne celui de u^α_A si $\varepsilon = 1$, celui de u^α_{AA} si $\varepsilon_A = 1$.

Les considérations faites au sujet de u^α s'étendent aisément à tout autre vecteur et à tout tenseur d'ordre plus élevé.

2. L'intérêt des développements précédents peut être illustré en étudiant le décalage vers le rouge des raies spectrales ([2]).

Si ν_{BB} est la fréquence au point B (évaluée en ε_B^{-1}) d'une source S située en B et ν_{AA} la fréquence en A (évaluée en ε_A^{-1}) d'une source S identique située en A, l'effet considéré résulte de la comparaison, par exemple au point A, de la fréquence ν_{BB}, telle qu'elle est perçue en A, soit ν_{BA} avec la fréquence ν_{AA}.

a. Identité des sources. — D'après les considérations précédentes, les sources en A et B sont identiques si la période τ^0_{AA} de la source en A (mesurée avec ε_A), est la même que celle τ^0_{BB} de la source en B (mesurée avec ε_B), toutes les deux étant d'ailleurs égales à la période $\overline{\tau}^0$ des mêmes sources dans un système d'inertie

$$\tau^0_{AA} = \tau^0_{BB} = \overline{\tau}^0, \tag{2.1}$$

ce qui entraîne

$$\nu_{AA} = \nu_{BB}. \tag{2.2}$$

Une autre définition de cette identité des sources obtenue en posant $\tau^0_{AA}\Lambda_A = \tau^0_{BB}\Lambda_B$ semble devoir être écartée.

b. Évaluation de la fréquence ν_{BA} (3). — Pour évaluer la fréquence de réception ν_{BA} en A, mesurée en ε_A^{-1}, considérons le 2-espace formé par les géodésiques isotropes $\Gamma(u)$ qui appliquent L sur L′; L et L′ sont les lignes d'univers respectivement tangentes aux vitesses unitaires locales $u^\alpha = dx^\alpha/ds$ et $u^{\alpha'} = dx^{\alpha'}/ds'$ de l'observateur en A utilisant les coordonnées x^α et de la source en B rapportée à des coordonnées $x^{\alpha'}$. Soient u un paramètre constant le long de chaque géodésique isotrope et v un paramètre spécial sur chacune de ces géodésiques tel que $v = v_1$ sur L et $v = v_2$ sur L′.

En posant $U^\alpha = dx^\alpha/du$ et $V^\alpha = dx^\alpha/dv$ on a

$$(2.3)\qquad V^\sigma \nabla_\sigma V^\alpha = \frac{\delta V^\alpha}{\delta v} = 0, \qquad V^\alpha V_\alpha = 0,$$

$$(2.4)\qquad \frac{\partial}{\partial v}(U^\alpha V_\alpha) = V_\alpha \frac{\delta U^\alpha}{\delta v} = V_\alpha \frac{\delta V^\alpha}{\delta u} = \frac{1}{2}\frac{\delta}{\delta u}(V_\alpha V^\alpha) = 0,$$

ce qui entraîne :

$$(2.5)\qquad U^\alpha k_\alpha = U^{\alpha'} k_{\alpha'},$$

où k^α et $k^{\alpha'}$ sont les vecteurs isotropes tangents à la géodésique de référence. On a, par suite,

$$(2.6)\qquad u^\alpha k_\alpha\, ds = U^\alpha k_\alpha\, du = U^{\alpha'} k_{\alpha'}\, du = u^{\alpha'} k_{\alpha'}\, ds'.$$

D'autre part, en exprimant que le nombre de fronts d'onde émis en B pendant le temps $ds'_{BB} = ds'\varepsilon_B^{-1}$ (évalué en ε_B) est le même que celui reçu en A pendant $ds_{AA} = ds\,\varepsilon_A^{-1}$ (évalué en ε_A), ce qui est naturel puisque ds et ds' correspondent à la même valeur de du, on a

$$(2.7)\qquad \nu_{BA}\Lambda_A^{-1}\, ds = \nu_{BB}\Lambda_B^{-1}\, ds',$$

(2.6) et (2.7) donnent

$$(2.8)\qquad \frac{\nu_{BA}}{\nu_{BB}} = \frac{\Lambda_B}{\Lambda_A}\frac{u^\alpha_{AA} k_{\alpha AA}}{u^{\alpha'}_{BB} k_{\alpha' BB}}$$

lorsque, conformément à ce qui précède, on exprime u^α, k^α, $u^{\alpha'}$ et $k^{\alpha'}$ en fonction des vecteurs u^α_{AA}, k^α_{AA}, $u^{\alpha'}_{BB}$ et $k^{\alpha'}_{BB}$ effectivement obtenus avec les étalons standard de la Relativité restreinte dont le comportement est modifié par le champ de gravitation.

c. Effet gravitationnel et effet Doppler. — Compte tenu de (2.2) on tire de (2.8)

$$(2.9)\qquad \frac{\nu_{BA}}{\nu_{AA}} = \frac{\Lambda_B}{\Lambda_A}\frac{u^B_{AA} k_{\alpha AA}}{u^{\alpha'}_{BB} k_{\alpha' BB}}.$$

D'autre part, lorsque les unités de temps en A et B sont respectivement ε_A et ε_B on montre aisément qu'on a

$$(2.10)\qquad w^\alpha_{AA} k_{\alpha AA} = u^{\alpha'}_{\alpha B} k_{\alpha' BB},$$

où w^α est le vecteur en A déduit de u^α par transport parallèle le long de

la géodésique de référence, les vecteurs k^α et $k^{\alpha'}$ se correspondant après ce même transport parallèle. (2.9) devient, par suite,

(2.11) $$\frac{\nu_{\mathrm{BA}}}{\nu_{\mathrm{AA}}} = \frac{\Lambda_{\mathrm{B}}}{\Lambda_{\mathrm{A}}} \frac{u^{\alpha}_{\mathrm{AA}} k_{\alpha\,\mathrm{AA}}}{w^{\alpha}_{\mathrm{AA}} k_{\alpha\,\mathrm{AA}}}.$$

où toutes les grandeurs sont mesurées au même point A avec des étalons correspondant à ceux d'un système d'inertie modifiés par le champ présent. Il est également clair que le rapport $\Lambda_{\mathrm{B}}/\Lambda_{\mathrm{A}}$ ne dépend pas du choix de la métrique osculatrice.

Du fait que toutes les grandeurs sont mesurées en A et que pour tout vecteur v^α, v^α_{AA} correspond à v^α_{A}, posons

(2.12) $$u^\alpha_{\mathrm{AA}} = \overline{u}^\alpha = \tilde{\overline{u}}^\alpha + \overline{u}^\sigma \overline{w}_\sigma \overline{w}^\alpha, \qquad \overline{w}^\alpha = w^\alpha_{\mathrm{AA'}}, \qquad \tilde{\overline{u}}^\sigma w_\sigma = 0,$$

(2.13) $$k^\alpha_{\mathrm{AA}} = \overline{k}^\alpha = \overline{k}^\sigma \overline{w}_\sigma \left(\overline{w}^\alpha + \tilde{\overline{k}}^\alpha\right), \qquad \tilde{\overline{k}}^\sigma \tilde{\overline{k}}_\sigma = -1.$$

(2.11) devient alors

(2.14) $$\frac{\nu_{\mathrm{BA}}}{\nu_{\mathrm{AA}}} = \frac{\Lambda_{\mathrm{B}}}{\Lambda_{\mathrm{A}}} \left(\overline{u}^\sigma \overline{w}_\sigma + \quad \tilde{\overline{u}}^\sigma \tilde{\overline{k}}_\sigma\right),$$

telle est la formule générale du décalage vers le rouge des raies spectrales dans un champ de gravitation.

Il est facile de reconnaître que (2.14) donne l'effet gravitationnel classique lorsque la source et l'observateur sont au repos relatif, soit $\tilde{\overline{u}}^\alpha = 0$:

(2.15) $$\frac{\nu_{\mathrm{BA}}}{\nu_{\mathrm{AA}}} = \frac{\Lambda_{\mathrm{B}}}{\Lambda_{\mathrm{A}}} = \left[\frac{(g_{00})_{\mathrm{B}}}{(g_{00})_{\mathrm{A}}}\right]^{\frac{1}{2}},$$

tandis qu'en l'absence du champ de gravitation ($\Lambda_{\mathrm{B}} = \Lambda_{\mathrm{A}} = 1$) cette relation fournit l'effet Doppler de la Relativité restreinte :

(2.16) $$\frac{\nu_{\mathrm{BA}}}{\nu_{\mathrm{AA}}} = \overline{u}^\sigma \overline{w}_\sigma + \tilde{\overline{u}}^\sigma \tilde{\overline{k}}_\sigma.$$

Ainsi, l'hypothèse de l'équivalence faible et l'assimilation des systèmes de référence locaux à des pseudo-systèmes d'inertie permettent de rendre compte du décalage vers le rouge de manière intrinsèque et de distinguer dans l'effet global l'effet gravitationnel de l'effet Doppler.

(1) *Cf.* É. CARTAN, *Géométrie des espaces de Riemann*, Gauthier-Villars, Paris, 1951.

(2) Signalons, outre les manuels classiques de P. G. BERGMANN, A. EINSTEIN, LANDAU et LIFSCHITZ, G. C. MC VITTIE, C. MØLLER, VON LAUE etc., *Expanding universes*, de de E. SCHRÖDINGER, Cambridge, 1956.

(3) Le principe de cette détermination est dû à J. L. SYNGE, *Relativity, the general theory*, North Holland Pub., 1960, p. 119-123.

(*Institut Henri-Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 15e).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'opérateur de position des particules chargées de spin* o *ou* $\hbar/2$ *placées dans un champ magnétique constant.* Note de M. **M. Baktavatsalou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Détermination des opérateurs de position, correspondant aux cas non relativiste et extrême relativiste, pour les particules de spin $\hbar/2$ placées dans un champ magnétique constant. Cas des particules de spin o.

1. *Particules de spin* $\hbar/2$. — A la suite des travaux de Foldy et Wouthuysen [1] et de Cini et Touschek [2], nous avons déterminé [3] les opérateurs de position, correspondant aux cas non relativiste ($p \to 0$) et extrême relativiste ($p \to c$), des particules de Dirac *libres* à l'aide d'une transformation unitaire de Cayley. Nous allons montrer dans le présent travail qu'il existe une transformation analogue pour déterminer les deux opérateurs de position des particules de Dirac placées *dans un champ magnétique constant.*

Soit $\vec{\mathcal{H}}$ ce champ magnétique et $\vec{A}$ son potentiel vecteur $\vec{\mathcal{H}} = \text{rot}\,\vec{A}$ et prenons comme jauge $\text{div}\,\vec{A} = 0$.

L'équation de Dirac correspondante est (avec $\hbar = c = 1$)

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x}\,t) = \mathrm{H}\psi(\vec{x}\,t), \qquad \text{où } \mathrm{H} = \beta m + \mathcal{O}, \tag{1}$$

$\mathcal{O} = \vec{\alpha}.\vec{\pi} = \vec{\alpha}\,(\vec{p} - e\vec{A})$ étant un opérateur impair.

Nous définissons l'énergie W et le moment P de la particule par les relations :

$$\mathrm{W}^2 = m^2 + \mathrm{P}^2, \qquad \mathrm{P}^2 = \pi^2 - e\,\vec{\sigma}.\vec{\mathcal{H}}.$$

Considérons alors la transformation unitaire de Cayley $\mathrm{T} = (\Lambda - i)/(\Lambda + i)$, où Λ est un opérateur auto-adjoint. En prenant pour $\Lambda = i\varepsilon\beta\,\mathcal{O}$, où ε est un opérateur hermitien commutant avec β et $\mathcal{O}$ ($\mathcal{O}$ anticommutant avec β), on a

$$\mathrm{T} = e^{\beta\frac{\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\,\text{Arc tg}\left\{\frac{2\varepsilon(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}{\varepsilon^2\mathcal{O}^2 - 1}\right\}} = (\varepsilon^2\mathcal{O}^2 - 1 - 2\varepsilon\mathcal{O}\beta)\,(\varepsilon^2 + 1)^{-1}. \tag{2}$$

Déterminons ε en postulant que la transformée de (1), c'est-à-dire $\mathrm{H}' = \mathrm{THT}^{-1}$ (3), est débarrassée des matrices, soit impaires, soit paires. Dans le premier cas (H' pair), nous trouvons $\varepsilon = \varepsilon_1$, avec

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{\mathcal{O}^2}\left\{\sqrt{\mathcal{O}^2 + m^2} + m\left\{2\sqrt{\mathcal{O}^2 + m^2}\left(\sqrt{\mathcal{O}^2 + m^2} + m\right)\right\}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

qui donne, en portant cette valeur dans (2) et (3),

$$T = e^{\beta\frac{\mathcal{O}}{2(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\operatorname{Arc\,tg}\frac{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}{m}} = \left\{\frac{\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}+m}{2\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}}\right\}^{\frac{1}{2}} + \frac{\beta\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\left\{\frac{\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}-m}{2\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}}\right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$H' = \sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}\,\beta.$$

Dans le second cas (H′ impair), nous trouvons $\varepsilon = \varepsilon_2$, avec

$$\varepsilon_2 = -\frac{1}{m(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\left\{\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2} + (\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}} + \left\{2\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}\left(\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}+(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}\right)\right\}^{\frac{1}{2}}\right\}$$

qui donne

$$T = e^{-\beta\frac{\mathcal{O}}{2(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\operatorname{Arc\,cotg}\frac{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}{m}} = \left\{\frac{\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}+(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}{2\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}}\right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{\beta\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\left\{\frac{\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}-(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}{2\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}}\right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$H' = \left\{(\mathcal{O}^2)^{-\frac{1}{2}}(\mathcal{O}^2+m^2)^{\frac{1}{2}}\right\}\mathcal{O}.$$

Ces résultats nous permettent de calculer les deux opérateurs de position moyenne correspondant à ces deux cas qu'on peut considérer comme forme non relativiste ou extrême relativiste de la théorie de Dirac :

$$X_1 = x + \frac{im}{4(\mathcal{O}^2+m^2)(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\left(\mathcal{O}\frac{\partial\mathcal{O}}{\partial p}+\frac{\partial\mathcal{O}}{\partial p}\mathcal{O}\right)\frac{\beta\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}$$
$$+\frac{i(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}{2\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}}\beta\frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\right\} - \frac{i\left(\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}-m\right)}{2\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}}\frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\right\}\frac{\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}},$$

$$X_2 = x + \frac{i\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}}{2m}\frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}}\right\}\frac{\beta\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}$$
$$-\frac{im}{2\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}}\beta\frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\right\} + \frac{i\left(\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}-(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}\right)}{2\sqrt{\mathcal{O}^2+m^2}}\frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}\right\}\frac{\mathcal{O}}{(\mathcal{O}^2)^{\frac{1}{2}}}.$$

Applications. — Si $\mathcal{O} = \vec{\alpha}.\vec{p}$ (pas d'interaction magnétique) on retrouve les résultats déjà trouvés par divers auteurs [(1), (3), (4)].

Si $\mathcal{O} = \vec{\alpha}.\vec{\pi} = \vec{\alpha}\left(\vec{p} - e\vec{A}\right)$ (électron dans un champ magnétique constant) nous trouvons les résultats suivants :

Cas 1 (non relativiste) :

$$T = e^{\beta\frac{\vec{\alpha}\vec{\pi}}{2P}\operatorname{Arc\,tg}\frac{P}{m}} = \{2W(W+m)\}^{-\frac{1}{2}}\left(W+m+\beta\vec{\alpha}\vec{\pi}\right); \qquad H' = W\beta;$$

$$\vec{X} = \vec{x} + \frac{i\beta\vec{\alpha}}{2W} - \frac{i\beta\left(\vec{\alpha}.\vec{\pi}\right)\vec{\pi}}{2W^2(W+m)} - \frac{\vec{\sigma}\wedge\vec{\pi}}{2W(W+m)}.$$

Cas 2 (extrême relativiste) :

$$T = e^{-\beta \frac{\vec{\alpha}\vec{\pi}}{2P} \operatorname{Arc\,cotg} \frac{P}{m}} = \{ 2W(W+P) \}^{-\frac{1}{2}} \left(W + P - \frac{m}{P} \beta \vec{\alpha}\vec{\pi} \right); \qquad H' = W \frac{\vec{\alpha} . \vec{\pi}}{P};$$

$$\vec{X} = \vec{x} - \frac{im\beta\vec{\alpha}}{2WP} + \frac{im(W+P)\beta(\vec{\alpha}.\vec{\pi})\vec{\pi}}{2W^2P^3} - \frac{m^2(\vec{\sigma} \wedge \vec{\pi})}{2WP^2(W+P)}.$$

2. *Particules de spin* o. — Les particules de spin o sont décrites par le système suivant (⁵) :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}\, t) = H \psi(\vec{x}\, t), \qquad \text{où} \quad H = m\rho_3 + \frac{1}{2m} \pi^2 (\rho_3 + i\rho_2).$$

Nous définissons alors l'énergie W et le moment P de la particule par les relations

$$W^2 = m^2 + P^2; \qquad P^2 = \pi^2.$$

Nous trouvons alors la transformation unitaire

$$2^{-1} (mW)^{-\frac{1}{2}} \{ W + m + \rho_1 (W - m) \}$$

telle que l'hamiltonien transformé devient

$$H' = W\rho_3.$$

L'opérateur de position transformé est

$$\vec{X} = \vec{x} - \frac{i\vec{\pi}}{2W^2} \rho_1.$$

Remarquons que, pour ces particules, nous n'avons étudié que le cas non relativiste, le cas extrême relativiste rencontrant un certain nombre de difficultés.

(¹) L. L. Foldy et S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 29.
(²) M. Cini et B. Touschek, *Nuovo Cimento*, 10, n° 7, 1958, p. 422.
(³) M. Baktavatsalou, *Nuovo Cimento*, 10, n° 25, 1962, p. 964.
(⁴) S. K. Bose, A. Gamba et E. C. G. Sudarshan, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1661.
(⁵) G. Petiau, *J. Phys. Rad.*, 8, n° 12, 1951, p. 112.

(*Institut Henri-Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5ᵉ.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Électroproduction de faisceaux de muons de très haute énergie.* Note (*) de M. **Gérard Clément**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons effectué le calcul du spectre de muons produits dans une cible épaisse de plomb par rayonnement de freinage à partir d'un électron de très haute énergie, dans diverses conditions appropriées à la construction d'un faisceau.

1. *Calcul du nombre de muons produits par un électron incident dans une cible épaisse.* — La section efficace différentielle $d\sigma_{\gamma\mu}/dE\,(\omega, E, \theta_m)$ de photoproduction de muons d'énergie E, dans un cône de demi-angle θ_m, à partir d'un photon d'énergie ω, a été calculée précédemment (1) par intégration de la formule de Bethe et Heitler, dans l'approximation extrême-relativiste et pour $\theta_m \sim \mu/E$ (μ, masse du muon), en tenant compte du facteur de forme électromagnétique du noyau-cible considéré.

Les photons étant produits dans la cible par rayonnement de freinage d'un électron, le nombre de muons d'énergie comprise entre E et $E + dE$, produits par un électron incident d'énergie E_0 dans une cible d'épaisseur t_0 (mesurée en longueurs de radiations X_0), est

$$(1)\qquad \frac{dN_{e\mu}}{dE}(E) = \int_0^{t_0} X_0\,dt \int_{E+\mu}^{E_0} \frac{d\omega}{E_0}\, n_\gamma\left(\frac{\omega}{E_0}, t\right) \mathcal{N}\, \frac{d\sigma_{\gamma\mu}}{dE}(\omega, E),$$

où $n_\gamma(\omega/E_0, t)\,d\omega/E_0$ est le nombre de photons d'énergie comprise entre ω et $\omega + d\omega$ à la profondeur t, et où $\mathcal{N}$ est le nombre de noyaux par centimètre cube de la cible.

Pour simplifier le calcul, nous supposerons t_0 infini. Alors

$$(2)\qquad \frac{dN_{e\mu}}{dE}(E) = X_0\,\mathcal{N} \int_{E+\mu}^{E_0} \frac{d\omega}{E_0}\, l_\gamma\left(\frac{\omega}{E_0}\right) \frac{d\sigma_{\gamma\mu}}{dE}(\omega, E),$$

où

$$l_\gamma\left(\frac{\omega}{E_0}\right) = \int_0^\infty dt\, n_\gamma\left(\frac{\omega}{E_0}, t\right) \qquad (\text{« parcours différentiel »}).$$

On prend pour l_γ l'expression approchée donnée dans (2). L'intégration de la formule (2) ci-dessus a été effectuée numériquement sur la calculatrice Bull du Collège de France. Les tableaux suivants donnent diverses valeurs de $dN_{e\mu}/dE\,(E, \theta_m)$, en $10^{-7}\,\text{GeV}^{-1}$, pour une cible de plomb :

$E_0 = 6$ GeV.

θ_m.	E (GeV). 1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{1}{3}\frac{\mu}{E}$	2,3	0,95	0,4	0,16	0,03
$\frac{2}{3}\frac{\mu}{E}$	6,1	2,8	1,2	0,45	0,09
$\frac{\mu}{E}$	7,7	4,1	1,8	0,7	0,12

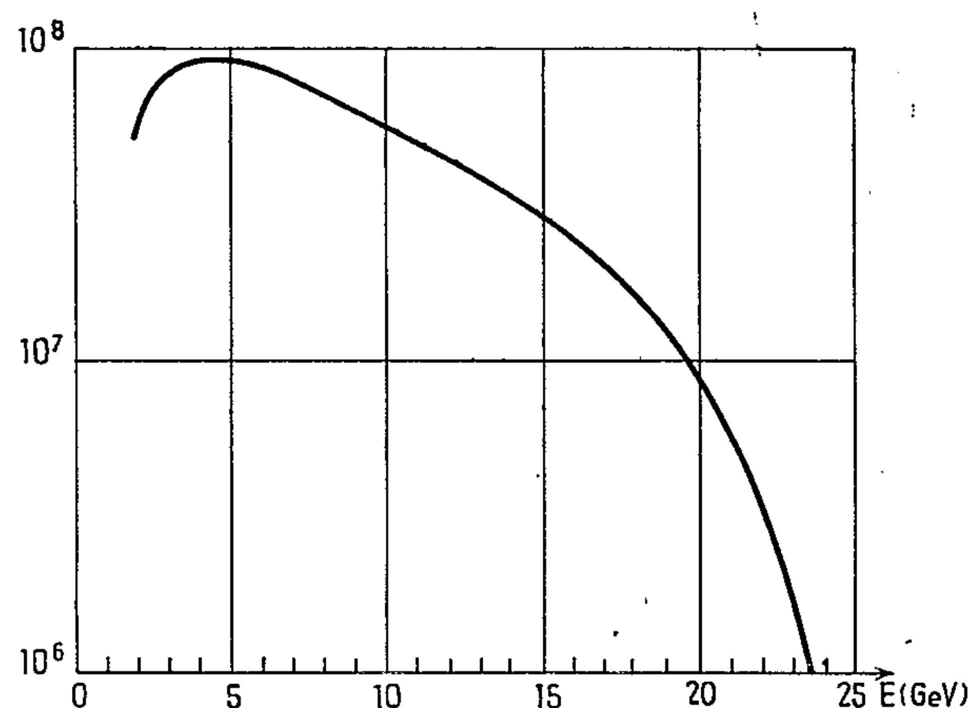
$E_0 = 25$ GeV.

θ_m.	E (GeV). 4.	8.	12.	16.	20.
$\frac{\mu}{E}$	10,5	3,3	1,4	0,55	0,17
$2\frac{\mu}{E}$	14,2	4,7	1,95	0,80	0,23
$3\frac{\mu}{E}$	14,2	4,85	2,0	0,82	0,24

Notons que, en plus du processus de production par rayonnement de freinage, on peut également envisager un processus « direct » où le photon intermédiaire est virtuel. Le nombre de muons produits par ce processus est

$$\frac{dN'_{e\mu}}{dE}(E) = \int_0^{\infty} X_0\, dt \int_{E+\mu}^{E_0} \frac{dE_e}{E_0}\, n_e\left(\frac{E_e}{E_0}, t\right) \mathcal{N} \frac{d\sigma'_{e\mu}}{dE}(E_e, E), \tag{3}$$

où $d\sigma'_{e\mu}/dE\,(E_e, E)$ est la section efficace différentielle d'électroproduction « directe » calculée dans ([1]), et $n_e\,(E_e/E_0, t)\,(dE_e/E_0)$ le nombre d'électrons d'énergie comprise entre E_e et $E_e + dE_e$ à la profondeur t. On peut montrer, sans intégrer (3), que la contribution de ce processus est de l'ordre de 3 % dans les conditions envisagées. Nous n'en tiendrons donc pas compte.



2. *Discussion.* — Nous admettrons qu'en prenant pour la cible une épaisseur de quelques longueurs de radiation, l'erreur due à l'approximation $t_0 = \infty$ est négligeable. Dans ce qui suit, nous supposerons, par exemple, $t_0 = 5$, ce qui correspond à 2,5 cm de plomb.

Nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs des deux effets correctifs suivants :

a. Freinage des muons dans la cible par collisions atomiques. — La perte d'énergie par longueur de radiation est pratiquement indépendante de l'énergie E du muon, et inversement proportionnelle à Z. Pour le plomb, cette perte d'énergie est de l'ordre de 10 MeV par longueur de radiation, donc négligeable.

b. Déviation angulaire par diffusion multiple. — Si $\langle \theta^2 \rangle$ est la valeur moyenne quadratique de cette déviation angulaire pour les muons sortant de la cible, un calcul approché donne $\langle \theta^2 \rangle^{1/2} = 0,25\ (\mu/E)$ pour $t_0 = 5$. La déviation reste donc inférieure à l'angle utile du cône émergent.

La section efficace de photoproduction est proportionnelle à $Z^2 \Phi(Z)$ [où $\Phi(Z)$ représente l'influence du facteur de forme du noyau] et l'intensité obtenue est proportionnelle, d'après (2), à $X_0 \mathcal{N} Z^2 \Phi(Z)$, fonction légèrement croissante de Z. Comme, de plus, la perte d'énergie du muon par longueur de radiation n'est pas négligeable pour un élément léger, il semble préférable d'utiliser comme cible un élément lourd.

Les résultats donnés plus haut montrent qu'on devrait pouvoir produire, à partir d'un accélérateur d'électrons, des faisceaux de muons de haute énergie, sous un petit angle, et d'intensité appréciable. La figure 1 donne, en fonction de E, le nombre de muons qu'on peut espérer produire par seconde à partir d'un faisceau d'électrons de 25 GeV et d'intensité $3,6.10^{14}$ électrons/s (projet de Stanford), dans un cône d'ouverture $\theta_m = 2^\circ$, la dispersion relative en énergie des muons étant fixée à $\Delta E/E = 2,5\ \%$.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) G. CLÉMENT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4604.

(2) G. CLÉMENT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2971.

(*Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.*)

MÉTROLOGIE. — *Sur le choix du radioélément à utiliser dans la mesure du poids spécifique de l'émulsion (eau-vapeur) s'écoulant dans un tube-écran de chaudière industrielle.* Note (*) de MM. **Claude Maille**, **Henri Ader**, **Daniel Blanc**, **Joseph Casanovas** et **Jacques Fontan**, présentée par M. Léopold Escande.

La mesure de la densité (eau-vapeur) est assurée à l'aide d'un radioélément injecté à l'intérieur du tube-écran. Dans le cas où le liquide ne contient pas de phosphate de sodium, on emploie le samarium 153; s'il existe du phosphate de sodium, le chrome 51 convient bien.

La circulation à l'intérieur des tubes-écrans d'une chaudière industrielle est conditionnée par la vitesse d'écoulement et le poids spécifique de l'émulsion (eau - vapeur) ; ces données sont de la plus grande importance pour la mesure et le contrôle de la circulation dans les tubes écrans. Des études importantes ([1]) ont eu pour objet la circulation naturelle dans les tubes de chaudières et ont permis d'élaborer des méthodes de calcul utilisées pour déterminer les dimensions des chaudières industrielles modernes. Par contre, les déterminations de la vitesse d'écoulement de l'émulsion suscitent de nombreuses difficultés dans le cas des méthodes classiques (tubes de Pitot par exemple), qui présentent l'inconvénient supplémentaire de perturber le phénomène à mesurer.

Nous avons mis en œuvre une méthode nouvelle [([2]), ([3])], de mesure du poids spécifique d'une émission, applicable en un point quelconque d'un tube, et faisant seulement appel à un appareillage de mesure externe aux tubes et au foyer de la chaudière. Pour l'application de cette méthode, un radioélément intégré dans un composé non volatil, est dissous dans l'eau de la chaudière. Lors de la formation de la vapeur, la quantité de radioélément dans l'émulsion diminue, puisque la vapeur n'entraîne pratiquement pas de matière solide. Ainsi, au moyen d'un détecteur qui mesure l'activité de l'eau en bas d'un tube-écran, par exemple, avant vaporisation, puis en haut du tube, là où l'émulsion est formée, on peut calculer le poids spécifique de cette émulsion et obtenir ainsi des renseignements sur l'écoulement dans ce tube-écran.

Les impératifs suivants doivent être respectés :

1° Le radioélément doit avoir une période radioactive assez courte pour ne pas rester dangereux un certain temps après les essais, et permettre de nouveaux essais ultérieurs. Il faut cependant remarquer que la période effective de décroissance de la concentration du radioélément dans la chaudière est inférieure à sa période radioactive par suite de son élimination lors des purges successives.

2° Le spectre γ doit être aussi simple que possible, son énergie maximale doit être faible, mais correspondre à une émission intense. Par discrimination d'amplitudes on peut ainsi éliminer les rayons γ parasites, provenant

du panneau opposé de tubes-écrans en sélectionnant le pic photoélectrique des photons γ les plus énergiques.

3° Le radioélément doit être facile à obtenir sous la forme d'un composé soluble en milieu basique dans les conditions imposées par la composition de l'eau des chaudières industrielles (pH de 9 à 11).

Nous avons effectué des essais au laboratoire, sur des panneaux de tubes contenant de l'eau activée par la radioélément à étudier, et au stade semi-industriel, sur un tube-écran unique dans lequel l'émulsion s'écoule sous une pression de 6 kg/cm².

Nous avons d'abord utilisé le sodium 24 (période T = 15 h) mais son rayonnement γ, très énergique (1,38 et 2,76 MeV) n'est pas suffisamment absorbé, puis l'or 198 (T = 2,7 jours, rayons γ de 0,411 MeV) sous forme de chlorure en solution HCl, qui, en milieu basique, précipite aux températures qui règnent dans les tubes-écrans, enfin l'iode 131 (T = 7,6 jours, γ de 0,364 MeV) qui se fixe lentement sur les parois du tube, par échange isotopique (réaction de Hackspill). Aucun de ces radioéléments ne convenant, nous avons effectué des recherches systématiques qui nous ont conduits aux solutions actuelles suivantes :

1° Dans le cas des chaudières modernes, où l'eau ne contient pas de phosphate de sodium (haute pression, c'est-à-dire 190 bars environ) nous comptons employer le samarium 153 (T = 47 h, rayons γ de 0,102 MeV) ; les expériences préliminaires indiquent que la précision sur la densité de l'émulsion est de l'ordre de 10 %. Par contre, la présence de phosphate de sodium à une concentration de l'ordre de quelques parties par million, entraîne la précipitation du radioélément, au bout de quelques heures ; le produit radioactif finit alors par se fixer sur la paroi et n'est plus entraîné dans les purges.

2° Dans le cas des chaudières anciennes, c'est-à-dire à basse ou moyenne pression, où l'eau contient du phosphate de sodium à raison de 5 à 40.10^{-6}, nous comptons employer le chrome 51 (T = 27,8 jours, rayons γ de 0,325 MeV) sous forme de chromate de sodium, stable dans les conditions d'emploi des tubes-écrans. Les essais préliminaires indiquent une précision des mesures du même ordre que celles obtenues plus haut.

En résumé, la précision des résultats est, dans les deux cas, comparable à celle de la gammagraphie classique par source externe ([3]), inapplicable dans le cas des chaudières industrielles.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

([1]) R. Waeselynck, *Étude de la circulation naturelle dans les tubes de chaudières* (Ass. Techn. Mar. et Aér., 1948).

([2]) C. Maille et J. Moinard, *Rev. Gén. Thermique*, 10, 1962, p. 33.

([3]) C. Maille, J. Moinard, D. Blanc et J. Fontan, *Prod. and use of short lived radio-isotopes from reactors*, I. A. E. A., Vienne, 1, 1963, p. 416.

([4]) R. Hours, *Mesure de la concentration en gaz d'une émulsion gaz-liquide par absorption de rayons* γ (Mémoires et Travaux de la S. H. F., 16 juin 1955).

(*Société Stein et Roubaix, Paris*
et *Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Dispositif d'analyse calorimétrique en régime variable.* Note (*) de MM. **Guy Berthier** et **Louis Sicard**, transmise par M. Louis Néel.

La méthode de mesure proposée permet, soit l'étude de la cinétique de transformation en phase solide, soit la détermination de la diffusivité thermique de matériaux non conducteurs entre la température ambiante et 1400°C. On fait subir à l'échantillon un choc thermique; trois détecteurs convenablement disposés rendent compte de la propagation de la perturbation et des chaleurs latentes de transformations.

L'étude calorifique de la cinétique d'une transformation en phase solide suppose la mesure instantanée de plusieurs paramètres (¹). Il faut connaître à chaque instant la température θ et la quantité infinitésimale d'énergie calorifique dQ correspondant à la variation de température $d\theta$. La méthode idéale consisterait à mesurer ces grandeurs en un point, c'est-à-dire dans un volume restreint, ce qui technologiquement est difficilement réalisable. C'est pourquoi on utilise un échantillon cylindrique constitué de deux pastilles superposées. Trois rainures, logement des détecteurs de mesure, sont tracées sur la face supérieure de la « base » de l'échantillon, près du cœur, afin de limiter les effets de bord (*fig.* 1). Le plan d'assemblage est un élément de symétrie et un plan parallèle aux directions de propagation thermique. Normalement à ce plan s'exerce sur les deux parties de l'échantillon une pression suffisante pour assurer un contact thermique convenable.

Plongé rapidement dans l'enceinte d'un four porté à la température appropriée, l'échantillon subit un choc thermique et s'échauffe. De par la symétrie de l'ensemble, en coordonnées cylindriques réduites, la température en un point du matériau obéit à l'équation générale suivante :

$$(1) \qquad K\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial\theta}{\partial r}\right)=\rho c\frac{\partial\theta}{\partial t}-H(\theta),$$

où K, ρ, c sont respectivement la conductivité thermique, la masse spécifique et la chaleur spécifique du matériau considéré. La fonction $H(\theta)$ représente l'énergie calorifique libérée par unité de volume.

Pour relier l'équation (1) aux grandeurs de mesure, nous calculons par approximation la quantité $\partial^2\theta/\partial r^2$. On utilise l'expression de la « dérivée seconde généralisée de Riemann » : elle permet d'obtenir la dérivée seconde $F''(x)$ de la fonction $F(x)$ au point d'abscisse x_2 à l'aide des valeurs de $F(x)$ aux points d'abscisses x_1, x_2, x_3, distribués en progression arithmétique, et de la raison Δx de cette distribution. On obtient

$$F''_{x_2}+\varepsilon=\frac{F_{x_1}+F_{x_3}-2F_{x_2}}{(\Delta x)^2},$$

ε contient les termes et les dérivées d'ordre supérieur à 2. En raison du choix de la distribution des abscisses le coefficient de $F''''(x_2)$ s'annule et les termes suivants sont de la forme :

$$k\left(\frac{\partial^{2n+2}F}{\partial x^{2n+2}}\right)_{x_2}\Delta x^{2n} \qquad \text{pour} \quad n \geqq 1.$$

Si l'on choisit Δx suffisamment petit, le terme complémentaire est négligeable.

Considérons le cylindre échantillon : la fonction $\theta(r)$ prend les valeurs θ_0, $\theta(r)$, $\theta(r+\Delta r)$ au centre et aux points d'abscisses r, $r+\Delta r$. Avec $r=\Delta r$, le terme $(1/r)(\partial\theta/\partial r)$ de l'équation (1) devient

$$\frac{\theta(r)-\theta_0}{(\Delta r)^2}$$

et l'équation (1)

$$K\left[\frac{\theta(r+\Delta r)-\theta(r)}{(\Delta r)^2}\right]=\rho c\frac{\partial\theta}{\partial t}-H(\theta).$$

Soit

$$H(\theta)=-K\left[\frac{\theta(r+\Delta r)-\theta(r)}{(\Delta r)^2}\right]+\rho c\frac{\partial\theta}{\partial t}. \tag{2}$$

Les paramètres accessibles expérimentalement sont les forces électromotrices des thermocouples, détecteurs de température aux points d'abscisses 0, r, $r+\Delta r$. Convenablement repérées elles conduisent à des quantités proportionnelles à

$$\Delta\theta=\theta_{(r+\Delta r)}-\theta(r) \quad \text{et} \quad \frac{\partial\theta}{\partial t},$$

$\partial\theta/\partial t$ étant mesurée au centre du cylindre à partir de l'enregistrement de θ en fonction du temps. Moyennant les corrections rendues nécessaires en particulier à cause de la non-linéarité de la réponse des couples à la

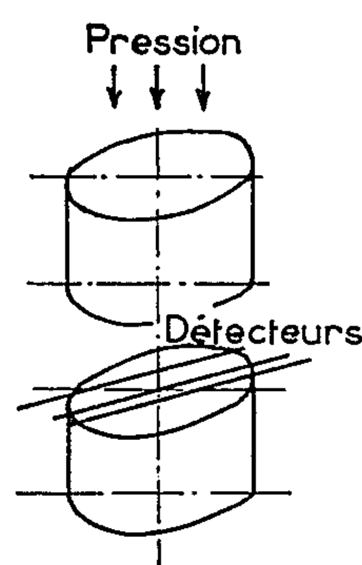


FIGURE 1

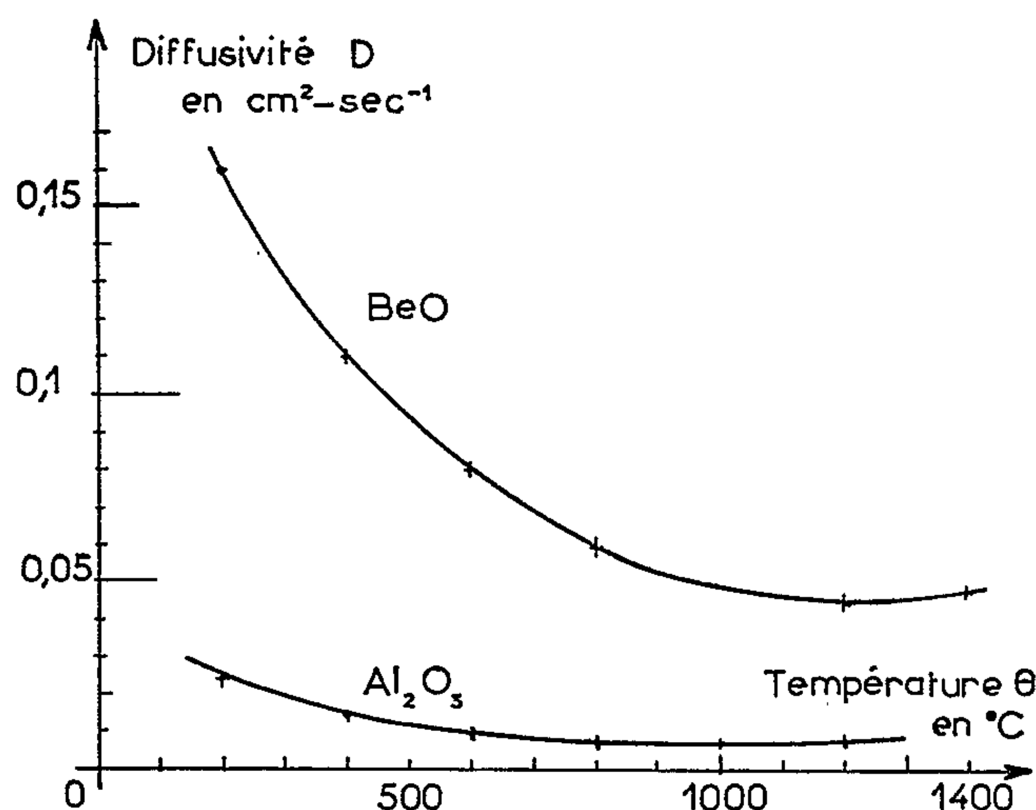


FIGURE 2

température, il est possible de calculer point par point H (θ) lorsqu'on étudie une transformation couvrant une gamme de température importante.

Cette méthode d'analyse calorimétrique en régime variable a été mise en œuvre jusqu'à 1 400°C et n'est limitée actuellement que par des contingences technologiques. La protection des couples thermoélectriques à la sortie de l'échantillon en rend l'application délicate au-dessus de 800°C.

Nous avons entrepris l'étude de la transformation allotropique du quartz α en quartz β. La température de transition est de 573°C. L'énergie totale libérée W entre le début (instant t_1), et la fin (instant t_2) du changement de système cristallin est

$$W = \int_{t_1}^{t_2} H(\theta)\,dt = \int_{t_1}^{t_2} \rho c \frac{\partial\theta}{\partial t}\,dt - K\int_{t_1}^{t_2} \frac{\Delta\theta}{(\Delta r)^2}\,dt.$$

Le quartz étant un corps anisotrope (conductivité thermique différente dans la direction de l'axe du cristal et la direction perpendiculaire), la position des thermocouples par rapport à l'axe doit être repérée. L'enthalpie de la transformation est de 3 cal/g à 50 % près. Ce résultat concorde avec les valeurs de l'énergie de la transformation $\alpha \to \beta$ citées par de nombreux auteurs [(5), (6)].

Si dans l'équation (2), H (θ) = 0, on obtient une expression approchée de la diffusivité thermique du matériau considéré :

$$D = \frac{k}{\rho c} = \frac{\dfrac{\partial\theta}{\partial t}}{\dfrac{\theta(r+\Delta r) - \theta(r)}{(\Delta r)^2}}.$$

D est calculable directement à partir des indications $\varphi = f(t)$ des thermocouples.

L'étude de la diffusivité thermique de matériaux comme l'alumine et l'oxyde de béryllium conduit à des résultats voisins de ceux publiés antérieurement [(2), (3), (4)]. Notre méthode présente l'avantage d'obtenir en un seul essai la totalité de la variation de D dans le domaine de températures explorées : de 20 à 1400°C (courbes de la figure 2).

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) LIGNON et GUYOT, *Mém. Soc. franç. Métall.*, n° 8, 1961.
(2) L. SICARD, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1958.
(3) Y. FETIVEAU, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1961.
(4) PLUMMER, *J. Amer. Cer. Soc.*, 45, n° 7, 1962, p. 310-316.
(5) P. LAKODEY, CH. EYRAUD et M. PRETTRE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3071.
(6) CH. MAZIÈRES, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1961.

(Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, Institut National des Sciences appliquées, Lyon-Villeurbanne et Commissariat à l'Énergie atomique.)

THERMOCINÉTIQUE. — *La méthode du touchau dans le cas du contact imparfait.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Jean Lecomte.

Un corps chaud, demeurant isotherme, étant mis en contact imparfait avec un isolant froid à étudier, on indique comment la loi de refroidissement permet de déterminer la résistance de contact et la conductivité thermique de l'isolant.

Nous avons appelé touchau [1] un prisme assez conducteur pour rester isotherme, prisme chaud mis brusquement en contact avec un mauvais conducteur froid illimité, et dont la loi de refroidissement permet d'atteindre la conductivité λ du corps en épreuve, la chaleur spécifique volumique $c\rho$ étant supposée connue. Ce qu'on déduit des mesures, c'est le coefficient d'arrachement thermique $s = \sqrt{\lambda c\rho}$. La hauteur du prisme étant l', et $c'\rho'$ la chaleur spécifique voluminique de son métal, le refroidissement relatif suit la loi :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{\left(\frac{s}{l'c'\rho'}\right)^2 t} \int_{\frac{s}{l'c'\rho'}\sqrt{t}}^{\infty} e^{-u^2}\, du. \tag{1}$$

En pratique, on ne peut négliger la résistance thermique, R par unité de surface, qui sépare touchau et isolant. La complication est grave; nous avions indiqué autrefois [1] une procédure qui pouvait, tant bien que mal, la pallier. J. Martinet, dans sa Thèse [2], a appliqué la méthode en améliorant cette procédure; mais l'artifice qu'il utilisait revenait à négliger la dérivée seconde T_{tt}. Nous avons par ailleurs intégré par développement en série [3] l'équation du problème, d'où nous pouvions enfin déduire par approximations successives (et au moyen de nos méthodes relatives aux séries divergentes, car la solution, bien que convergente, se présentait sous une allure divergente), un résultat correct, mais trop pénible.

Le but de la présente Note est de donner, de l'équation intégrale du problème, une solution rigoureuse, et d'en déduire une procédure simple pour obtenir la résistance R et la conductivité λ.

En posant $l'c'\rho' = \gamma$, on trouve, pour définir $T(t)$, l'équation intégrale

$$T + R\gamma \frac{dT}{dt} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\gamma}{s} \int_0^t \frac{dT}{d\tau} \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = 0. \tag{2}$$

En utilisant par deux fois l'artifice qui conduit à l'intégration de l'équation d'Abel [et qui consiste à multiplier par $(\alpha - t)^{-(1/2)}dt$ et intégrer

de o à ∞ et éliminant, à partir des calculs intermédiaires, l'intégrale définie indésirable, qui s'introduit par deux fois, on obtient, après avois posé :

$\int_0^t \mathrm{T}(\tau)d\tau = \mathrm{W}(t)$, l'équation différentielle

$$(3)\qquad s^2\mathrm{W}-\gamma(\gamma-2\mathrm{R}s^2)\,\mathrm{W}'+\mathrm{R}^2\gamma^2 s^2\mathrm{W}''+\gamma(\gamma-\mathrm{R}s^2)\,\mathrm{T}_0-2\pi^{-\frac{1}{2}}\gamma s\mathrm{T}_0\sqrt{t}=0,$$

qu'on intègre en posant successivement :

$$\mathrm{W}=u(t)\,e^{mt},\qquad u'=p(t)\,e^{nt};$$

m est la plus petite racine de l'équation $\gamma^2\mathrm{R}^2s^2m^2-\gamma(\gamma-\mathrm{R}s^2)m+s^2=0$, et peut se représenter très sensiblement par $s^2\gamma^{-2}(1+2\mathrm{R}s^2\gamma^{-1})$; n est égal à $(\gamma^2-2\mathrm{R}\gamma s^2-2\mathrm{R}^2s^4)/\gamma^2\mathrm{R}^2s^2$, à très peu près; n reste de l'ordre de l'unité, $\sqrt{m}$ vaut quelques centièmes.

Posant $\mathrm{R}s^2\gamma^{-1}=x$, on trouve finalement la solution

$$(4)\qquad \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_0}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(1-x+3x^2)\int_{s\gamma^{-1}(1+x)\sqrt{t}}^{\infty}e^{-r^2}\,dr-\frac{2}{\sqrt{\pi}}x(1+3x)\,e^{nt}\int_{\sqrt{(m+n)t}}^{\infty}e^{-r^2}\,dr.$$

Il s'agit, pratiquement, d'adapter cette formule à la détermination de nos deux inconnues R et λ, lesquelles s'introduisent par x, s et n (m est négligeable dorénavant).

Dans la première intégrale, la limite inférieure reste très petite, de sorte que l'intégrale sera une expression linéaire en $\sqrt{t}$. D'autre part, le produit de e^{nt} par la seconde intégrale (où l'on aura négligé m) est une fonction de $\sqrt{nt}=u$ qui, mieux qu'au centième près, peut se représenter par $(\sqrt{\pi}/2-u+0{,}7u^3)/(1-0{,}86\,u^2+1{,}4u^4)$; x est normalement de l'ordre de 0,01. En s'en tenant aux termes du premier degré, on trouve qu'on peut mettre la quantité $(1-\mathrm{T}/\mathrm{T}_0)$ sous la forme du produit de $(1+2x)\,s\gamma^{-1}\sqrt{t}$ par une fonction de $\sqrt{nt}$, ce qui permet d'isoler le paramètre n. En effet, (4) prend la forme

$$(5)\qquad 1-\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_0}\simeq\sqrt{t}\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}(1+2x)\,s\gamma^{-1}\,\frac{0{,}762\,u-0{,}16\,u^2+1{,}4\,u^4}{1-0{,}86\,u^2+1{,}4\,u^4},$$

u est égal à $\sqrt{nt}$. On aura tracé, sur un transparent, la courbe représentant, en fonction de $\log u=\log\sqrt{n}+\log\sqrt{t}$, le logarithme de $\varphi(u)$, $\varphi(u)$ étant la fraction rationnelle ci-dessus.

Prenons alors les logarithmes des deux membres de (5). Il vient, A, qui est un nombre petit, désignant le coefficient de $\varphi(x)$:

$$\log\left(1-\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_0}\right)\simeq\log\sqrt{t}+\log\mathrm{A}+\log\varphi\left[\log\sqrt{t}+\log\sqrt{n}\right].$$

On voit donc qu'en portant sur un graphique $\log(1-\mathrm{T}/\mathrm{T}_0)-\log\sqrt{t}$, en fonction de $\log\sqrt{t}$, et en y superposant le transparent, on fera coïncider

le graphique théorique et le graphique expérimental, moyennant deux translations, qui donneront respectivement log A et log $\sqrt{n}$, et l'on aura, pour déterminer x et s, les deux équations, suffisamment approchées :

$$2\pi^{-\frac{1}{2}}(1+2x)\,s\gamma^{-1}=A,\qquad \frac{s(1-x)}{\gamma x}\simeq\sqrt{n}.$$

D'où

$$x\simeq\frac{A\sqrt{\pi}}{2(\sqrt{n}+\sqrt{\pi})},\qquad s=\frac{\sqrt{\pi}\,\gamma A}{1+2x},\qquad R=x\gamma s^{-2}.$$

Cette méthode a été appliquée, avec plein succès, au dépouillement de mesures de J. Martinet. Le détail des calculs sera donné ailleurs.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) P. VERNOTTE, *Chaleur et Industrie*, 9, 1937, p. 330-338; *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 224, 1949.

(2) J. MARTINET, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° NT 108, 1962.

(3) P. VERNOTTE, *Ann. franç. chronom.*, 2e série, 16, 32e année, 2e trim., p. 95-99.

(29, *avenue Félix-Faure, Paris*, 15e.)

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la température locale qui peut être obtenue par concentration de la lumière d'un laser.* Note (*) de M. **Alfred Kastler**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les lasers à rubis, à déclenchement retardé, permettent de développer une puissance lumineuse instantanée monochromatique de l'ordre de 100 MW pendant une durée d'éclair très brève de 40 ns, ce qui correspond à une énergie totale rayonnée de l'ordre de 4 J ou 1 cal-g dans l'éclair lumineux.

La cohérence spatiale de la lumière émise permet de concentrer cette énergie, à l'aide d'un condenseur de microscope, sur un spot lumineux dont le diamètre a, théoriquement, les dimensions de la longueur d'onde lumineuse. Envoyé sur un grain de matière absorbante, un volume de l'ordre du microncube peut subir ainsi une élévation de température considérable. On a pu produire de cette façon des effets spectaculaires : perforation instantanée d'une lame de tungstène ou d'autres substances réfractaires, évaporation du diamant, etc.

Une puissance de 100 MW, concentrée sur une section de 1 μ^2, correspond à un éclairement de 10^{16} W/cm^2. La densité d'énergie monochromatique concentrée dans le volume focal (1 μ^3) est alors de l'ordre de $10^{16}/c = 10^{16}/3.10^{10} = 3.10^5$ J/cm^3 $= 3.10^{12}$ erg/cm^3. La valeur du champ électrostatique de l'onde électromagnétique, qui correspond à cette densité d'énergie, atteint 30 V/Å.

A l'aide de la loi de Stefan, $u_\nu = a\mathrm{T}^4 = 7{,}62.10^{-15}\,\mathrm{T}^4$, on peut calculer la température à laquelle le rayonnement thermique d'une enceinte posséderait une densité d'énergie équivalente.

Cette température serait de l'ordre de $4{,}5.10^6$ degrés.

Mais supposons que l'énergie lumineuse incidente, au lieu de se propager au-delà de ce foyer, y soit arrêtée et absorbée par une paroi matérielle.

Si toute l'énergie de l'éclair était transformée localement en chaleur dans un volume de 1 μ^3 et si la matière échauffée avait une chaleur spécifique de l'ordre de celle d'un métal à basse température, la température pourrait atteindre localement une valeur de l'ordre de 10^{12} degrés.

Une telle évaluation n'a pas de sens, car à des températures aussi élevées, la chaleur spécifique du rayonnement noir du vide est devenue bien supérieure à celle de la matière. Nous serons plus près de la réalité en négligeant la chaleur spécifique de la matière vis-à-vis de celle du vide et en supposant que l'énergie confinée dans 1 μ^3 s'y transforme en rayonnement noir au contact de la matière. La loi de Stefan nous apprend alors, qu'avec l'énergie disponible de 4 J, on peut créer dans 1 μ^3 une température de l'ordre de 3.10^8 degrés.

Mais en fait, cette énergie d'incandescence ne reste pas confinée sur place. Elle est immédiatement rayonnée, et en une trentaine de nanosecondes elle est dispersée à des distances d'une dizaine de mètres.

. . . .

On peut atténuer considérablement cette perte par rayonnement en entourant le foyer incandescent d'un miroir hémisphérique qui renvoie le rayonnement vers son centre d'émission. Ce miroir doit posséder la propriété d'un filtre interférentiel de haute transparence pour la lumière monochromatique incidente du laser. Un tel dispositif est réalisable. Si nous donnons à ce miroir sphérique un rayon de 1 cm, les rayons lumineux, qui se croisent au centre, étalent l'énergie sur une longueur de 1 cm au lieu de la laisser concentrée sur 1 μ. La densité d'énergie au foyer se trouve ainsi divisée par 10^4. La température atteinte au foyer est alors encore de 3.10^7 degrés.

L'évaluation que nous venons de faire ne constitue qu'une approximation grossière. A l'heure actuelle, nous ignorons, pour des températures de cet ordre, la rapidité des processus de relaxation entre les différents degrés de liberté du rayonnement et de la matière. Mais nous avons des raisons de penser que les temps de relaxation correspondants sont brefs par rapport à la nanoseconde et que l'énergie monochromatique se transforme très vite en énergie d'incandescence. Le calcul précédent a été fait dans cette hypothèse.

La loi de Stefan en T^4 montre que la valeur de la température atteinte est peu sensible aux pertes. Si nous admettons que le rendement énergétique de l'opération n'est que de 1 % par rapport au calcul précédent, T^4 se trouve divisé par 100, T ne se trouve divisé que par $\sqrt[4]{100} = 3$. La température est encore de l'ordre de 10^7 degrés.

Une limitation sévère de l'échauffement ainsi évalué est causée par l'évaporation rapide de la matière incandescente. On pourrait être tenté de l'éviter en collant sur la paroi absorbante un bloc de verre ou d'un autre solide transparent. Mais, pour des champs électriques aussi élevés que ceux qui existent dans une onde électromagnétique condensée, les effets non linéaires dans les diélectriques conduisent à des processus d'ionisation interne. Il n'existe plus de corps transparents pour des densités lumineuses aussi élevées. Le seul milieu transparent utilisable est le vide. Pour réduire les pertes par évaporation, il faut chercher à abréger encore la durée de l'éclair.

Les lasers ne sont qu'au début de leur développement, et tout porte à penser que l'optique pourrait, d'ici peu, concurrencer la physique des plasmas pour la production de températures locales très élevées, de l'ordre du million de degrés. Des températures de cet ordre permettront d'amorcer — sans faire appel à la fission nucléaire — des réactions thermonucléaires de fusion.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Recherches, par exploration ultrasonique, sur la compressibilité de quelques sels fondus (sulfates, molybdates et tungstates alcalins) et leur exploitation thermodynamique.* Note (*) de Mme **Madeleine Blanc**, MM. **Lucien Deniélou** et **Georges Petit**, présentée par M. Jean Lecomte.

La connaissance simultanée des coefficients de dilatation, de compressibilité isotherme et de la chaleur spécifique forme un « tryptique » expérimental, particulièrement fécond dans l'étude thermodynamique générale de la matière [(1), (2)]. Nous avons tenté d'explorer ce domaine pour l'étude du liquide salin fusible à haute température.

Les coefficients de dilatation de ces liquides ont été déterminés au laboratoire par une méthode originale, sur laquelle nous ne nous étendrons pas ici (1).

Nous donnerons, tout d'abord, dans une première partie, les valeurs expérimentales portant sur les compressibilités adiabatiques χ_s, issues directement des données ultrasoniques des sels oxygénés complexes fondus.

Nous étudierons ensuite avec plus de détails un sel (SO_4Na_2).

Le principe de la méthode ultrasonique expérimentale a déjà donné lieu à un exposé succinct de l'un d'entre nous (3).

Les sels étudiés furent :

1° Les dérivés sodiques des sels à anions oxygénés complexes, dérivant d'atomes centraux tétracoordonnés du type $(SO_4)^{=}$. Ce sont les : sulfate, chromate, molybdate et tungstate de sodium. Il était ainsi possible de constater l'influence de la nature de l'atome central sur les paramètres thermodynamiques envisagés.

2° Les dérivés à même anion complexe ne différant que par l'ion alcalin. Ce sont :

a. d'une part, les sulfates de lithium et de sodium;

b. d'autre part, les tungstates de sodium et de potassium.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants et dans le graphique général qui les résume.

Il s'en dégage les conclusions suivantes (sauf pour le chromate de sodium dont nous ignorons le coefficient de dilatation).

a. Les variations de χ_s sont pratiquement linéaires en fonction de la température;

b. Pour un même cation, la compressibilité adiabatique augmente avec la masse atomique croissante de l'atome central de l'anion complexe tétracoordonné;

c. Pour un même anion, cette compressibilité augmente lorsque le cation est plus gros (passage de lithium au sodium, du sodium au potassium).

Ce fait a déjà été noté pour les halogénures alcalins.

SO_4Na_2, liquide (F 1 157°K) (4).

T (°C).	T (°K).	V^L (m/s).	ρ^L.	$\chi_S^L \cdot 10^{12}$. (C. G. S.)	α^L.	C_p^L.
1 000	1 273	1 980	2,015	12,6	2,38	47,18
970	1 243	1 995	2,030	12,3	2,38	47,18
940	1 213	2 010	2,044	12,1	2,38	47,18
900	1 173	2 050	2,063	11,6	2,38	47,18

MoO_4Na_2, liquide (F 959°K) (4).

T (°C).	T (°K).	V (m/s).	ρ^L.	$\chi_S^L \cdot 10^{12}$ (C. G. S.).
995	1 268	1 650	2,610	14
950	1 223	1 680	2,638	13,4
900	1 173	1 700	2,668	12,9
850	1 123	1 729	2,700	12,4
800	1 073	1 740	2,735	12
750	1 023	1 760	2,764	11,6
700	973	1 800	2,795	11

WoO_4Na_2, liquide (F 966°K) (4).

T (°C).	T (°K).	V (m/s).	ρ^L.	$\chi_S^L \cdot 10^{12}$ (C. G. S.).
1 000	1 273	1 350	3,614	15,2
950	1 223	1 365	3,654	14,6
900	1 173	1 390	3,694	14
850	1 123	1 410	3,734	13,5
800	1 073	1 435	3,773	12,8
750	1 023	1 450	3,813	12,4
715	988	1 475	3,841	11,9

Li_2SO_4, liquide (F 1 133 °K) (4).

T (°C).	T (°K).	V (m/s).	ρ^L.	$\chi_S^L \cdot 10^{12}$ (C. G. S.).
1 000	1 273	2 220	1,946	10,4
970	1 243	2 230	1,956	10,2
940	1 213	2 260	1,968	9,9
900	1 173	2 300	1,984	9,5

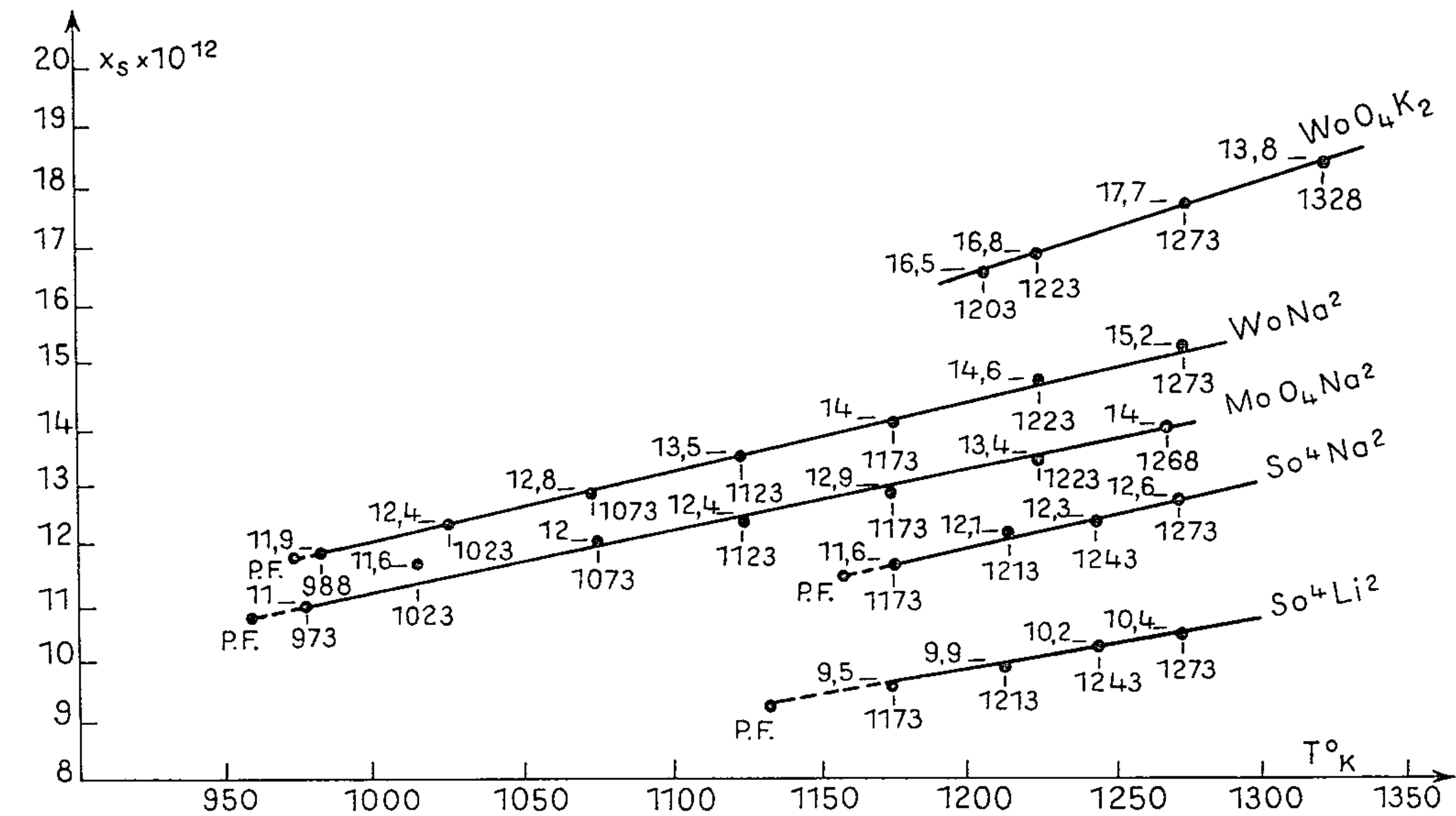
K_2WO_4, liquide (F 1 193°K) (4).

T (°C).	T (°K).	V (m/s).	ρ^L.	$\chi_S^L \cdot 10^{12}$ (C. G. S.).
1 050	1 323	1 200	3,791	18,3
1 000	1 273	1 220	3,795	17,7
950	1 223	1 250	3,798	16,8
930	1 203	1 260	3,801	16,5

En résumé, nous avons obtenu des premiers résultats intéressants, qui complétés par l'étude systématique des coefficients de dilatation et les

chaleurs spécifiques, nous donnent des bases solides pour l'étude thermodynamique générale d'un milieu salin igné (compressibilité isotherme χ_T, $C_p - C_v$, la pression interne, l'équation d'état, etc.).

Étude particulière plus complète d'un sel (SO_4Na_2). — Il est intéressant d'étudier un des sels précédents d'une façon plus complète. Ce sera SO_4Na_2, pour lequel nous possédons la valeur constante de C_p^L (5), qui nous permet de calculer γ, χ_T, V_f le volume libre et p_{int}, la pression interne. (Beaucoup



d'autres paramètres, qui feront l'objet d'une publication ultérieure, peuvent d'ailleurs être calculés.

(ρ, densité ; V_0, volume total ; $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\chi_T}{\chi_S}$; V_f = volume libre.)

$M = 142$. $\alpha^L = 2{,}38.10^{-4}$. $C_p^L = 47{,}18$ cal/mol.

T °C.	T °K.	ρ.	V_0^L (cm³).	$\chi_S \cdot 10^{12}$ (C. G. S.).	γ.	$\chi_T \cdot 10^{12}$ (C. G. S.).	C_v.	$C_p - C_v$.	V_f (cm³).	$\frac{V_f}{V_0}$ (%).	p_{int} (atm.).
1000	1273	2015	70,47	12,6	1,205	15,18	39,15	8,03	0,48	0,69	19707
970	1243	2030	69,95	12,3	1,203	14,79	39,21	7,97	0,45	0,65	19750
940	1213	2044	69,47	12,1	1,200	14,52	39,31	7,87	0,42	0,60	19630
900	1173	2063	68,83	11,6	1,200	13,92	39,31	7,87	0,38	0,55	19800

Nous voyons que plusieurs paramètres fondamentaux sont ainsi évaluables. Le nombre, un peu faible, donné pour la pression interne à T = 1213°K, provient sans doute d'une valeur de χ_S un peu forte. La valeur de 12 est plus probable, ce qui donne les valeurs suivantes sans doute meilleures :

T (°K).	ρ.	V_0.	$\chi_S \cdot 10^{12}$.	γ.	$\chi_T \cdot 10^{12}$.	C_v.	V_f.	$\frac{V_f}{V_0}$.	P_{int}.
1213........	2044	69,47	12	1,202	14,42	39,25	0,42	0,6 %	19768

Ces résultats, malgré la petitesse du domaine thermique exploré, montrent bien la variation des différents paramètres avec l'élévation de la température : décroissance de C_v et de la pression interne, augmentation de γ, des χ et du volume libre.

Enfin, notons que ces méthodes appliquées systématiquement aux solides et aux liquides à la fusion ne peuvent que donner des renseignements précieux dans l'étude de ce changement de phase, ce que nous étudierons ultérieurement.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) *Voir* à ce sujet : DENIÉLOU, *Diplômes d'Études supérieures*, Paris, 1963.

(2) BOCKRIS et RICHARDS, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 241, 1957, p. 44.

(3) Mme M. BLANC, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3131 et 254, 1962, p. 2532.

(4) Mlle C. BOURLANGE, *Thèse de Doctorat d'Université*, Paris, 1958.

(5) J. P. COUGHLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 868.

(6) Les formules utilisées sont les suivantes :

$$\gamma - 1 = \frac{TV\alpha_L^2}{\chi_T C_v}, \qquad \chi_T = \gamma\chi_S, \qquad C_v = \frac{C_p}{\gamma}, \qquad p_{int} = T\left(\frac{\alpha}{\chi_T}\right), \qquad V_f = \left[\frac{1}{U^L}\left(\frac{RT}{2(M_{SO_4}M_{Na}^2)^{\frac{1}{3}}}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^3 V.$$

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, Paris, 5e.*)

MAGNÉTISME. — *Antiferromagnétisme d'un système de spins* $S = 1/2$ *en présence d'un champ extérieur. Susceptibilités et corrélations de spin.* Note (*) de M. **Maurice Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le but de ce travail est d'obtenir, au-dessous de la température de Néel et en présence d'un champ magnétique appliqué, les corrélations de spin qui interviennent dans les problèmes de diffusion de neutrons et de phonons, ainsi que les susceptibilités. De même que dans la première partie de cette étude ([1]) — désignée ici par I — nous excluons le cas des champs intenses.

Ayant défini un paramètre de diagonalisation θ_k, nous avons donné dans I les expressions de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ et des quanta $\hbar\omega_k^\alpha$ et $\hbar\omega_k^\beta$. Nous avons montré aussi que les sous-aimantations $\langle S^z \rangle = S - n$ et $\langle s^z \rangle = -S + m$ sont données par un système de deux équations implicites couplées.

1. *Susceptibilité perpendiculaire* $\chi_\perp$. — Dans $\mathcal{H}$ les termes en H_x (champ perpendiculaire) ont un effet purement statique, affectant les énergies $\hbar\omega_0^\alpha$ et $\hbar\omega_0^\beta$ des seuls modes uniformes. Cette remarque nous a déjà permis d'expliquer la faible influence d'un champ perpendiculaire sur la température de Néel et de prévoir qu'un tel champ n'affectera pas non plus notablement la susceptibilité $\chi_\parallel$ et les corrélations de spin. Un calcul simple de perturbations permet d'exprimer les corrections ΔE^α et ΔE^β, donc la susceptibilité $\chi_\perp = -\partial^2/\partial H_x^2 (\Delta E^\alpha + \Delta E^\beta)$. En l'absence de champ parallèle $\vec{H}_z$, on trouve, jusqu'au voisinage immédiat de T_N :

$$(1) \qquad \chi_\perp = \frac{\mu^2 N}{2} \frac{1}{\hbar(2\omega_e + \omega_A)},$$

$\hbar\omega_e$ et $\hbar\omega_A$ étant les énergies d'échange et d'anisotropie. On retrouve donc, étendue à tout l'intervalle $0 < T < T_N$, l'expression de $\chi_\perp$ classique dans le domaine des ondes de spin. Le fait que $\chi_\perp$ dépend peu de la température a été maintes fois confirmé expérimentalement ([2]). En présence d'un champ parallèle, $\chi_\perp$ s'exprime simplement dans le domaine des ondes de spin ($n, m \ll S$) :

$$(2) \qquad \chi_\perp = \frac{\mu^2 N}{2} \frac{[\hbar\omega_e \operatorname{sh} 2\theta_0 + \hbar(\omega_e - \omega_A) \operatorname{ch} 2\theta_0][\operatorname{ch} 2\theta_0 + \operatorname{sh} 2\theta_0]}{[\hbar\omega_e \operatorname{sh} 2\theta_0 + \hbar(\omega_e + \omega_A) \operatorname{ch} 2\theta_0]^2 - (\mu H_z)^2}.$$

Ainsi $\chi_\perp$ devrait croître légèrement sous l'effet d'un champ $\vec{H}_z$. Ceci pourrait faire l'objet d'une vérification expérimentale. Il est à remarquer que (1) et (2) restent valables pour $S > 1/2$.

2. *Susceptibilité parallèle* $\chi_\parallel$. — Celle-ci est donnée par la formule de mécanique statistique :

$$\chi_\parallel = \frac{kT}{H_z} \frac{\partial}{\partial H_z} \left[\log \operatorname{Tr} \exp - \frac{\mathcal{H}}{kT} \right].$$

Dans le domaine des ondes de spin et pour des champs H_z petits devant KT/μ, on vérifie que

$$(3) \qquad \chi_{\parallel} = \frac{2\mu^2}{KT} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk \frac{e^{x_k}}{(e^{x_k} - 1)^2},$$

avec

$$x_k = \frac{\hbar}{KT} \sqrt{(\omega_e + \omega_A)^2 - \omega_e^2 \gamma_k^2}, \qquad \gamma_k = \frac{1}{z} \sum_{\delta} e^{ik\delta};$$

z, nombre de plus proches voisins d'un spin donné; δ, rayon vecteur entre un spin et ses plus proches voisins. $\chi_{\parallel}$ croît avec la température, d'abord exponentiellement, puis proportionnellement à T^2. Pour des températures plus élevées, comprises par exemple entre $T_N/3$ et $2T_N/3$, il est permis de considérer que les effets de H_z sur $1 - n/S = \langle S^z \rangle / S$ et sur $1 - m/S = -\langle s^z \rangle / S$ se compensent de telle sorte que $[(1 - n/S) + (1 - m/S)]$ et $\sqrt{(1 - n/S)(1 - m/S)}$ ne dépendent pas de H_z en première approximation. Dans ces conditions et pour $\mu H_z \ll KT$, on a, en vertu des expressions de $\mathcal{H}$, $\hbar\omega_k^\alpha$ et $\hbar\omega_k^\beta$ données dans I :

$$(4) \qquad \chi_{\parallel} = \frac{2\mu^2}{KT} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk \frac{e^{\left[1 - \frac{n(0)}{S}\right] x_k}}{\left\{ e^{\left[1 - \frac{n(0)}{S}\right] x_k} - 1 \right\}^2},$$

$n(0) = m(0)$ étant la déviation moyenne de spin sur l'un ou l'autre des sous-réseaux, en l'absence de champ. Dans cet intervalle de température, $\chi_{\parallel}$ croît avec T suivant une loi intermédiaire entre $\sim T$ et $\sim T^2$, conformément aux résultats expérimentaux ([2]). (3) et (4), comme (1) et (2) sont valables quel que soit S. Enfin, à la température T'_N ([1]) immédiatement inférieure à T_N, et pour $\mu H_z \ll KT_N$, on a ([1]) :

$$(5) \qquad \chi_{\parallel} = \frac{N}{2} \frac{\partial}{\partial H_z} \mu S \left(1 - \frac{n}{S}\right) = \frac{\mu^2 N}{2} \frac{1}{2\hbar(\omega_e + \omega_A)}.$$

Compte tenu du fait que l'énergie d'anisotropie est généralement très inférieure au couplage d'échange, on vérifie ainsi que $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$ au point de Néel.

En résumé, il est possible de rendre compte des traits essentiels de la susceptibilité magnétique dans l'intervalle $0 < T < T_N$.

3. *Corrélations de spin.* — Les opérateurs de spin ont été définis dans I. Pour obtenir les corrélations temporelles, il suffit de réécrire ces opérateurs en représentation de Heisenberg en utilisant les relations

$$\alpha_k^*(t) = \alpha_k^* e^{i\omega_k^\alpha t}; \qquad \alpha_k(t) = \alpha_k e^{-i\omega_k^\alpha t}; \qquad \beta_k^*(t) = \beta_k^* e^{i\omega_k^\beta t}; \qquad \beta_k(t) = \beta_k e^{-i\omega_k^\beta t}.$$

On trouve, avec $\langle n_k^{\alpha,\beta} \rangle = \left[e^{\hbar\omega_k^{\alpha,\beta}/KT} - 1 \right]^{-1}$:

$$(6) \qquad \langle S^+(R, t) S^+(0, 0) \rangle = \langle S^-(R, t) S^-(0, 0) \rangle$$
$$= \langle S^+(R, t) S^z(0, 0) \rangle = \langle S^-(R, t) S^z(0, 0) \rangle = 0,$$

(7) $\langle S^{+}(R, t)\, S^{-}(0, 0)\rangle$

$$= \left(1 - \frac{n}{S}\right) \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk\, e^{-ik.R} \left\{ (\langle n_k^\alpha \rangle + 1)\, e^{-i\omega_k^\alpha t} \operatorname{ch}^2\theta_k + \langle n_k^\beta \rangle e^{i\omega_k^\beta t} \operatorname{sh}^2\theta_k \right\},$$

(7′) $\langle S^{-}(R, t)\, S^{+}(0, 0)\rangle$

$$= \left(1 - \frac{n}{S}\right) \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk\, e^{ik.R} \left\{ \langle n_k^\alpha \rangle e^{i\omega_k^\alpha t} \operatorname{ch}^2\theta_k + (\langle n_k^\beta \rangle + 1)\, e^{-i\omega_k^\beta t} \operatorname{sh}^2\theta_k \right\},$$

(8) $\langle s^{+}(R, t)\, s^{-}(0, 0)\rangle$

$$= \left(1 - \frac{m}{s}\right) \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk\, e^{-ik.R} \left\{ (\langle n_k^\alpha \rangle + 1)\, e^{-i\omega_k^\alpha t} \operatorname{sh}^2\theta_k + \langle n_k^\beta \rangle e^{i\omega_k^\beta t} \operatorname{ch}^2\theta_k \right\},$$

(8′) $\langle s^{-}(R, t)\, s^{+}(0, 0)\rangle$

$$= \left(1 - \frac{m}{S}\right) \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk\, e^{ik.R} \left\{ \langle n_k^\alpha \rangle e^{i\omega_k^\alpha t} \operatorname{sh}^2\theta_k + (\langle n_k^\beta \rangle + 1)\, e^{-i\omega_k^\beta t} \operatorname{ch}^2\theta_k \right\},$$

(9)
$$\langle S^{z}(R, t)\, S^{z}(0, 0)\rangle = \langle S^z \rangle^2 + \left[\left(1 - \frac{n}{S}\right) \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3}\right]^2 \iint dk\, dk'\, e^{i(k-k').R}$$
$$\times \{ \langle n_k^\alpha \rangle (\langle n_{k'}^\alpha \rangle + 1)\, e^{i(\omega_k^\alpha - \omega_{k'}^\alpha)t} \operatorname{ch}^2\theta_k \operatorname{ch}^2\theta_{k'}$$
$$+ \langle n_{k'}^\beta \rangle (\langle n_k^\beta \rangle + 1)\, e^{i(\omega_{k'}^\beta - \omega_k^\beta)t} \operatorname{sh}^2\theta_k \operatorname{sh}^2\theta_{k'}$$
$$+ \langle n_k^\alpha \rangle \langle n_{k'}^\beta \rangle e^{i(\omega_k^\alpha + \omega_{k'}^\beta)t} \operatorname{ch}^2\theta_k \operatorname{sh}^2\theta_{k'}$$
$$+ (\langle n_k^\beta \rangle + 1)(\langle n_{k'}^\alpha \rangle + 1)\, e^{-i(\omega_{k'}^\alpha + \omega_k^\beta)t} \operatorname{sh}^2\theta_k \operatorname{ch}^2\theta_{k'} \},$$

(10)
$$\langle s^{z}(R, t)\, s^{z}(0, 0)\rangle = \langle s^z \rangle^2 + \left[\left(1 - \frac{m}{S}\right) \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3}\right]^2 \iint dk\, dk'\, e^{i(k-k').R}$$
$$\times \{ \langle n_k^\alpha \rangle (\langle n_{k'}^\alpha \rangle + 1)\, e^{i(\omega_k^\alpha - \omega_{k'}^\alpha)t} \operatorname{sh}^2\theta_k \operatorname{sh}^2\theta_{k'}$$
$$+ \langle n_{k'}^\beta \rangle (\langle n_k^\beta \rangle + 1)\, e^{i(\omega_{k'}^\beta - \omega_k^\beta)t} \operatorname{ch}^2\theta_k \operatorname{ch}^2\theta_{k'}$$
$$+ \langle n_k^\alpha \rangle \langle n_{k'}^\beta \rangle e^{i(\omega_k^\alpha + \omega_{k'}^\beta)t} \operatorname{ch}^2\theta_{k'} \operatorname{sh}^2\theta_k$$
$$+ (\langle n_k^\beta \rangle + 1)(\langle n_{k'}^\alpha \rangle + 1)\, e^{-i(\omega_{k'}^\alpha + \omega_k^\beta)t} \operatorname{sh}^2\theta_{k'} \operatorname{ch}^2\theta_k \}.$$

Enfin, pour les corrélations entre spins n'appartenant pas au même sous-réseau :

(11)
$$\langle S^{+}(R, t)\, s^{+}(0, 0)\rangle = \langle S^{-}(R, t)\, s^{-}(0, 0)\rangle$$
$$= \langle S^{+}(R, t)\, s^{z}(0, 0)\rangle = \langle S^{-}(R, t)\, s^{z}(0, 0)\rangle = 0,$$

(12)
$$\langle S^{+}(R, t)\, s^{-}(0, 0)\rangle = \langle s^{-}(R, t)\, S^{-}(0, 0)\rangle = \sqrt{\left(1 - \frac{n}{S}\right)\left(1 - \frac{m}{S}\right)} \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk\, e^{-ik.R}$$
$$\times \left\{ (\langle n_k^\alpha \rangle + 1)\, e^{-i\omega_k^\alpha t} + \langle n_k^\beta \rangle e^{i\omega_k^\beta t} \right\} \frac{\operatorname{sh} 2\theta_k}{2},$$

(12′)
$$\langle S^{-}(R, t)\, s^{+}(0, 0)\rangle = \langle s^{-}(R, t)\, S^{+}(0, 0)\rangle = \sqrt{\left(1 - \frac{n}{S}\right)\left(1 - \frac{m}{S}\right)} \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk\, e^{ik.R}$$
$$\times \left\{ \langle n_k^\alpha \rangle e^{i\omega_k^\alpha t} + (\langle n_k^\beta \rangle + 1)\, e^{-i\omega_k^\beta t} \right\} \frac{\operatorname{sh} 2\theta_k}{2},$$

(13)
$$\langle S^{z}(R, t)\, s^{z}(0, 0)\rangle = \langle S^z \rangle \langle s^z \rangle - \left(1 - \frac{n}{S}\right)\left(1 - \frac{m}{S}\right) \left[\frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3}\right]^2 \iint dk\, dk'\, e^{i(k-k').R}$$
$$\times \{ \langle n_k^\alpha \rangle (\langle n_{k'}^\alpha \rangle + 1)\, e^{i(\omega_k^\alpha - \omega_{k'}^\alpha)t}$$
$$+ \langle n_{k'}^\beta \rangle (\langle n_k^\beta \rangle + 1)\, e^{i(\omega_{k'}^\beta - \omega_k^\beta)t}$$
$$+ \langle n_k^\alpha \rangle \langle n_{k'}^\beta \rangle e^{i(\omega_k^\alpha + \omega_{k'}^\beta)t}$$
$$+ (\langle n_k^\beta \rangle + 1)(\langle n_{k'}^\alpha \rangle + 1)\, e^{-i(\omega_{k'}^\alpha + \omega_k^\beta)t} \} \frac{\operatorname{sh} 2\theta_k \operatorname{sh} 2\theta_{k'}}{4}.$$

On retrouve évidemment comme cas particulier les corrélations obtenues dans un précédent travail ([3]) en l'absence de champ magnétique. D'autre part, on peut vérifier sur (9) et (10) que $\langle (S^z)^2 \rangle = \langle (s^z)^2 \rangle = S^2 = 1/4$; ce résultat justifie définitivement le choix $\alpha = \beta = 2$ (*voir* I). Les corrélations obtenues ici cessent d'être valables au voisinage immédiat de T'_N puisque les fluctuations de la sous-aimantation s^z ne peuvent plus être négligées devant sa valeur moyenne. Il faut alors mettre en œuvre un formalisme adapté à la diffusion magnétique critique ([4]).

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) M. Papoular, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 109.

(2) T. Nagamiya, K. Yosida et R. Kubo, *Adv. in Phys.*, 4, n° 13, 1955.

(3) J. Seiden et M. Papoular, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3838.

(4) L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Cours de Physique théorique*, 8, chap. V; P. G. de Gennes, *Theory of Neutron Scattering by Magnetic Crystals*, in *Magnetism*, III, Academic Press, 1963; J. Villain, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 622.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Traînage magnétique de diffusion dans le nickel pur irradié aux neutrons à* 28°K. Note (*) de MM. **Pierre Peretto**, **Pierre Moser** et **Daniel Dautreppe**, transmise par M. Louis Néel.

Après irradiation aux neutrons à 28°K, le nickel présente plusieurs bandes de traînage magnétique dues à des défauts différents. Les énergies de réorientation et de guérison de ces défauts sont déterminées.

Nous avons déjà signalé l'intérêt du traînage magnétique de diffusion dans l'étude de la structure des défauts créés par irradiation des métaux ferromagnétiques [(1), (2), (3)].

Nous avons irradié dans une boucle à néon liquide (4) immergée dans la pile piscine Mélusine du C. E. N. de Grenoble des échantillons de nickel Johnson Matthey. Après une dose de 3.10^{17} n. v. t. (d'énergie supérieure à 1 MeV) nous avons effectué *in situ* des montées linéaires à des températures croissantes suivies de descentes brusques à 27°K. Nous avons ainsi mis en évidence quatre bandes de traînage correspondant à quatre groupes de défauts distincts (*fig.* 1 et 2) dont nous avons étudié la guérison; la figure 3 montre l'évolution de l'amplitude de traînage A qui pour chaque bande est proportionnelle à la concentration du défaut correspondant.

La bande 1*a* très marquée correspond à un défaut dont l'énergie de réorientation par rapport à l'aimantation spontanée est de 0,15 ± 0,03eV; elle se recuit entre 55 et 80°K.

Le défaut responsable de cette bande effectue à la température de mi-recuit environ 70 sauts avant de s'annihiler.

L'hypothèse d'une cinétique d'ordre 2 est vraisemblable car elle conduit à une énergie de guérison voisine de l'énergie de réorientation (soit 0,15 eV) par contre une cinétique d'ordre 1 donnerait environ la moitié de cette

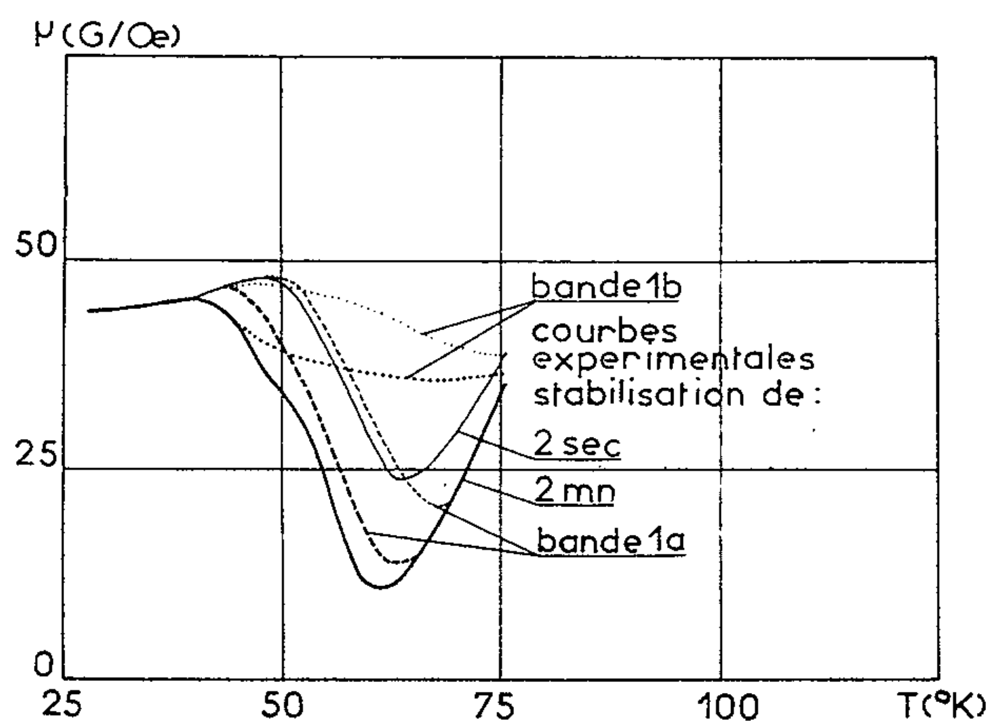


Fig. 1. — Bandes 1*a* et 1*b* tracées au cours d'une montée linéaire de température jusqu'à 75°K.

valeur. Il semble donc que le défaut créant cette bande soit l'interstitiel de nickel s'annihilant par recombinaison sans corrélation dans les lacunes. Si c'est le cas cet interstitiel serait dans la configuration « intersticialcy » [5] et non pas au centre du cube où sa position symétrique ne pourrait donner lieu à du traînage magnétique.

La bande 1 *b* qui est en fait presque superposée à la bande 1 *a* disparaît entre 55 et 70°K. Elle correspond à un défaut dont l'énergie de réorien-

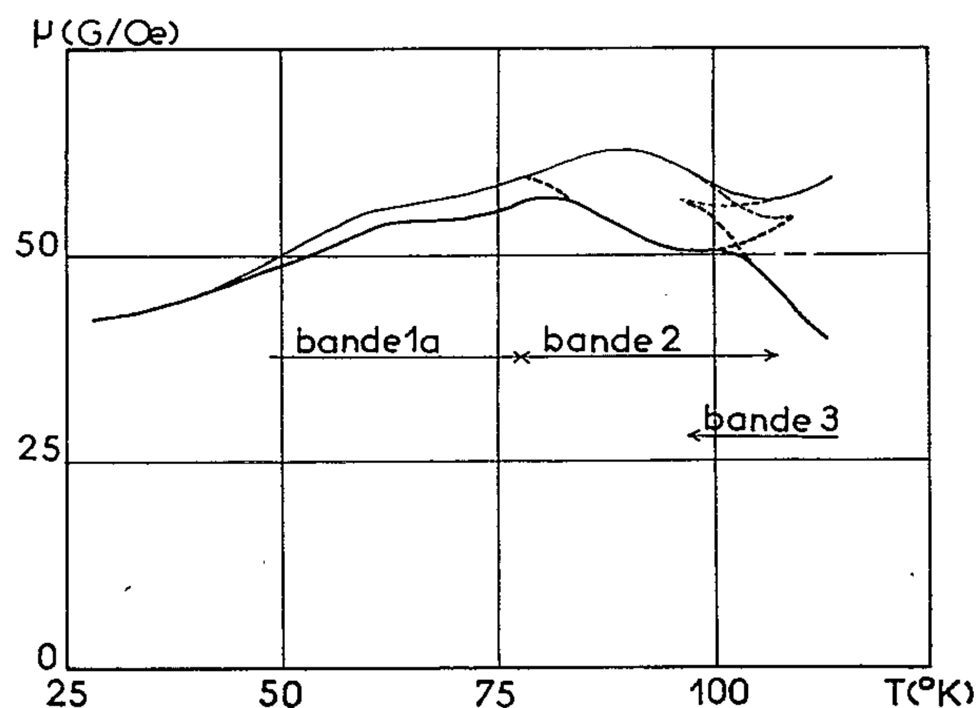


Fig. 2. — Bandes 2 et 3 tracées au cours d'un recuit linéaire de température après guérison des bandes 1.

tation est de 0,17 ± 0,04 eV. Les recuits des bandes 1 *a* et 1 *b* correspondent au premier stade de recuit de la résistivité [6].

La bande 2 disparaît entre 80 et 125°K et l'énergie de réorientation du défaut correspondant est de 0,21 ± 0,04 eV. La disparition de la bande 2 correspond au deuxième stade de recuit de la résistivité.

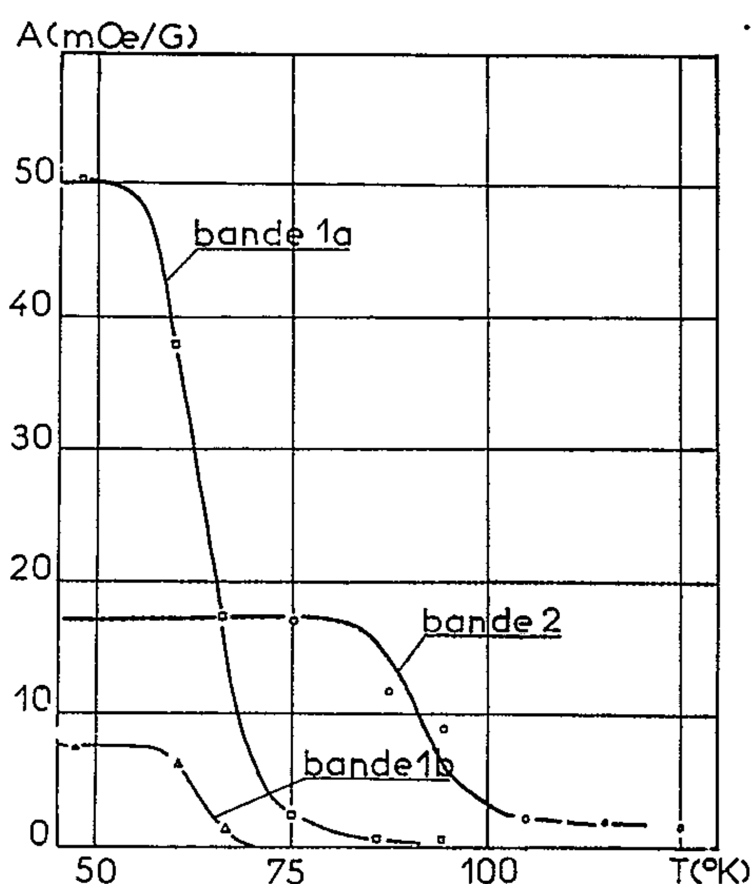


Fig. 3. — Recuit des bandes :
Amplitude de traînage A en fonction de la température de recuit.

Le défaut responsable de la bande 3 paraît être un défaut complexe car son énergie de réorientation évolue au cours du recuit : la bande se déplace (*fig.* 4). Elle disparaît vers 400°K ce qui permet de l'assimiler au troisième stade de recuit. Mais il semble difficile d'attribuer à ce stade la guérison des « dumb-bells » (7) car de tels défauts devraient conserver au cours du recuit, une facilité de réorientation constante.

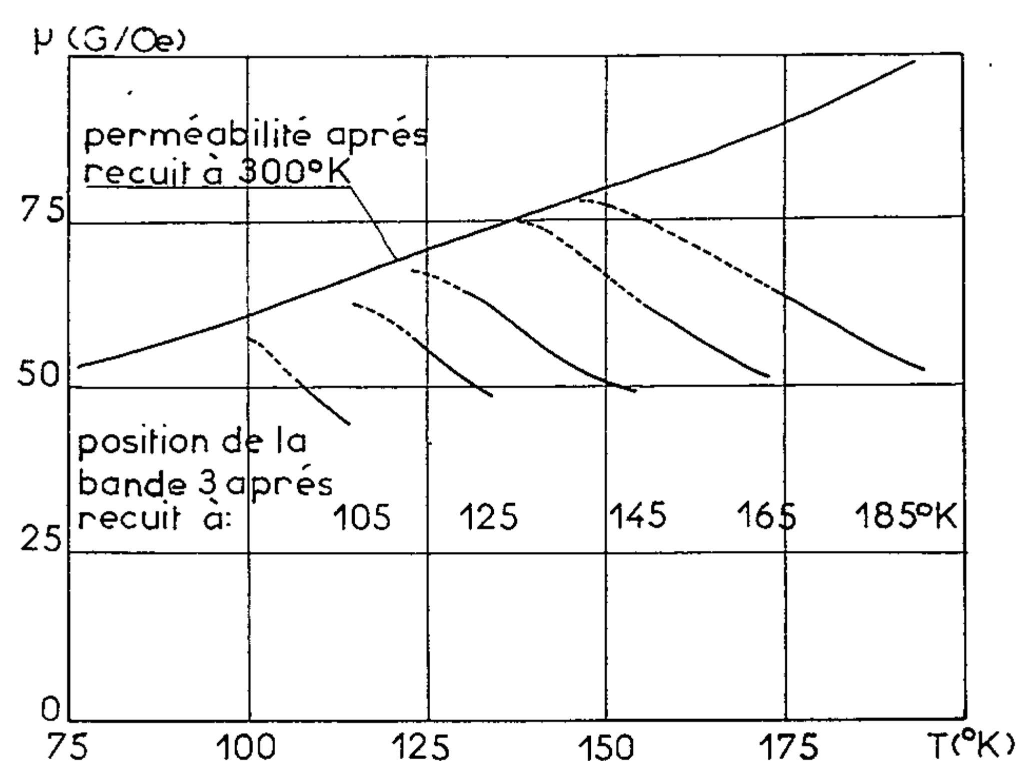


Fig. 4. — Recuit de la bande 3 : la bande se déplace au cours du recuit.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 5.

(2) P. Moser et D. Dautreppe, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 7.

(3) P. Brissonneau, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, n° 1, 1958, p. 22 à 51.

(4) L. Bochirol, J. Doulat, A. Lacaze et L. Weil, 11e *Congrès international du froid*, Munich, 27 août-4 septembre 1963.

(5) Huttington, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1092.

(6) Blewitt, Klabunde et Coltmann, *O. R. N. L.*, 3017, 1960.

(7) Seeger, Kronmuller et Jager, Max Plank Institut für Metallforschung-Electrical, Magnetic and Mechanical studies of recovery in Nickel (short notes), 1962.

(*Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Croissance transitoire des ondes de spin avec pompage longitudinal.* Note (*) de M. **Henri Le Gall**, transmise par M. Louis Néel.

Différents auteurs [(1), (2)] ont étudié les phénomènes non linéaires dans les ferrites lorsque le champ magnétique hyperfréquence d'amplitude h est appliqué parallèlement au champ magnétique continu interne H (technique dite du pompage longitudinal). Dans leurs travaux expérimentaux, le champ critique h_{crit} était déterminé en fonction de H en observant l'apparition d'un changement sur des impulsions hyperfréquence de courte durée ($< 5\ \mu$s) transmises ou réfléchies par une cavité contenant l'échantillon. La présente Note traite un autre aspect du phénomène. Elle analyse, en fonction de H et h, la croissance transitoire des populations u_k d'ondes de spin, immédiatement après l'application d'une impulsion de forte amplitude et de longue durée (environ 300 μs). A cet effet, on mesure le temps τ nécessaire pour obtenir une valeur donnée u_k de la population d'onde de spin. L'excitation des magnons se traduit par une absorption sur l'impulsion transmise un certain temps après l'application de celle-ci. Nous avons choisi τ correspondant à une absorption moitié, les phénomènes de saturation qui définissent l'état stationnaire d'absorption, n'étant pas encore prédominants.

Théorie. — On sait (1) que lorsque l'amplitude du champ hyperfréquence de pulsation ω dépasse le seuil critique défini par

$$h_{\text{crit}} = \frac{\omega}{\omega_M} \min_k \frac{\Delta H_k}{\sin^2\theta_k} \tag{1}$$

des ondes de spin de fréquence $\omega_k = \omega/2$ sont excitées et croissent suivant une loi exponentielle du type

$$u_k = A_{\exp} \frac{[|C_k|}{2} - \eta_k]t, \qquad \text{avec} \quad |C_k| = \gamma h \sin^2\theta_k \frac{\omega_M}{\omega}, \tag{2}$$

$$\eta_k = \frac{\gamma \Delta H_k}{2}, \tag{3}$$

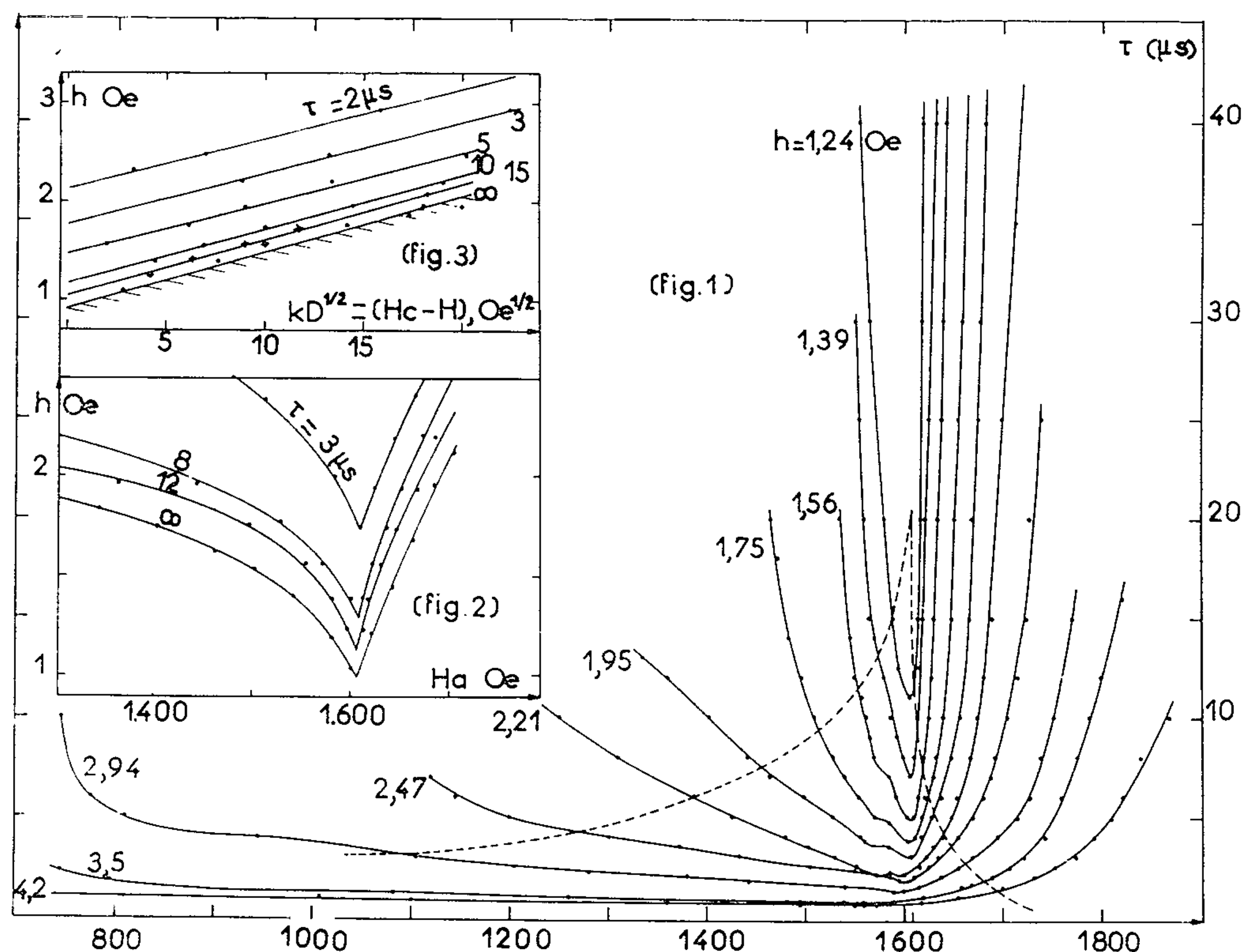
ΔH_k est la largeur de raie équivalente du magnon de vecteur d'onde k. Une valeur donnée u_k de la population des ondes de spin est obtenue en un temps τ d'autant plus court, que la puissance de pompage est plus grande (C_k élevé). Par suite le temps τ nécessaire pour obtenir une amplitude déterminée est inversement proportionnel à $[(|C_k|/2) - \eta_k]$:

$$\tau\left[\frac{|C_k|}{2} - \eta_k\right] = B \qquad (B = \text{Cte}). \tag{4}$$

Cherchons la relation entre τ et H. En tenant compte de (1), (2) et (3), (4) devient

$$\tau = \frac{2B\omega}{\gamma\omega_M \sin^2\theta_k (h - h_{\text{crit}})}. \tag{5}$$

Pour des valeurs faibles du champ magnétique continu (champ magnétique interne inférieur à $H_c = -2\pi M + [(2\pi M)^2 + (\omega/2\gamma)^2]^{1/2}$), les ondes de spin créées se propagent dans des directions perpendiculaires à H ($\theta_k = \pi/2$) (1). Par ailleurs, pour $H < H_c$, les processus de relaxation de ces magnons conduisent à des transitions dans lesquelles un magnon est annihilé et deux magnons sont créés (partage d'un magnon) et à des transitions dans lesquelles deux magnons sont annihilés et un magnon créé (confluence de deux magnons). Ces processus à trois magnons entraînent une croissance proportionnelle du taux de relaxation avec le vec-



teur d'onde k [(3), (4)]. Schlömann a calculé le taux de relaxation dû aux deux transitions définies ci-dessus pour $\theta_k = \pi/2$ (5). En tenant compte de (1) et (3), il a obtenu une loi du type

$$h_{\text{crit}} = \alpha + \beta (H_c - H)^{\frac{1}{2}}, \tag{6}$$

α et β contiennent respectivement les contributions des processus de « partage de un magnon » et de « confluence de deux magnons », au terme de relaxation. Par suite, compte tenu de (5) et (6), nous obtenons finalement la relation cherchée

$$\tau = \frac{2B\omega}{\gamma\omega_M\left[h - \alpha - \beta(H_c - H)^{\frac{1}{2}}\right]} \tag{7}$$

qui donne la variation quadratique de τ en fonction de H pour un champ hyperfréquence appliqué d'amplitude h.

Résultats. — Les mesures ont été réalisées à 9,43 GHz et à la température ambiante. L'échantillon constitué par une sphère de grenat d'yttrium-fer de 1,2 mm de diamètre et de 0,7 Oe de largeur de raie était placé à un maximum de champ magnétique hyperfréquence dans une cavité résonnant sur le mode TE_{111}.

Les variations de τ en fonction du champ continu appliqué H_a ont été relevées et sont représentées pour différentes valeurs du champ hyperfréquence h, par le réseau de la figure 1. L'accord est excellent avec la formule théorique (7) que nous avons obtenue plus haut dans le cas où $H < H_c$. La constante B de l'équation (7) a été ajustée de manière à faire coïncider les valeurs théoriques et expérimentales. Du réseau expérimental (*fig.* 1), on déduit le réseau $h = f(H)$ de paramètre τ (*fig.* 2). Par extrapolation linéaire en $1/\tau$ sur ce réseau on obtient la courbe limite $h_{\text{crit}} = f(H)$, correspondant à l'apparition des instabilités d'ondes de spin après un temps τ infini ; c'est la courbe dénommée, en raison de sa forme caractéristique, « courbe papillon » par Le Craw et Spencer et dont le minimum correspond à H_c.

Enfin, pour $H < H_c$, il est intéressant de tracer les courbes

$$h = f(H_c - H)^{\frac{1}{2}} \quad \text{à } \tau \text{ constant.}$$

Mais nous savons d'après les propriétés de la courbe papillon (²), que les magnons se propageant dans une direction perpendiculaire à H (donc pour $H < H_c$) ont des vecteurs d'onde de valeur croissant suivant la loi

$$k = \left(\frac{H_c - H}{D}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{8}$$

On obtient alors un réseau de droites parallèles $h = f(k)$ à τ constant (*fig.* 3). La relation (7) permet de déterminer immédiatement l'équation de ces droites, soit

$$h = \beta (H_c - H)^{\frac{1}{2}} + \alpha + \frac{2B\omega}{\tau\gamma\omega_M}. \tag{9}$$

Pour τ infini, nous retrouvons la droite correspondant au seuil critique et définie dans la référence (⁵). Toutes les droites de la figure 3 ont la même pente β, ce qui confirme, d'après les calculs de Schlömann (⁵), qu'au premier ordre, le processus de confluence de deux magnons entraîne un taux de relaxation η_k proportionnel à k, quelle que soit la puissance de pompage.

Pour une amplitude donnée de h, la courbe $\tau = f(H)$ présente une « largeur de raie » d'autant plus étroite que h est plus faible, pour tendre vers la courbe limite à une droite pour $h = h_{\text{crit}}$. On peut alors conclure en se référant à la figure 1 et à la formule (8), que les magnons excités à faible puissance de pompage ont des vecteurs d'onde petits ou nuls parce que leur « largeur de bande » d'excitation suivant l'axe des champs continus reste étroite. Par contre à puissance de pompage élevée, la zone d'excitation

des magnons suivant l'axe H_a s'accroît fortement et la contribution de magnons de k élevé aux processus de relaxation, devient possible.

Remarques. — 1° Le réseau $\tau = f(H)$ présente deux anomalies par rapport au réseau idéal. Pour $h > 2{,}47$ Oe, les courbes accusent un redressement assez brutal pour des champs continus inférieurs à 900 Oe.

Pour $H_a = 1585$ Oe environ, les courbes présentent un pic. Observé pour la première fois sur la courbe papillon par Turner (6) le pic traduit une interaction des magnons avec des phonons de même fréquence et de même vecteur d'onde.

2° La courbe en pointillé, en forme de courbe papillon renversée, délimite une zone dans laquelle apparaissent des phénomènes de relaxation sur les impulsions transmises par la cavité.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) E. Schlömann et R. I. Joseph, *J. Appl. Phys.*, 32, n° 6, 1961, p. 1006-1014.
(2) U. Milano et E. Schlömann, *Proc. I. E. E.*, 109, Part B, 1962, Suppl. n° 21.
(3) T. Kasuya, *Progr. Theoret. Phys.* (Kyoto), 12, 1954, p. 802.
(4) M. Sparks et C. Kittel, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 232.
(5) E. Schlömann, *Phys. Rev.*, 121, n° 5, 1961, p. 1312-1319.
(6) E. H. Turner, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 100.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Diffraction des ondes électromagnétiques par un réseau transparent à profil sinusoïdal. Influence du pas et de l'amplitude des ondulations.* Note (*) de M. **Roger Deleuil**, présentée par M. Jean Laval.

On rappelle les équations permettant l'étude de la diffraction d'une onde plane par un réseau transparent sinusoïdal sous incidence quelconque (1). On précise la forme prise par ces équations lorsque le pas du réseau est inférieur à la longueur d'onde de la vibration incidente. On donne quelques résultats montrant l'influence des caractéristiques du réseau sur l'amplitude complexe des ondes planes diffractées.

Dans une Note précédente (1), nous avons établi, en collaboration avec P. Bousquet, les systèmes d'équations permettant de calculer les amplitudes complexes des ondes planes, ordinaires et évanescentes, diffractées par un réseau à profil sinusoïdal éclairé sous une incidence i quelconque. Ces équations sont générales; elles s'appliquent à un réseau de pas quelconque tracé sur une substance transparente ou absorbante et quel que soit l'angle d'incidence.

Nous nous proposons ici d'étudier le cas plus particulier de la diffraction par un réseau sinusoïdal transparent, de pas c inférieur à la longueur d'onde, éclairé sous incidence oblique. Nous généralisons ainsi une étude analogue, effectuée précédemment (2) par P. Bousquet, dans le cas de l'incidence normale. Les conventions et notations utilisées ici sont celles des articles précédemment cités [(1), (2)]. Rappelons seulement que le plan xOy est le plan moyen du réseau. Ce dernier, d'équation $z = a\cos(2\pi x/c)$ sépare le milieu (1) d'indice 1, du milieu (2) d'indice n.

Dans la Note précédente (1), les deux couples d'équations trouvés correspondent respectivement aux cas où le champ électrique de l'onde incidente est, soit perpendiculaire, soit parallèle au plan d'incidence; ils résolvent complètement le problème du calcul des différents champs diffractés par un réseau de pas c quelconque.

Supposons maintenant le pas c suffisamment petit $\{c < [\lambda/(n + \sin i)]\}$, pour que les seules ondes diffractées réelles soient les ondes d'ordre zéro, c'est-à-dire les deux ondes régulièrement réfléchie et transmise, dont les amplitudes sont notées E''_0 et E'_0. Les ondes d'ordre supérieur, obtenues pour $|m| \geq 1$, qui sont diffractées par réflexion comme par transmission, sont des ondes évanescentes. Les paramètres w''_m et w'_m (1) qui caractérisent leur direction sont imaginaires; ils s'écrivent en effet :

$$w''_m = j\sqrt{\left(\sin i + \frac{m\lambda}{c}\right)^2 - 1}, \qquad w'_m = -j\sqrt{\left(\sin i + \frac{m\lambda}{c}\right)^2 - n^2}.$$

Donc, les arguments des fonctions de Bessel, qui sont de la forme kaw_m^r et kaw_m^t, sont également imaginaires. Posons $kaw_m^r = ju_m$ et $kaw_m^t = -jv_m$.

Nous sommes amenés à remplacer les fonctions de Bessel J_n par les fonctions de Bessel modifiées de première espèce I_n, déduites des précédentes par les relations

$$J_n(jx) = j^n I_n(x) \qquad \text{et} \qquad J_n(-jx) = j^{-n} I_n(x).$$

Dans ces conditions, les systèmes linéaires qui permettent de calculer les amplitudes E_m^r et E_m^t des différentes ondes planes diffractées des deux côtés du dioptre prennent les formes suivantes, pour les deux directions de polarisation :

A. Le champ électrique incident est perpendiculaire au plan d'incidence :

$$(\mathrm{A}) \quad \begin{cases} (-1)^{\nu-1} J_\nu(ka\cos i)\, E_0^r + J_\nu(kan\cos r)\, E_0^t \\ \qquad - \displaystyle\sum_{m=-\infty}^{-1} j^{-m} A_{\nu,m} + \sum_{m=+1}^{+\infty} j^{-m} A_{\nu,m} = J_\nu(ka\cos i)\, E^i, \\ (-1)^\nu \cos i\, J_\nu(ka\cos i)\, E_0^r + n\cos r\, J_\nu(kan\cos r)\, E_0^t \\ \qquad - \displaystyle\sum_{m=-\infty}^{-1} j^{-m} B_{\nu,m} - \sum_{m=+1}^{+\infty} j^{-m} B_{\nu,m} = \cos i\, J_\nu(ka\cos i)\, E^i, \end{cases}$$

avec

$$A_{\nu,m} = j^{-\nu-m} I_{\nu-m}(v_m)\, E_m^t - j^{\nu-m} I_{\nu-m}(u_m)\, E_m^r$$

et

$$B_{\nu,m} = j^{1-\nu-m} \frac{v_m}{ka}\left[1 - \frac{m(m+\nu)\,k^2a^2}{v_m^2}\,\frac{\lambda^2}{c^2}\right] I_{\nu-m}(v_m)\, E_m^t$$
$$- j^{1-\nu-m} \frac{u_m}{ka}\left[1 - \frac{m(m+\nu)\,k^2a^2}{u_m^2}\,\frac{\lambda^2}{c^2}\right] I_{\nu-m}(u_m)\, E_m^r.$$

B. Le champ électrique incident est parallèle au plan d'incidence :

$$(\mathrm{B}) \quad \begin{cases} (-1)^{\nu-1} J_\nu(ka\cos i)\, H_0^r + J_\nu(kan\cos r)\, H_0^t \\ \qquad + \displaystyle\sum_{m=-\infty}^{-1} j^{-m} C_{\nu,m} + \sum_{m=+1}^{+\infty} j^{-m} C_{\nu,m} = J_\nu(ka\cos i)\, H^i, \\ (-1)^\nu \cos i\, J_\nu(ka\cos i)\, H_0^r + \dfrac{\cos r}{n} J_\nu(kan\cos r)\left[1 + \dfrac{\lambda}{c}\,\dfrac{\nu(1-n^2)\sin i}{n^2\cos^2 r}\right] H_0^t \\ \qquad - \displaystyle\sum_{m=-\infty}^{-1} j^{-m} D_{\nu,m} - \sum_{m=-1}^{-\infty} j^{-m} D_{\nu,m} = \cos i\, J_\nu(ka\cos i)\, H^i, \end{cases}$$

avec

$$C_{\nu,m} = j^{-\nu-m} I_{\nu-m}(v_m)\, H_m^t - j^{\nu-m} I_{\nu-m}(u_m)\, H_m^r$$

et

$$D_{\nu,m} = j^{1-\nu-m} \frac{v_m}{kan^2}\left\{1 - \frac{\lambda}{c}\,\frac{(m+\nu)\,k^2a^2}{v_m^2}\left[\frac{m\lambda}{c} + (1-n^2)\sin i\right]\right\} I_{\nu-m}(v_m)\, H_m^t$$
$$+ j^{1+\nu-m} \frac{u_m}{ka}\left[1 - \frac{m(m+\nu)\,k^2a^2}{u_m^2}\,\frac{\lambda^2}{c^2}\right] I_{\nu-m}(u_m)\, H_m^r.$$

Les systèmes linéaires A et B étant infinis, leur résolution ne peut être qu'approchée. Celle-ci s'effectue suivant la méthode utilisée par P. Bousquet en (2), c'est-à-dire par résolutions successives de systèmes limités d'ordre croissant. Cette méthode n'est valable que si l'on peut vérifier que la suite des valeurs obtenues pour chaque inconnue converge assez rapidement. C'est effectivement ce que nous avons constaté dans le cas présent; ce résultat s'explique par le fait que l'amplitude des ondes évanescentes décroît très rapidement quand leur ordre augmente. Par ailleurs, nous avons vérifié que les solutions trouvées satisfont au principe de conservation de l'énergie

$$1 = (E''_0)(E''_0)^* + n\frac{\cos r}{\cos i}(E'_0)(E'_0)^*.$$

en ayant posé $E^i = 1$.

Les coefficients des systèmes A et B dépendent des quatre paramètres : n, i, L et K, où les quantités $L = \lambda/c$ et $K = ka = 2\pi a/\lambda$ représentent l'importance relative du pas c et de l'amplitude a des ondulations du réseau vis-à-vis de la longueur d'onde utilisée. Pour des valeurs données de n, i, L et K, le calcul des coefficients du système et la résolution de celui-ci sont effectués sur l'ordinateur I. B. M. 7094. Nous obtenons ainsi les parties réelles et imaginaires des différents champs diffractés par le réseau. Il est alors possible de tracer les courbes représentant les variations du module et de la phase des champs électriques régulièrement réfléchi et transmis, en fonction de l'incidence, pour n, L et K donnés. Mais, il est surtout intéressant d'examiner comment ces courbes se modifient lorsque le pas et l'amplitude des ondulations varient.

Les courbes représentant les variations du facteur de réflexion se rapprochent évidemment d'autant plus de celles relatives au dioptre plan que les ondulations sont de plus faible amplitude. Pour $i = 0$, nous retrouvons bien entendu un résultat déjà mentionné par P. Bousquet en (2) : le facteur de réflexion diminue lorsque K augmente. Mais les phénomènes les plus intéressants concernent la vibration parallèle au plan d'incidence et se situent au voisinage de l'incidence brewstérienne i_B.

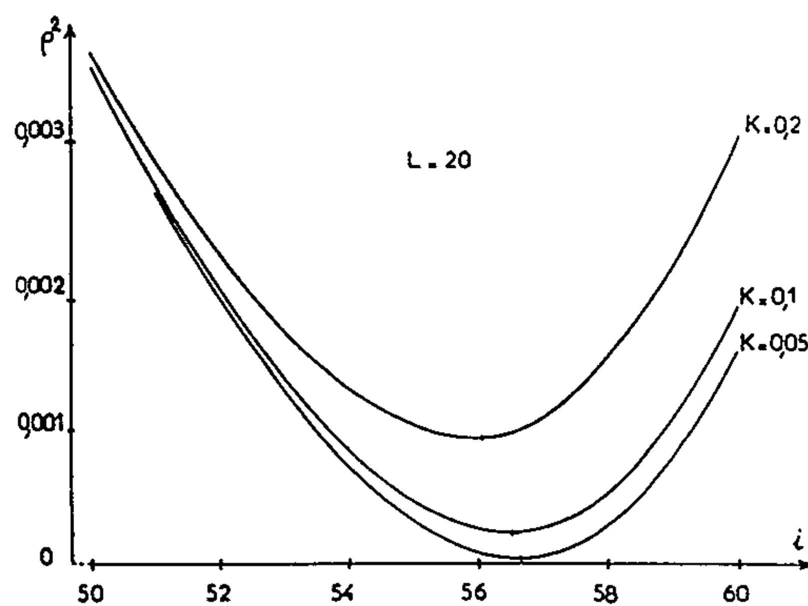


Fig. 1.

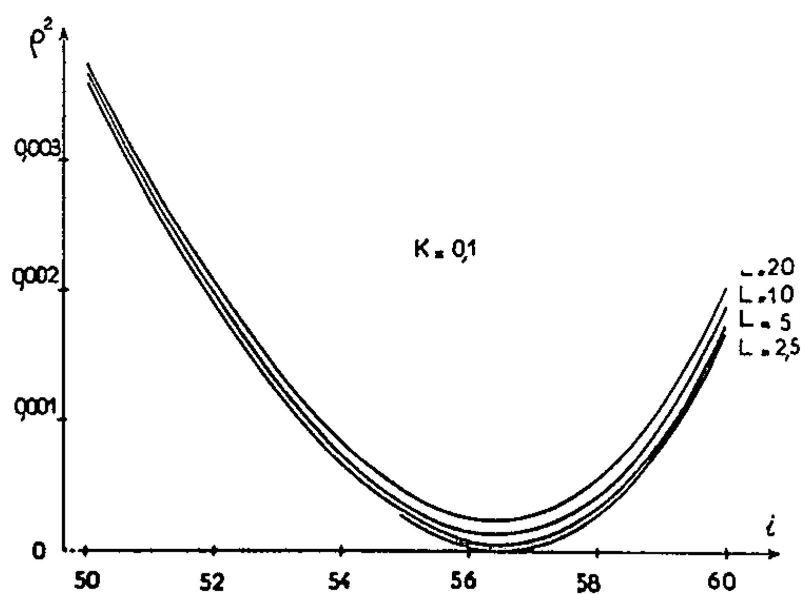


Fig. 2.

Pour un réseau de pas donné (L = Cte), on constate, lorsque K augmente, un déplacement très important de i_B (*fig.* 1); ρ^2 passe alors par un minimum, mais ne s'annule pas. Pour un réseau présentant des sillons de profondeur invariable (K = Cte), les mêmes phénomènes se retrouvent, mais avec moins d'ampleur, lorsque L croît (*fig.* 2). Les figures 3 et 4 représentent les variations de la phase φ de l'onde réfléchie, en fonction de l'incidence. On y remarque que φ varie de manière continue, au lieu de présenter une discontinuité de π pour l'incidence brewstérienne, comme cela se produit avec un dioptre plan. Pour l'incidence i_B, $\varphi = \pi/2$; au voisinage de cette valeur, la courbe $\varphi(i)$ présente un point d'inflexion; sa pente varie notablement avec les paramètres K et L.

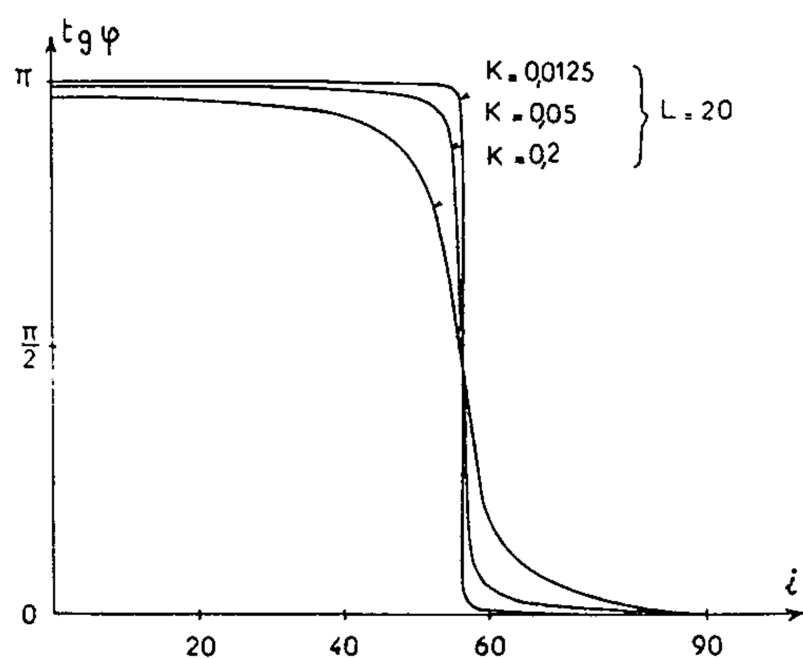


Fig. 3.

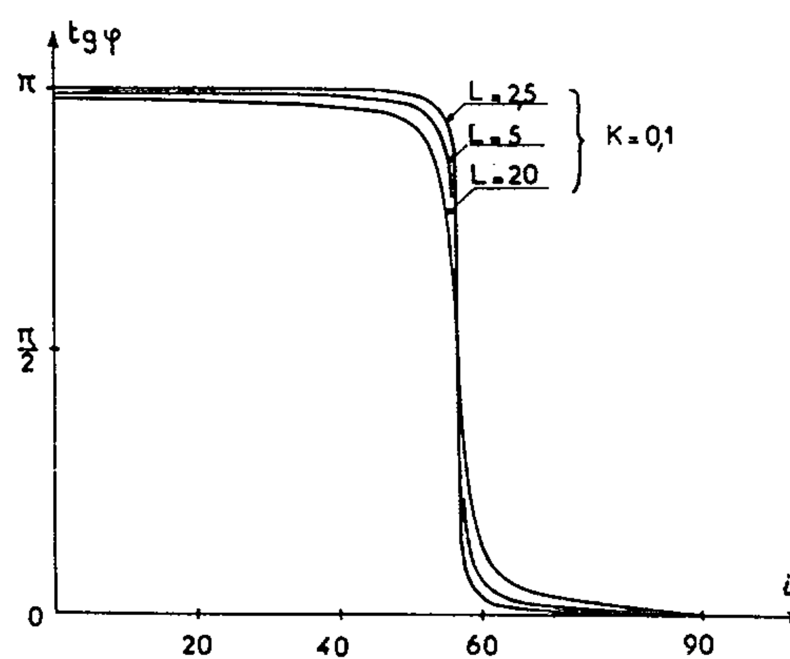


Fig. 4.

Il faut remarquer que ces résultats sont tout à fait analogues à ceux observés lors de la réflexion de la lumière sur un dioptre recouvert d'une couche de passage d'épaisseur petite devant la longueur d'onde ([3]).

Nous nous proposons dans une prochaine publications de donner de nouveaux résultats et d'en examiner de plus près les conséquences.

(*) Séance du 23 décembre 1963.
([1]) P. Bousquet et R. Deleuil, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1461.
([2]) P. Bousquet, *Rev. Opt. théor. instr.*, 41, 1962, p. 277-296.
([3]) P. Bousquet, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 192 et suiv.

(*Laboratoire de Physique S. P. C. N. 1, Faculté des Sciences, Marseille.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Effets de cohérence et couplage entre modes d'un laser à gaz.* Note (*) de M. **Georges Durand**, présentée par M. André Léauté.

On étudie théoriquement le couplage entre deux modes π et σ d'un laser à gaz, en champ magnétique transversal. En champ faible, le mode de plus fort gain oscille; la dépolarisation magnétique se détecte ensuite par apparition ou augmentation de l'oscillation σ. En champ fort, les modes sont découplés. Une vérification expérimentale est en cours.

On applique la théorie de Lamb ([1]) au couplage d'intensité des modes π et σ d'un laser à gaz soumis à un champ magnétique transversal sur un axe Oz. La transition laser relie un triplet $|a, 1\rangle$, $|a, 0\rangle$, $|a, -1\rangle$ à un singulet inférieur $|b\rangle$, de taux de relaxation γ_a et γ_b, alimentés par des pompes de débit λ_a, λ_b. Soient ε la pulsation de Larmor, et ν_z, ν_x les pulsations, voisines, des modes π et σ, dont nous calculons les intensités en régime stationnaire. Il existe deux relations entre le champ électrique E et la polarisation induite P dans le gaz : les équations de Maxwell et l'équation de Schrödinger d'évolution de la matrice densité ρ du gaz, perturbé par E (t); ces deux relations devant être compatibles, on élimine P pour calculer E. Pour des atomes immobiles, on résout l'équation en ρ par approximations successives, dans la représentation standard J^2, J_z (J, moment cinétique atomique). Soit $N_x = N_y = N$ l'inversion de population initiale entre les $|a, k\rangle$ et $|b\rangle$, posons :

$$\mathfrak{P} = \langle a, 0 | ez | b \rangle,$$

où e est la charge de l'électron, et

$$L \textcircled{z} = L(\omega - \nu_z); \quad L \oplus = L(\omega + \varepsilon - \nu_x); \quad L \ominus = L(\omega - \varepsilon - \nu_x),$$

où $L(x) = [\gamma_{ab}^2 + x^2]^{-1}$ est la fonction de Lorentz, avec $2\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b$.

Au premier ordre, on retrouve pour π la condition d'accrochage de Lamb, et pour σ

$$Q_x \mathfrak{P}^2 \overline{N} \gamma_{ab} (L \oplus + L \ominus) \geqq 2 \varepsilon_0 h,$$

Q_x est la surtension du mode σ, $\overline{N}$ une moyenne spatiale de N, et h la constante de Planck.

Cette condition se déduit de la condition classique en remplaçant $2L \textcircled{z}$ par $L \oplus + L \ominus$. Au troisième ordre [P (E) est impair], on obtient pour la partie S_i de P_i, en quadrature avec E_i, la valeur

$$S_i = S_{i_0} [1 - \alpha_{ii} E_i^2 - \alpha_{ij} E_j^2] \qquad (i, j, \text{ sont mis pour } x, z),$$

où S_{i_0} est le terme du premier ordre; α_{ii} est la diminution relative moyenne de $\overline{N}_i$ par émission stimulée dans le mode i, et α_{ij} la diminution de S_i

....

par émission stimulée dans le mode j. α_{zz} provient de la variation des termes diagonaux de ρ, mais une part importante des autres α vient de termes de cohérence ([2]) de ρ entre les $| a, k \rangle$: en termes de population, on ne trouverait dans α_{zx}, par exemple, que le $\overline{\Delta N}_z$ venant de l'augmentation de la population de $| b \rangle$ par émission induite dans σ; la cohérence entre les $| a, k \rangle$ induit une variation de S_z, équivalente à une diminution de la population de $| a, 0 \rangle$ sous l'influence de E_x^2. En champ nul, les α sont égaux, suivant le principe de stabilité spectroscopique, et $\overline{\Delta N}_i$ ne dépend que du champ résultant $E_x^2 + E_z^2$. L'application d'un champ magnétique détruit la cohérence entre les $| a, k \rangle$ ([2]) : les parts correspondantes des α_{zx} et α_{xz} décroissent en $[\gamma_a^2 + \varepsilon^2]^{-1}$.

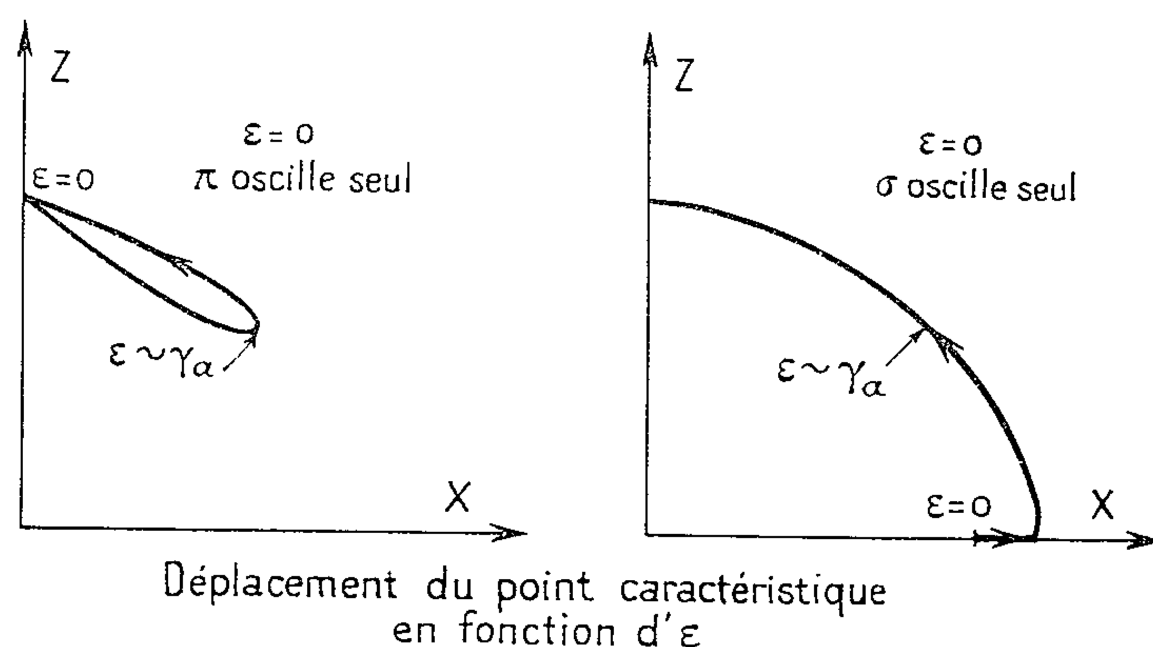


Fig. *a*. Fig. *b*.

On construit le diagramme d'évolution des énergies X (t), Z (t) des modes σ et π ([1]). En champ nul, les droites caractéristiques ([1]) sont parallèles; le mode de plus faible perte oscille seul. Quand ε croît, les droites tournent : le mode σ est favorisé, bien que son gain baisse. S'il n'oscillait pas pour ε nul (*fig. a*), il peut apparaître pour $\varepsilon \sim \gamma_a$; s'il oscillait pour ε nul (*fig. b*), son amplitude augmente. En champ fort, $L \oplus + L \ominus$ diminue assez pour que π oscille seul.

L'introduction du mouvement, comme le fait Lamb ([1]), ne modifie pas ces résultats en champ faible. En champ fort, les termes de saturation, responsables du « dip » de Javan ([3]), diminuent comme L (ε); les modes sont découplés et oscillent isolément, dans les domaines de fréquence permis par l'effet Zeeman. L'expérience en cours sur un laser (He-Ne) montre des phénomènes conformes. Les résultats seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) W. E. Lamb Jr, *General theory of the maser oscillator*, International School of Physics « Enrico Fermi », Varenna, 1963.

([2]) Cohen-Tannoudji, *Rendi Conti S. I. F.*, Bologne, 1962, p. 240-253.

([3]) A. Javan et A. Szoke, *Phys. Rev. Lett.*, 10, n° 12, 1963, p. 521-524.

(*Laboratoire de Physique, École Polytechnique.*)

SPECTROSCOPIE. — *Remarques sur la température d'un gaz partiellement ionisé; application aux sources utilisées en spectrographie.* Note (*) de MM. **Henri Triché** et **Claude Triché**, présentée par M. Paul Pascal.

Établissement d'une formule reliant la température de la source à l'intensité du courant traversant le plasma, à la concentration électronique N et au nombre initial d'atomes N_0,

$$T = K\frac{f\left(\frac{I^2}{N}\right)}{g(N_0)}, \qquad T = \frac{K}{N_0}\frac{I^2}{N}.$$

On explique que la température d'un arc renfermant du lithium est peu élevée, tandis que celle d'un fil explosé de lithium est très élevée. On montre, en outre, que la puissance moyenne rayonnée par atome est approximativement proportionnelle à la température absolue.

La température d'une source déterminée est d'autant plus élevée que la puissance dépensée est plus grande et que le nombre d'atomes N_0 est plus faible; ces résultats expérimentaux observés en étudiant le caractère spectral des sources ([1]) émettant un spectre atomique permettent d'écrire la formule

$$T = K\frac{f(P)}{g(N_0)}, \tag{1}$$

$f(P)$ est une fonction croissante de P; $g(N_0)$ est une fonction croissante de N_0.

Si l'élévation de température de la source est obtenue par le passage d'un courant I à travers le plasma de résistance R, la puissance dépensée est égale à RI^2. En négligeant la mobilité des ions par rapport à celle des électrons, la conductibilité est proportionnelle à la concentration électronique N; la formule (1) peut s'écrire

$$T = K'\frac{f\left(\frac{I^2}{N}\right)}{g(N_0)}. \tag{2}$$

Cette formule indique qu'on atteindra une température élevée si l'intensité du courant est élevée, si le numéro atomique de l'élément est faible et si le nombre initial d'atomes est faible.

Si l'on admet qu'on puisse utiliser comme fonction f et g respectivement k_1P et k_2N_0, on voit que d'après la formule (1) la température est proportionnelle à la puissance moyenne rayonnée par atome. La formule (2) devient alors

$$T = \frac{K''}{N_0}\frac{I^2}{N}. \tag{3}$$

Elle est à rapprocher de celle que Spitzer ([2]) a établie pour un plasma entièrement ionisé en écrivant que la pression magnétique est égale à la

pression cinétique

(4) $$T = \frac{I^2}{2kN},$$

N est le nombre de particules chargées par unité de longueur, k la constante de Boltzmann.

On obtiendrait encore la formule (3) en écrivant que la puissance électrique dépensée est égale à la puissance rayonnée et en supposant que celle-ci est proportionnelle au nombre d'atomes N_0 et à l'énergie cinétique (il faut que celle-ci soit suffisamment élevée pour que les chocs ne soient pas élastiques); on remplace alors l'expression de l'énergie cinétique par $(3/2)\,kT$.

Discussion. — Dans les formules (2) et (3), N est la concentration électronique, mais nous n'avons pas supposé que le plasma est entièrement ionisé. Cette remarque permet de suivre l'évolution de la température d'une source lorsqu'on augmente l'intensité I. Lorsque I croît, T tend à croître également, mais l'ionisation devenant plus importante, l'élévation de température est faible. Lorsque le plasma est entièrement ionisé, N est constant et T croît rapidement.

On peut alors concilier deux observations qui paraissent contradictoires :

1° dans un arc où se trouve un métal alcalin, la température est plus basse que s'il renferme un autre métal. On explique habituellement ce fait en remarquant que les alcalins émettent facilement un rayonnement (faibles potentiels d'excitation et d'ionisation); par suite la température est abaissée;

2° une source renfermant du lithium (fil explosé) sera portée facilement à une température élevée. En effet un atome de métal fournira à haute température un petit nombre d'électrons, N est petit. C'est la prévision de Katzenstein [3] qui utilise la formule de Spitzer.

Ces deux observations ne sont pas contradictoires si l'on considère les formules (2) et (3). Dans l'arc, par suite de l'arrachement facile des électrons du lithium, N tend à augmenter en même temps que I, ce qui empêche l'élévation de température. Mais à une température pas trop élevée, tous les électrons du lithium sont arrachés; si l'on augmente I, la température croîtra rapidement puisque N est alors constant et faible.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) H. Triché, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1718.

(2) L. Spitzer, *Physics of fully ionized gases*, Interscience Publishers Inc., New York, 1956, p. 43.

(3) J. Katzenstein, *Exploding wires*, Plenum Press, New York, I, p. 139.

(*Centre de Spectrographie, Nouvelle Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Rangueil, Toulouse, Haute-Garonne.*)

SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE. — *Les niveaux d'énergie de basse fréquence du rubis concentré.* Note (*) de MM. **Armand Hadni**, **Guy Morlot** et **Pierre Strimer**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le rubis concentré présente deux transitions dipolaires électriques, lorsqu'on étudie son absorption dans l'infrarouge lointain à la température de l'hélium liquide. La variation du moment électrique se fait, dans les deux cas, perpendiculairement à l'axe optique, et les raies sont situées à 100 et 270 μ. La position des deux niveaux d'énergie correspondant (100 et 37 cm^{-1}), ainsi que le comportement des deux raies avec la température, ne seraient pas en opposition avec l'hypothèse de paires antiferromagnétiques, s'établissant entre ions Cr^{3+}, voisins au deuxième degré.

Nous avions déjà signalé [1] l'existence d'une raie d'absorption à 270 μ pour le rubis concentré (1 % d'ions Cr^{3+}) étudié à la température de l'hélium liquide. On voit sur la figure 1, concernant le spectre *a* (vecteur propagation parallèle à l'axe optique, et lumière naturelle), une deuxième raie à 100 μ. Toutes deux persistent à la température de l'hydrogène liquide, disparaissent à celle de l'azote liquide (sauf celle à 100 μ qui se retrouve encore, mais très affaiblie) et, à température ordinaire, l'absorption générale, due à des processus d'addition phonon + photon [2] est considérable. En lumière polarisée, le spectre σ (vecteur propagation et vecteur E perpendiculaires à l'axe optique) est identique au spectre *a*; le spectre π (vecteur propagation et vecteur H perpendiculaires à l'axe) ne comporte plus de raies. On en conclut qu'il s'agit d'une transition électrique s'accompagnant d'une modification du moment dipolaire ($k \simeq 2\ cm^{-1}$) électrique perpendiculaire à l'axe.

L'étude de k_ν et de $K = \int k_\nu\, d_\nu$ en fonction de la concentration en chrome (*fig.* 3) montre que, pour les deux raies, l'absorption est due à l'impureté; mais il est difficile de dire si la loi est linéaire ou parabolique vu l'imprécision des mesures dans l'infrarouge lointain, l'erreur dans la détermination de la teneur totale en Cr^{3+} (on a appliqué la loi de Beer à des mesures d'absorption utilisant comme radiations les raies R d'un rubis subsidiaire, excité en lumière ultraviolette), et surtout l'inhomogénéité de la composition du rubis le plus concentré (1,2 %), qui peut varier de 30 % d'une extrémité à l'autre de l'échantillon [4].

Des mesures d'absorption et de fluorescence dans le rouge ont conduit Schawlow [5] aux deux schémas de la figure 4, qui représentent les niveaux d'énergie de basse fréquence d'une paire d'ions chrome couplés anti- et ferromagnétiquement. Dans les deux cas, il y a quatre façons de coupler deux ions de spin 3/2, conduisant à un spin total S = 0, 1, 2 et 3. En première approximation, dans le couplage antiferromagnétique, l'énergie d'échange s'écrira $H = J(\vec{S}_1 . \vec{S}_2)$ et, dans le couplage ferromagnétique : $H = -J(\vec{S}_1 . \vec{S}_2)$, $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ représentant les vecteurs spins des deux ions.

Pour les deux couplages, Schawlow propose respectivement $J = 32$ et $J = 7\ \text{cm}^{-1}$.

Les fonctions de partition des deux systèmes de paires s'écrivent

$$Z_a = 1 + 3\,e^{-\frac{J}{kT}} + 5\,e^{-\frac{3J}{kT}} + 7\,e^{-\frac{6J}{kT}}$$

et

$$Z_f = 7 + 5\,e^{-\frac{3J}{kT}} + 3\,e^{-\frac{5J}{kT}} + e^{-\frac{6J}{kT}}.$$

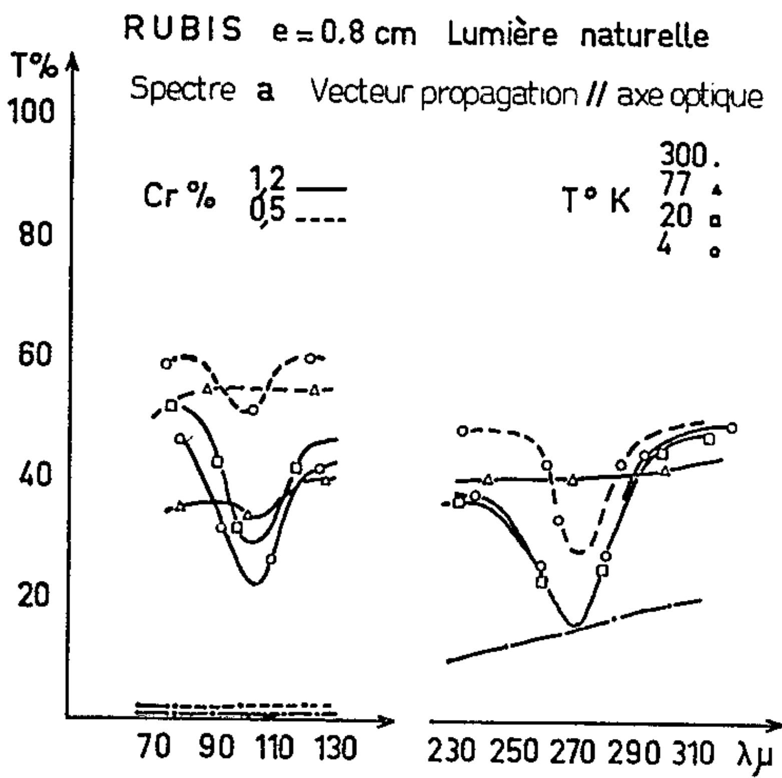


Fig. 1.

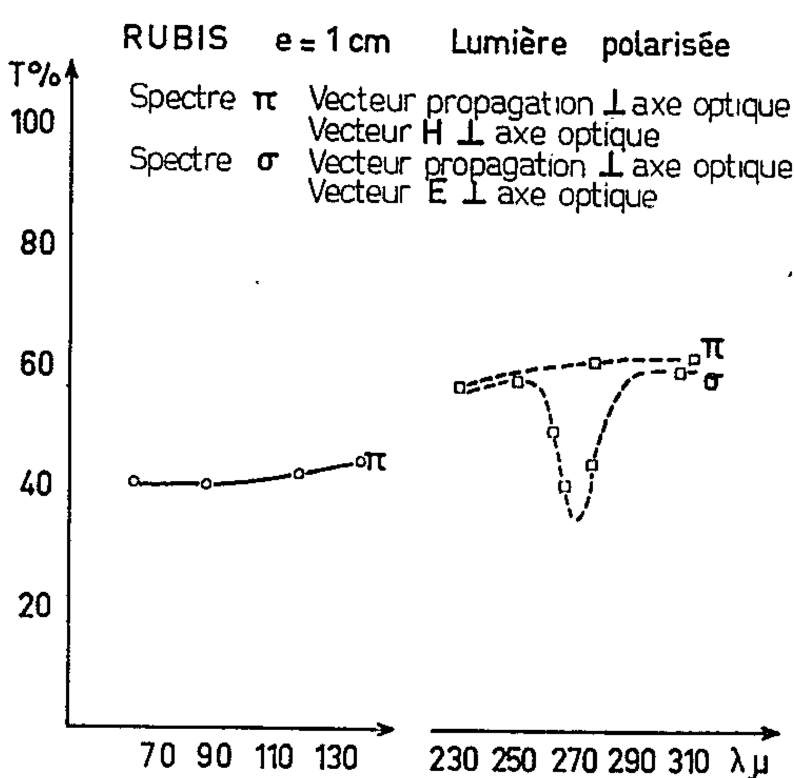


Fig. 2.

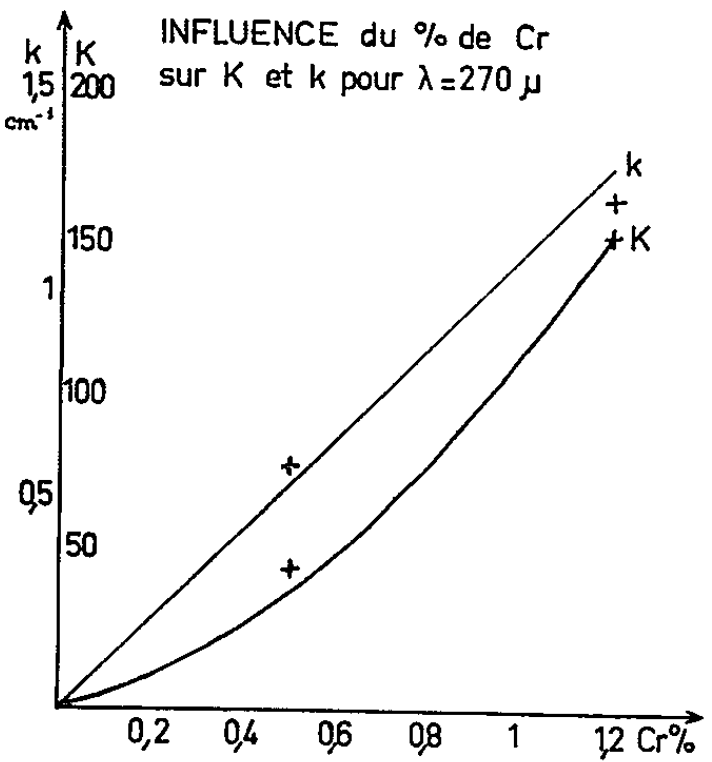


Fig. 3.

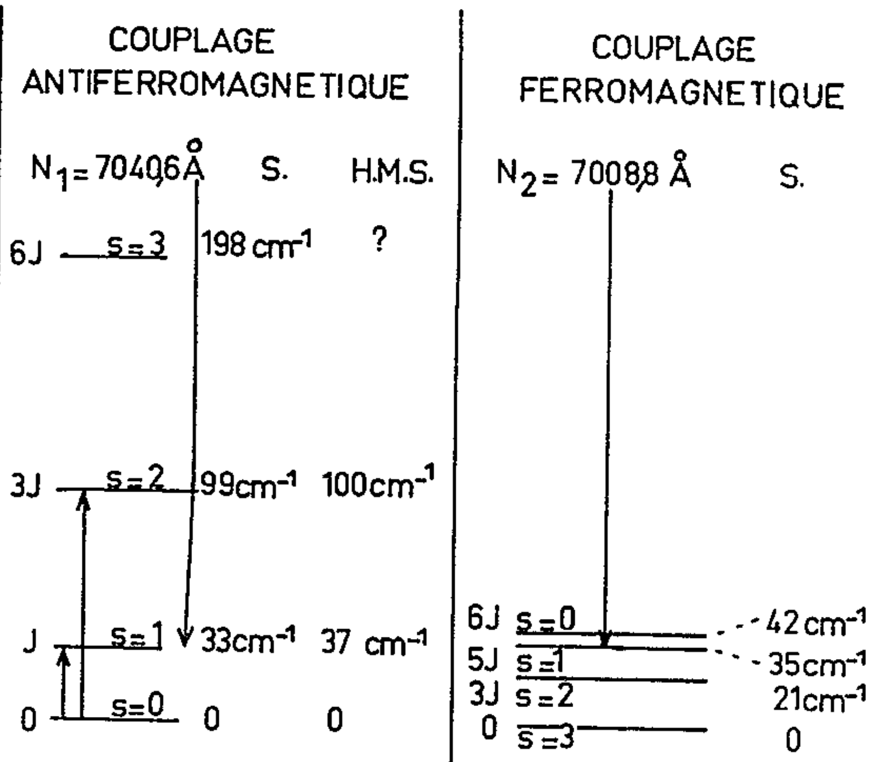


Fig. 4.

On en déduit, dans chacun des deux cas, comment une population de n paires se répartit entre les quatre niveaux, lorsque la température varie (*fig.* 5). Dans le couplage antiferromagnétique par exemple :

$$n_0 = \frac{n}{Z_a}; \qquad n_1 = \frac{3n\,e^{-\frac{J}{kT}}}{Z_a}; \qquad n_2 = \frac{5n\,e^{-\frac{3J}{kT}}}{Z_a}; \qquad n_3 = \frac{7n\,e^{-\frac{6J}{kT}}}{Z_a}.$$

Dans le premier cas, la population n_0 du niveau fondamental varie assez rapidement avec la température; dans le deuxième cas, il s'agit de n_3, et ses variations sont beaucoup plus lentes. En se rappelant la valeur de la constante de Boltzmann $k \simeq 0{,}7\ \text{cm}^{-1}$, on obtient le tableau suivant :

T (°K).	n_0 antiferromagnétique J = 32 cm⁻¹.	n_3 ferromagnétique J = 7 cm⁻¹.
6	n	$0{,}99n$
25	$0{,}71n$	$0{,}77n$
90	$0{,}23n$	$0{,}53n$
300	$0{,}10n$	$0{,}48n$

On sait que le nombre de transitions, qu'on peut observer en absorption, d'un niveau i, vers un niveau j supérieur, s'écrit $dn_{ij} = b_{ij} n_i U_\nu\, dt$, U_ν représente la densité d'énergie, dans laquelle se trouvent les ions Cr^{3+},

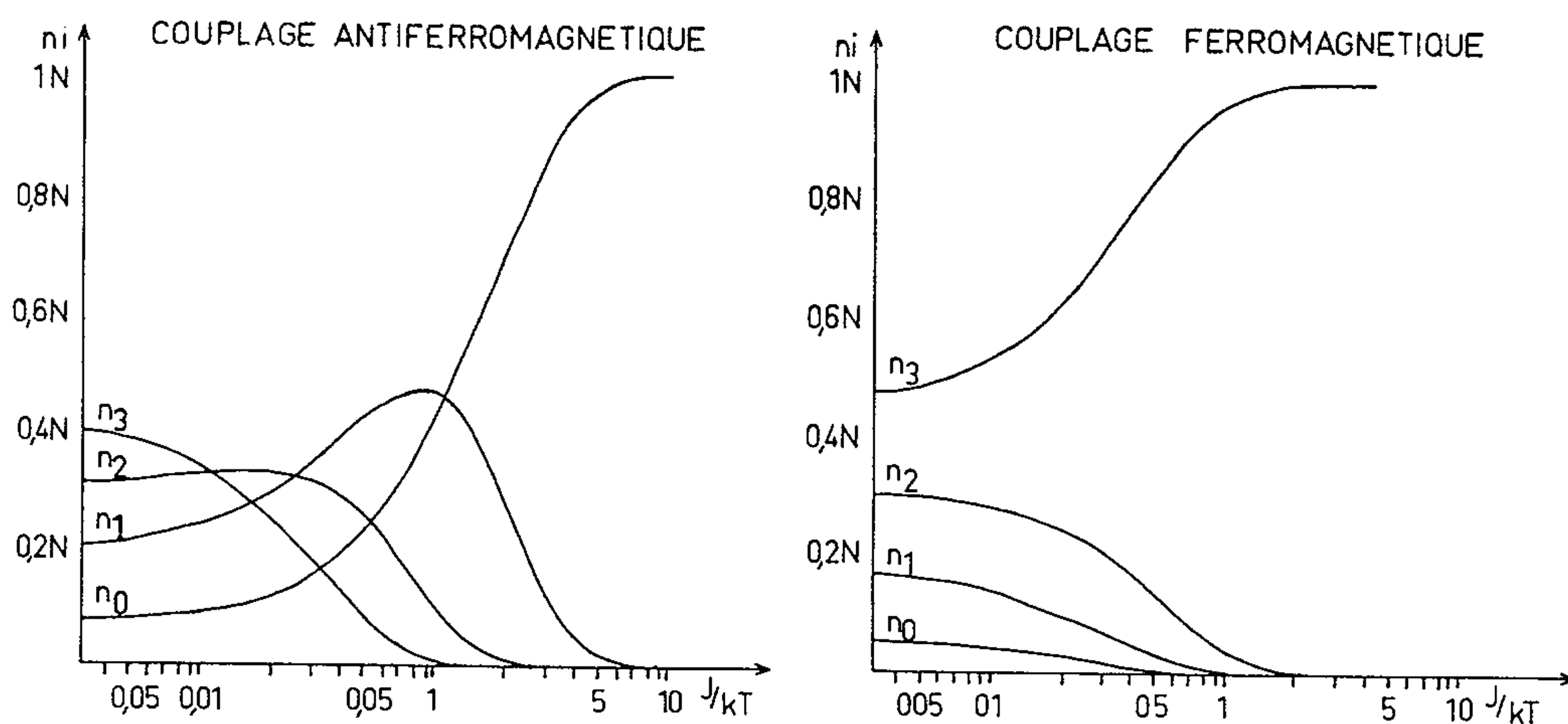


Fig. 5.

b_{ij} caractérise la transition, n_i représente la population du niveau fondamental. On en déduit la loi de Beer donnant la luminance L_ν du faisceau, qui a traversé une épaisseur x de la substance

$$L_\nu = L_{0\nu}\, e^{-k_\nu x}; \qquad \text{avec} \quad k_\nu = \frac{b_{ij} h\nu\, n_i}{c}.$$

On voit que, pour une transition donnée, le coefficient d'absorption est proportionnel à la population n_i du niveau initial. Par suite, toutes les raies d'absorption, partant du niveau fondamental d'un système de paires antiferromagnétiques d'ions Cr^{3+} doivent se comporter de la même façon, c'est-à-dire varier très peu entre les expériences à la température de l'hélium et de l'hydrogène liquide, n'apparaître que faiblement à la température de l'azote liquide, et disparaître complètement à température ordinaire. Tel est exactement le comportement de la raie à 100 μ et, très sensiblement, celui de la raie à 270 μ (37 cm⁻¹), qui disparaît complètement à la température de l'azote liquide. On peut donc rejeter toute

attribution utilisant le schéma ferromagnétique et être tentés d'attribuer les deux niveaux trouvés au schéma antiferromagnétique : coïncidence sensible des niveaux, comportement correct de l'intensité des deux raies en fonction de la température.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) A. HADNI, *Appl. Optics*, 2, 1963, p. 977.

(2) A. HADNI, E. DECAMPS, J. CLAUDEL, X. GERBAUX et P. STRIMER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1595.

(3) KISLIUK et SCHAWLOW, 3e *Colloque d'Électronique quantique*, Paris, février 1963, résumé p. 56.

(4) Produit commercial de Adolf Meller (U. S. A.).

(5) Communication personnelle.

(*Institut de Physique, Faculté des Sciences de Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur le spectre d'absorption de l'oxygène dans l'ultraviolet extrême.* Note (*) de Mmes **Livia de Reilhac** et **Nicole Damany-Astoin**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a étudié le spectre d'absorption de l'oxygène moléculaire entre 160 et 1000 Å. On observe plusieurs spectres continus, attribués à des phénomènes d'ionisation et de dissociation, et des systèmes de bandes non analysés.

Dans le cadre de nos recherches sur l'absorption des gaz atmosphériques dans l'ultraviolet extrême, nous avons étudié l'oxygène moléculaire entre 100 000 cm^{-1} (1000 Å) et 600 000 cm^{-1} (160 Å).

Dans l'ultraviolet moins lointain, ce gaz a déjà fait l'objet de nombreux travaux : J. J. Hopfield ([1]), le premier, a photographié le spectre de bandes entre 600 et 1100 Å, tandis que R. Ladenburg et C. C. Van Voorhis ([2]), qui avaient déterminé les coefficients d'absorption du continu de dissociation de Schumann de 1750 à 1300 Å avec un coefficient maximal de 490 cm^{-1}, signalaient une forte absorption entre 1100 et 500 Å, avec des coefficients du même ordre. W. C. Price et G. Collins ([3]) d'une part Y. Tanaka et T. Takamine ([4]) d'autre part, ont observé les séries de Rydberg correspondant aux potentiels d'ionisation supérieurs de O_2; leur classification a été reprise plus récemment par Y. Tanaka ([5]), pour les bandes au-dessus de 1000 Å.

En dessous de 1000 Å les coefficients d'absorption ont été donnés par plusieurs auteurs pour un certain nombre de longueurs d'onde discrètes [([6]) à ([9])]; mais il est généralement assez difficile de comparer leurs résultats en raison des différences dans les techniques mises en œuvre.

Par ailleurs, H. D. Hagstrurn ([10]) et ([11]), R. Thorburn ([12]) et F. H. Dorman et J. D. Morrison ([13]), avec des expériences d'impacts d'électrons, ont obtenu les potentiels d'apparition de certains ions O^+ et O^-, tandis que Weissler et ses collaborateurs ([14]), par spectroscopie de masse, ont analysé les produits de photoionisation jusqu'à des excitations de 25 eV (500 Å) et suivi les rendements de photoionisation pour les ions O_2^+ et O^+.

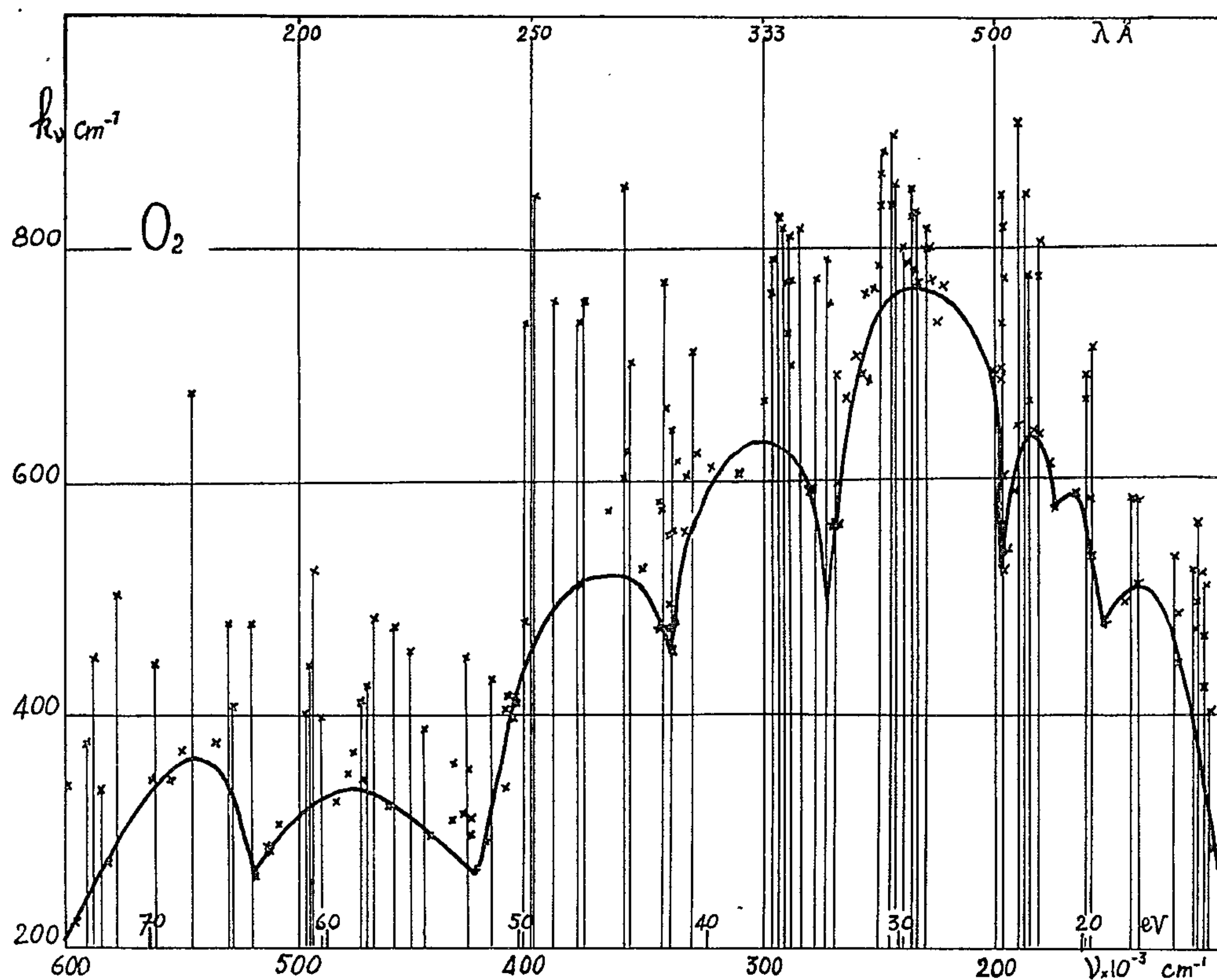
La méthode et l'appareillage de nos expériences sont les mêmes que ceux précédemment décrits [([15]), ([16])] : spectrographe à réseau concave en incidence rasante (dispersion de 1 à 3 Å/mm dans le premier ordre), étincelle glissante dans le vide, films S. W. R.; le gaz étudié est admis dans le corps du spectrographe, après double distillation, sous des pressions variant de 1 à 3.10^{-2} mm de mercure.

La figure ci-après donne, en fonction du nombre d'onde ν, les valeurs de k_ν définies par

$$k_\nu = \frac{1}{l}\,\frac{T}{273}\,\frac{p}{760}\log_e\frac{I_0}{I}$$

(I_0 et I intensités incidente et transmise, l chemin optique dans l'absorbant en centimètres, p pression en millimètres de mercure et T température en degrés Kelvin.

La méthode utilisée ne permet d'obtenir qu'une allure générale de l'absorption, les raies, sur lesquelles on fait les mesures, ne coïncidant pas nécessairement avec les maximums ou les minimums des bandes, dont on sait par ailleurs qu'elles sont plus ou moins diffuses, mais la superposition des ordres interdit l'emploi d'une source continue.



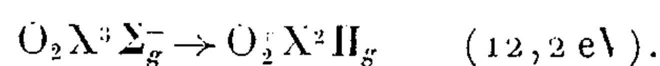
L'absorption observée, très faible à 100 000 cm⁻¹ (12,4 eV, 1000 Å), croît rapidement et, après trois discontinuités situées à 150 000 cm⁻¹ (18,6 eV, 667 Å), 172000 cm⁻¹ (21,4 eV, 582 Å) et 197 000 cm⁻¹ (24,4 eV, 508 Å), passe pour un maximum important ($k_\nu = 760$ cm⁻¹) vers 235 000 cm⁻¹ (29,2 eV, 425 Å); elle décroît ensuite jusqu'à une valeur inférieure à 270 cm⁻¹ pour 425 000 cm⁻¹ (52,8 eV, 235 Å) avec deux discontinuités à 275 000 cm⁻¹ (34,1 eV, 363 Å) et 340 000 cm⁻¹ (42,2 eV, 294 Å). Enfin, nous observons une dernière discontinuité à 520 000 cm⁻¹ (64,5 eV, 192 Å), puis l'absorption continue décroît jusqu'à la limite de notre spectre soit 600 000 cm⁻¹ (74,4 eV, 167 Å).

On peut admettre, sur la détermination des k_ν, une erreur de 10 à 15 % pour les valeurs relatives, l'erreur sur les valeurs absolues pouvant atteindre 20 à 30 %, en raison de la difficulté de maintenir la pression à

une valeur bien déterminée. Ces résultats se comparent favorablement, dans leur partie commune, aux courbes établies par Weissler ([17]) : les différences qu'on peut relever tiennent essentiellement aux techniques utilisées, qui ont permis à cet auteur d'obtenir des résultats plus précis pour les grandes longueurs d'onde ($\lambda > 500$ Å), tandis que nous avons davantage de structure dans la région des longueurs d'onde plus courtes ($\lambda < 500$ Å).

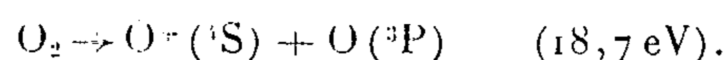
Nous allons maintenant passer rapidement en revue les différents processus qui peuvent participer à l'absorption.

Le premier spectre continu observé correspond au premier potentiel d'ionisation de O_2 [([3]), ([10])] :



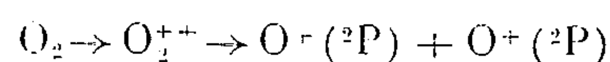
$$O_2 X^3\Sigma_g^- \rightarrow O_2^+ X^2\Pi_g \qquad (12,2 \text{ eV}).$$

Entre 16 et 24,6 eV, on connaît cinq autres potentiels d'ionisation ([15]), correspondant à la formation de O_2^+ dans des états plus ou moins excités : 16, 17, 18,1, 20,2 et 24,6 eV; l'absorption continue, entre 120 000 et 200 000 cm^{-1}, est due à l'ensemble des transitions vers ces différentes limites; nous ne séparons pas les deux premières, mais les discontinuités observées à 18,6, 21,4 et 24,4 eV peuvent être attribuées aux 4e, 5e et 6e potentiels d'ionisation. A ces processus d'ionisation peuvent, du reste, se superposer des dissociations, qui ont été mises en évidence par analyse au spectrographe de masse des produits formés [([10]), ([14])]. C'est ainsi que la discontinuité à 18,6 eV peut correspondre au processus :



$$O_2 \rightarrow O^+ ({}^4S) + O ({}^3P) \qquad (18,7 \text{ eV}).$$

A partir de 270 000 cm^{-1}, l'absorption continue, qui décroît en même temps que la longueur d'onde, doit être attribuée à une double ionisation. A. C. Hurley et V. W. Maslen ([18]) ont calculé l'énergie de formation de O_2^{++}, leur valeur (35,88 eV) est assez voisine de la discontinuité que nous observons à 275 000 cm^{-1} (34,1 eV). A 340 000 cm^{-1} la dissociation en

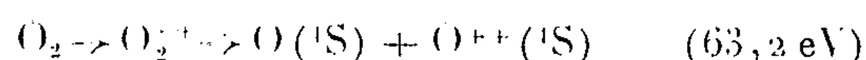


$$O_2 \rightarrow O_2^{++} \rightarrow O^+ ({}^2P) + O^+ ({}^2P)$$

nécessitant 42,3 eV, peut rendre compte de l'absorption.

La valeur de 52,8 eV, correspondant à 425 000 cm^{-1}, est très proche des 53,64 eV nécessaires à la formation d'ions O^{++} à l'état de base; mais d'autres auteurs, par une méthode d'impacts d'électrons, ont observé au spectrographe de masse l'apparition d'ions O_2^{++} pour des valeurs voisines de la nôtre; H. D. Hagstrum et G. T. Tate notent cette apparition à 50 eV et F. M. Dorman et Y. D. Morrison à environ 53 eV.

Enfin le processus



$$O_2 \rightarrow O_2^{++} \rightarrow O ({}^1S) + O^{++} ({}^1S) \qquad (63,2 \text{ eV})$$

peut être celui mis en jeu à partir de 520 000 cm^{-1} (64,5 eV).

(*) Séance du 6 janvier 1964.

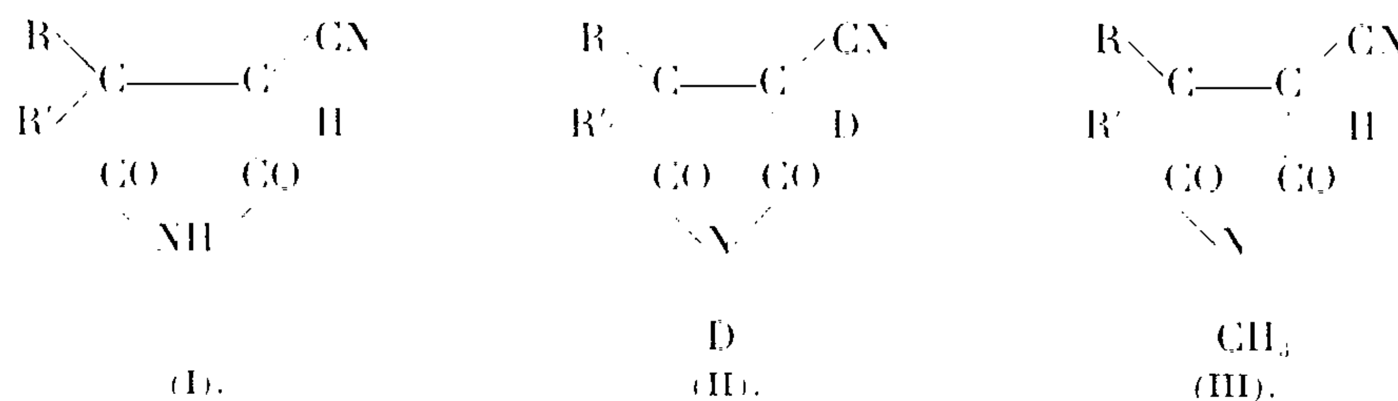
(1) J. J. HOPFIELD, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 789 et *Astrophys. J.*, 72, 1930, p. 133.
(2) R. LADENBURG et C. C. VAN VOORHIS, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 315.
(3) W. C. PRICE et G. COLLINS, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 714.
(4) Y. TANAKA et T. TAKAMINE, *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 39, 1942, p. 437.
(5) Y. TANAKA, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1728.
(6) K. C. CLARK, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 271.
(7) G. L. WEISSLER et PO LEE, *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, 1952, p. 200.
(8) PO LEE, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 703.
(9) A. A. ABOUD, J. P. CURTIS, R. MERCURE et W. A. RENSE, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 767.
(10) H. D. HAGSTRUM, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 185 et *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1178.
(11) H. D. HAGSTRUM et J. T. TATE, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 354.
(12) R. THORBURN, *Rep. of Confer. on Applied Mass Spectroscopy*, Londres, 1955, p. 185.
(13) F. H. DORMAN et J. D. MORRISON, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1906.
(14) G. L. WEISSLER, J. A. R. SAMSON, M. OGAWA et G. R. COOK, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 338.
(15) N. ASTOIN, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 38, 1957, p. 1.
(16) N. DAMANY-ASTOIN, L. SANSON et M. C. BONNELLE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1824.
(17) G. L. WEISLER, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 2, 1962, p. 383.
(18) A. C. HURLEY et V. W. MASLEN, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1919.

(Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'absorption infrarouge des cyano-3 pyrrolidiones-2.5 disubstituées.* Note (*) de MM. **André Foucaud** et **Hervé Person**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres infrarouges de quelques cyano-3 pyrrolidiones-2.5 disubstituées cristallisées, de leurs dérivés deutériés et de deux dérivés N-méthylés sont étudiés entre 1150 et 3 500 cm^{-1}. Certaines bandes d'absorption caractéristiques de ces composés sont attribuées à des modes de vibration particuliers.

Dans le cadre d'une étude physicochimique des pyrrolidiones-2.5 substituées, nous avons examiné les spectres d'absorption infrarouge de quelques cyano-3 pyrrolidiones-2.5 substituées (I), de leurs dérivés deutériés (II) et N-méthylés (III). La préparation des composés du type (I) a déjà fait l'objet d'une Note précédente [1]. Nous avons obtenu les dérivés deutériés (II) par précipitation, à partir d'une solution concentrée de (I) dans le dioxanne que nous avons diluée par de l'eau lourde. Les composés (III) se préparent suivant la méthode indiquée par Barsky [1], qui l'a utilisée pour l'un de ces dérivés (III, R = R' = C_6H_5).



Dans cette première étude, les pyrrolidiones sont étudiées à l'état cristallisé, en suspension dans l'hexachlorobutadiène, entre 1150 et 3 500 cm^{-1} à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer, modèle n° 21, à double faisceaux, armés de prismes à fluorure de calcium ou fluorure de lithium. La position des bandes caractéristiques est donnée (en cm^{-1}) dans le tableau I, avec les conventions suivantes : tF, très forte; F, forte; m, moyenne et f, faible.

1° On observe, pour les composés (I), d'une part deux bandes intenses (*a*) et (*d*), qui sont supprimées par deutériation ou par N-méthylation, une nouvelle bande (*b*) apparaissant alors vers 1260 cm^{-1} et, d'autre part, une bande forte ou un doublet (*c*), qui est un peu altéré par deutériation ou N-méthylation. Ces résultats confirment les observations faites récemment sur le succinimide, par Uno et Machida [2]. Ces auteurs ont attribué la bande (*c*) à la vibration symétrique de valence ν (C—N—C) du groupement imide cyclique CO—NH—CO (qui est nécessairement *cis-cis*), alors que les bandes (*a*) et (*d*) résulteraient de la vibration asymétrique ν (C—N—C) couplée avec une vibration de déformation plane δ (N—H). Ce couplage étant rompu par deutériation, il en résulte

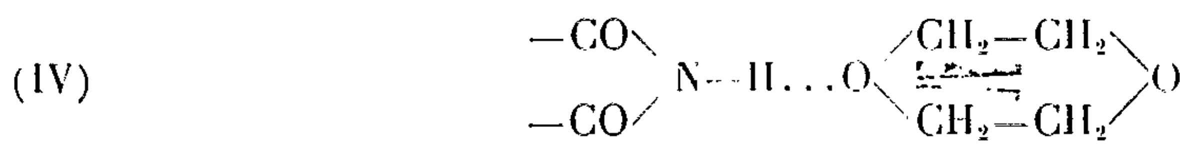
l'apparition d'une absorption (*b*), qui correspondrait à ν (C—N—C) asymétrique, la vibration δ (N—D) étant placée dans une région non étudiée.

TABLEAU I.

R.	C_6H_5.			C_6H_5.			$(CH_2)_4$.		$(CH_2)_5$.	
R'.	C_6H_5.			C_2H_5.						
Composés	(I).	(II).	(III).	(I).	(II).	(III).	(I).	(II).	(I).	(II).
(*a*)	1 171 F	–	–	1 175 F	–	–	1 164 F	–	1 179 F	–
(*b*)	–	1 270 F	1 277 m	–	1 260 F	1 272 F	–	1 253 m	–	1 243 F
(*c*)	1 316 F	1 314 F	1 300 F	1 348 F	1 338 F	1 326 F	1 325 F	1 323 F	1 338 F	1 329 F
	1 329 F	1 328 é	–	–	–	–	1 339 F	–	–	–
(*d*)	1 362 m	–	–	1 392 m	–	–	1 363 F	–	1 355 F	–
(*e*)	1 730 tF	1 720 tF	1 714 tF	1 699 tF	1 695 m	–	1 698 F	1 700 tF	1 707 tF	1 701 tF
				1 727 m	1 724 F	1 711 F	1 741 F	1 716 F	–	1 712 é
	1 790 F	1 789 m	1 789 m	1 767 f	–	–	1 773 f	–	1 757 f	–
				1 786 m	1 792 m	1 787 F	1 786 é	1 789 m	1 792 m	1 791 m
(*f*)	2 270 m	2 266 m	2 259 m	2 259 m	2 250 m	2 255 m	2 242 m	2 242 m	2 245 m	2 245 m
(*g*)	2 899 m	2 149 m	2 892 m	2 908 m	2 145 m	2 905 m	2 917 m	2 126 m	2 888 m	2 128 m
(*h*)	3 088 f	–	–	3 067 F	–	–	3 017 F	–	3 067 f	–
(*i*)	3 192 F	2 366 F	–	3 157 F	2 395 F	–	3 190 F	2 368 F	3 247 F	2 398 F
	3 333 F	2 461 f	–	–	2 457 m	–	–	2 432 é	–	2 439 m

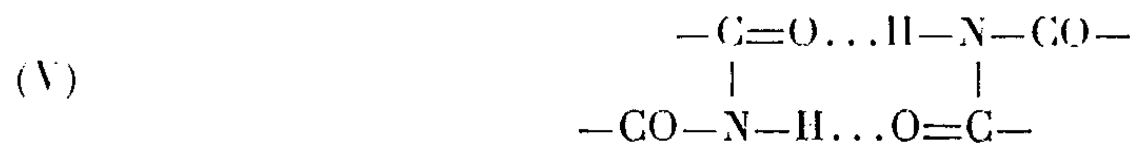
2° Les deux bandes fortes ou moyennes (*e*), séparées par 70 cm⁻¹, ont vraisemblablement leur origine dans les deux modes de vibrations des carbonyles couplés, la vibration antisymétrique, intense, vers 1700 cm^{-1}; la vibration symétrique, plus faible, vers 1790 cm^{-1}. On constate que les dérivés N-méthylés présentent aussi deux bandes d'intensité très différente. Il en est de même pour les composés (I), étudiés en solution dans le dioxanne (sous une épaisseur de 0,025 mm), où le groupement NH est vraisemblablement associé avec le solvant, et où les groupements carbonyles sont libres, selon le schéma (IV) :

(IV)



ce qui montre qu'on ne peut attribuer les deux bandes précédentes aux groupements C=O, l'un associé et l'autre libre. Cependant, pour (I) et (II), ces deux bandes apparaissent, en général, larges ou même dédoublées de façon plus ou moins marquée, ce qui n'est pas le cas pour les composés (III). Ces dédoublements pourraient donc provenir d'associations intermoléculaires, du type (V), qui existent à l'état solide seulement pour (I) et (II) :

(V)



En solution dans le dioxanne, ces associations (V) sont rompues au profit d'association soluté-solvant (IV) et les deux bandes ν (C=O) (1733 et 1784 cm^{-1}) deviennent fines et symétriques.

3° La vibration de valence ν (C≡N) (*f*) est sensible à l'influence des radicaux R et R'; sa position varie de 2 270 à 2 242 cm^{-1}, lorsqu'on passe de groupements attracteurs d'électrons (C_6H_5) à des groupements donneurs [$(CH_2)_4$].

4° La bande (*g*), fine et facilement reconnaissable, qui se détache vers 2 900 cm^{-1} se déplace par deutériation à 2130 cm^{-1}. Nous l'attribuons à la vibration de valence ν (C—H) de l'hydrogène en α du groupement C≡N [ν (C—H)/ν (C—D) = 1,36 environ]. La mobilité de cet atome d'hydrogène explique son facile remplacement par le deutérium.

5° La vibration ν (N—H) absorbe vers 3190 cm^{-1} (*i*); le groupement N—H est associé. Le composé (I, R = R' = C_6H_5) est le seul à posséder en outre une bande forte à 3 330 cm^{-1}. Ces bandes se déplacent par deutériation [ν (N—H)/ν (N—D) = 1,34], et sont supprimées par la méthylation sur l'azote. Enfin, vers 3 050 cm^{-1}, une bande moyenne (*h*) pourrait résulter de la combinaison (*d*) (1365 cm^{-1}) + (*e*) (1700 cm^{-1}) ([2]).

Nous avons ainsi pu mettre en évidence quelques bandes d'absorption caractéristiques des composés (I), (II) et (III), qui peuvent s'interpréter par la structure des cyano-3 pyrrolidiones-2.5. Nous poursuivons l'étude infrarouge de ces composés en solution.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) A. Foucaud et H. Person, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1941.
([2]) T. Uno et K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35, 1962, p. 276.
([3]) R. A. Abramovitch, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1413.
([4]) L. I. Barsky et W. L. Bencze, *J. Med. pharm. chem.*, 3, 1961, p. 289.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique et structure électronique de quelques cétones α-éthyléniques aliphatiques.* Note (*) de Mme **Paule Castan**, présentée par M. Paul Pascal.

Il a été montré récemment que la relation qui existe entre l'exaltation de pouvoir rotatoire magnétique E due à la conjugaison (1) et la somme $\sum I_r$ des indices de valence libre des systèmes conjugués ne comportant que des atomes de carbone (2), peut être étendue à des motifs renfermant aussi des atomes d'oxygène ou d'azote [(3) à (6)].

Nous nous proposons de rapporter ici les résultats de l'étude de quelques cétones α-éthyléniques linéaires, celles qui figurent dans le tableau I, dans le but de voir si cette famille de composés est, elle aussi, justiciable de cette généralisation.

Tableau I.

Cétones éthyléniques.

		É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	A.	B.	E = A — B.
1.	$C_3H_7—CH=CH—C(=O)—CH_3$	156/760	0,8867	1,4445	640	602	38
2.	$C_3H_7—C(=O)—C(CH_3)=CH_2$	135/760	0,8526	1,4448	625	586	39
3.	$C_4H_9—C(=O)—CH=CH—CH_3$	81/15	0,8534	1,4390	699	659	40
4.	$C_5H_{11}—CH=CH—C(=O)—CH_3$	109/110	0,8508	1,4469	778	747	31
5.	$C_6H_{13}—CH=CH—C(=O)—CH_3$	105/16	0,8463	1,4480	852	820	32
6.	$C_7H_{15}—CH=CH—C(=O)—CH_3$	115/13	0,8437	1,4488	925	893	32
				Moyenne			35 μrad

Préparation des composés. — Les produits nos 2 et 3 ont été obtenus par la méthode de Martin : condensation de magnésiens vinyliques sur les anhydrides d'acide convenables au sein du tétrahydrofurane anhydre (7); les halogénures vinyliques, pour leur part, ont été préparés par action de la potasse alcoolique sur les dérivés dibromés correspondants (8).

Les réactions peuvent être schématisées de la façon suivante :

$$CH_3-CHBr-CH_2Br \xrightarrow{-HBr} \begin{cases} CH_2=CBr-CH_3 \\ CH_3-CH=CHBr \end{cases}$$

Les deux produits formés dans ce premier temps sont séparables par distillation; ils nous intéressaient également pour la suite des synthèses et nous les représenterons par $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}Br$.

La suite des réactions peut s'écrire

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}Br + Mg \rightarrow -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}MgBr,$$

$$2-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}MgBr + 2(RCO)_2O \xrightarrow{H_2O} 2-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R + (R-COO_2)Mg + MgBr_2.$$

Les cétones nos 1, 4, 5, 6, d'autre part, ont été obtenues par déshydratation des cétols correspondants par l'acide acétique (9) :

$$R-CHOH-CH_2-CO-R' \rightarrow R-CH=CH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R' + H_2O.$$

Tous ces produits ont fait l'objet de descriptions antérieures et nous avons pu vérifier que nous retrouvions pour eux les constantes physiques données dans la littérature [(9), (10), (11)].

Figurent également dans le tableau I, les valeurs A des rotations magnétiques moléculaires que nous avons mesurées ($\lambda = 0{,}5780\ \mu$, $t = 20^\circ C$), les valeurs théoriques B de la même grandeur évaluées à l'aide de la systématique de rotations magnétiques de liaisons de Gallais et coll. (12), et enfin, la différence positive $E = A - B$ qui représente l'exaltation de rotation due à la présence du système conjugué (C=C—C=O) dans les molécules étudiées. On voit que cette « exaltation de rotation » E que l'on peut évaluer en moyenne à 35 μrad conserve un ordre de grandeur assez constant.

Pour tenter d'interpréter cette exaltation, il nous fallait connaître la structure électronique de ces composés. Nous avons admis, pour le motif conjugué (C=C—C=O) des cétones α-éthyléniques, la structure électronique calculée antérieurement par Labarre (3) dans le cas des aldéhydes α-éthyléniques (par la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques dans l'hypothèse d'un recouvrement nul). Nous avons admis que les perturbations que R et R′ (radicaux saturés) apportent à la somme des indices de valence libre du motif conjugué peuvent être négligées (13) et que la constante $N_{\text{oxygène}}$ est égale à l'unité.

Dans ces conditions, la somme des indices de valence libre du motif conjugué est égale à 1,846; cette somme définit avec l'exaltation de rotation

un point du plan $\left(E, \sum I_r\right)$ qui se place au voisinage immédiat de la droite d'équation

$$E = 111\left(\sum I_r - 1,464\right),$$

droite qui caractérise les composés ne renfermant que des liaisons doubles ou que des liaisons triples.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) J.-F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.

(2) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 299.

(3) J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2579.

(4) P. CASTAN et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1715.

(5) J.-F. LABARRE, A. TURPIN et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2173.

(6) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(7) G. MARTIN, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 541.

(8) M. REBOUL, *Ann. Chim. Phys.*, 5, XIV, 1878, p. 477.

(9) V. GRIGNARD, *Ann. Chim.*, 11, 1924, p. 289.

(10) P. S. STUSMAN et H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 330.

(11) V. I. ESAFOF, T. F. VLADIMIRTSEV et M. S. KASSIKHINA, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 13, 1943, p. 814.

(12) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70; F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2157.

(13) A. JULG et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4001.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-six-Ponts, Toulouse.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Détermination, en valeur absolue, de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans les solides transparents.* Note (*) de MM. **Raymond Kara** et **André Zarembovitch**, présentée par M. Jean Lecomte.

La méthode proposée permet de connaître, avec une précision supérieure au millième, la valeur absolue de la vitesse de propagation des ultrasons dans un solide transparent.

On photographie un système d'ondes ultrasonores stationnaires, visualisées par un procédé optique.

1. Introduction. — La détermination de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans un solide repose sur la connaissance de deux grandeurs : le temps et la longueur.

Les méthodes de résonance ou d'écho, décrites par exemple par Hearmon (1), utilisent comme donnée métrique, soit la longueur de l'échantillon, soit celle du système échantillon-transducteur. Dans les deux cas, la présence d'une substance intermédiaire ou « liant » entre le transducteur et l'échantillon introduit une incertitude dans la définition de la longueur. Différents procédés ou termes correctifs permettent d'en tenir compte [*cf.* l'oscillateur composite (2)]. Ces corrections, relatives à la géométrie du système, importent peu quand il s'agit de mesures comparatives, pour lesquelles on s'intéresse plus aux variations relatives de la vitesse ultrasonore qu'à sa valeur absolue (exemple : Étude des variations de la vitesse ultrasonore en fonction de la température ou de la pression). Par contre, si l'intérêt se porte sur la valeur absolue de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores, les méthodes de visualisation des ondes ultrasonores (3) et de diffraction de la lumière par les ultrasons (4) présentent plus d'avantages que les précédentes. Elles permettent, en effet, de mesurer directement la longueur d'onde des ultrasons dans le milieu où ils se propagent.

La valeur absolue de la vitesse se déduit des trois mesures suivantes :

— photographie des ondes ultrasonores visualisées et mesure de la longueur d'onde sur le cliché;

— mesure du grandissement du système photographique;

— mesure de la fréquence d'excitation du générateur d'ultrasons.

2. Méthodes de visualisation des ondes ultrasonores. — Il en existe plusieurs :

— Des ondes élastiques planes, engendrées par un quartz piézoélectrique, forment un système d'ondes stationnaires entre deux faces planes et parallèles de l'échantillon. L'indice de réfraction varie périodiquement et, en première approximation, le milieu se comporte comme un réseau de phase, qui peut être rendu visible par strioscopie ou contraste de phase (5).

— Un réseau de phase éclairé en lumière parallèle donne naissance, par diffraction de Fresnel, à un réseau d'amplitude de même pas; réciproquement, un réseau d'amplitude donne naissance dans les mêmes conditions à un réseau de phase. Ce phénomène explique l'apparition d'images visibles du réseau à des distances finies et périodiques dans le sens de propagation de la lumière ([6]).

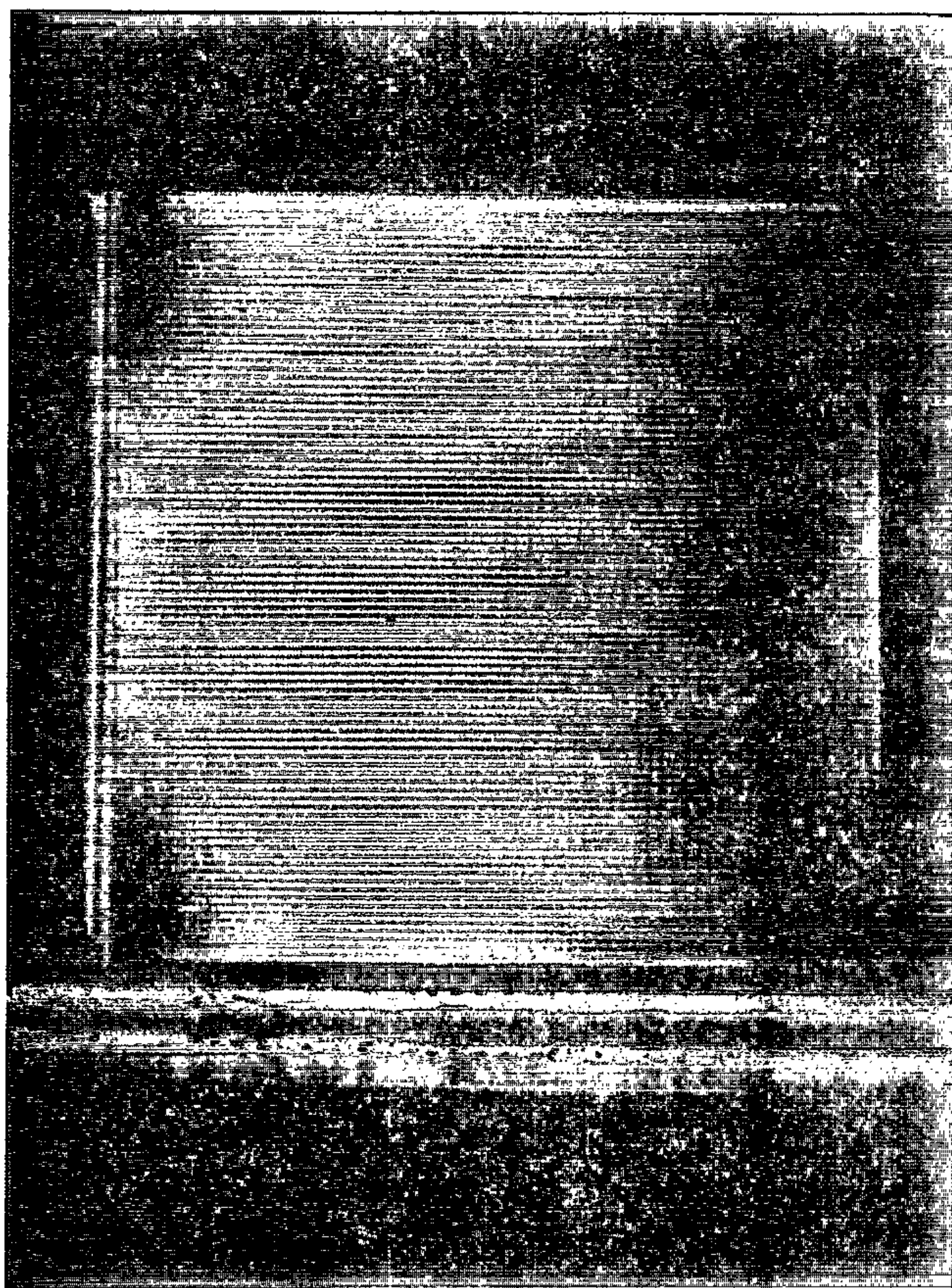


Fig. 1.

— Un autre procédé de visualisation est applicable dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique : aux plans des ventres de tension élastique se manifeste une biréfringence accidentelle, qui n'existe pas aux plans des nœuds. L'observation du solide en vibration, placé entre polariseur et analyseur croisés, révèle des zones sombres aux plans des nœuds de tension, et des zones claires aux plans des ventres de tension.

La figure 1 représente des ondes stationnaires longitudinales visualisées dans un parallélépipède de verre par cette méthode.

La figure 2 reproduit le montage.

Nous avons adopté ce dernier procédé de visualisation pour les raisons suivantes :

— l'image du réseau est la plus contrastée;

— on peut choisir parmi les plans de visualisation celui qui montre un couplage minimal avec d'autres vibrations.

3. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MODE OPÉRATOIRE. — *Mesure de la longueur d'onde ultrasonore.* — On photographie l'image visualisée du réseau ultrasonore, puis on mesure l'espacement des raies du cliché. Pour connaître le pas réel $\lambda/2$ du réseau, on mesure le grandissement du système optique en photographiant, à tirage p' constant, une règle graduée en verre placée à la même distance p de l'objectif que le plan de visualisation du réseau.

Le dispositif de mise au point est un système « réflex » mono objectif à stigmomètre qui permet, dans le montage utilisé, de régler la distance p (objectif-objet) avec une précision supérieure au millimètre. Mais, comme on travaille en lumière presque parallèle, une petite variation de p diminue légèrement le contraste des bords des traits de l'image sans, pour autant, modifier la distance entre les centres des traits.

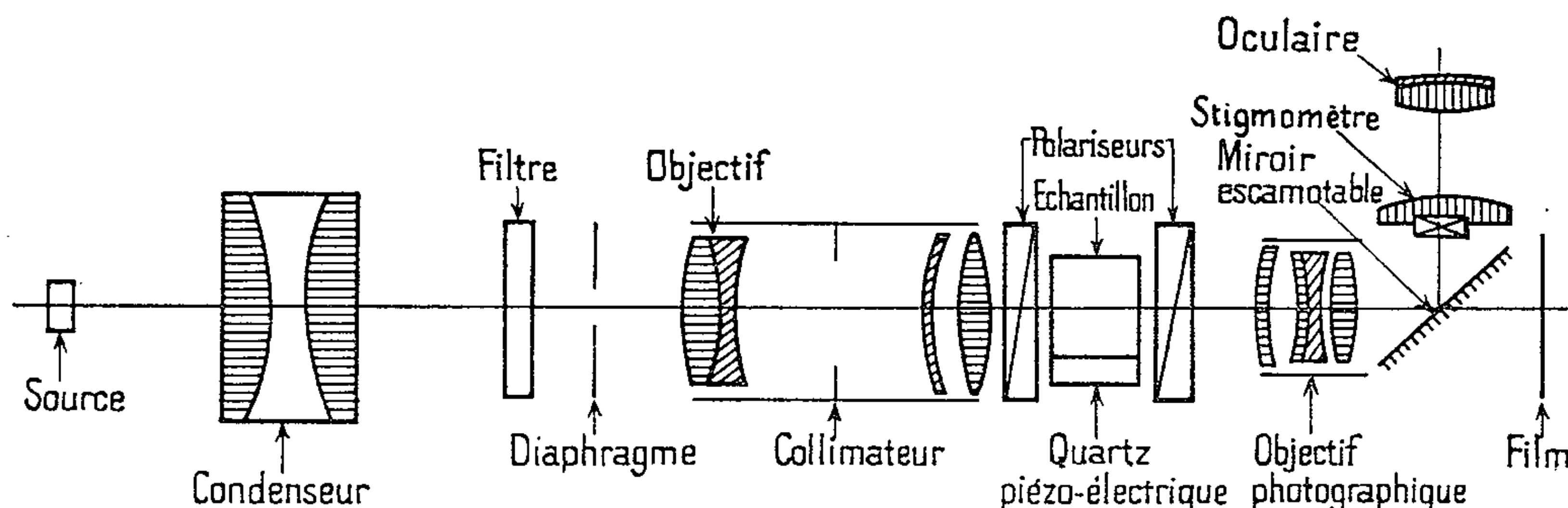


Fig. 2.

Une règle en verre épais graduée en millimètres, avec des traits très contrastés, de 10 μ d'épaisseur constitue l'étalon de longueur. L'espacement des divisions est connu avec une précision supérieure au micron par comparaison avec le Mètre étalon.

On utilise un film avec un support peu déformable, ce qu'on vérifie en comparant deux photos de la règle prises avant et après la photo du solide en vibration.

Aucune différence n'a été décelée à 1 μ près. Le dispositif de mise au point par stigmomètre nécessite une ouverture de diaphragme supérieure ou égale à $f/9$; comme on travaille avec un grandissement voisin de 1, il faut que l'objectif soit au moins ouvert à $f/4{,}5$; des raisons d'encombrement du montage imposent une distance focale supérieure à 100 mm.

Enfin et surtout, l'objectif ne doit pas présenter de distorsions géométriques, supérieures à 1 μ sur toute l'étendue du champ, pour des grandissements compris entre 0,5 et 1,5. On a vérifié que cette condition

était remplie en comparant les images aériennes d'une mire en différentes parties du champ à l'aide d'un microscope à micromètre oculaire.

Le dispositif de mesure des longueurs sur le film est constitué d'un comparateur à récepteur photoélectrique. Pour avoir les pointés les plus justes, on règle la largeur de la fente de façon qu'elle soit égale au produit de la largeur du trait sur le film par le grandissement optique du comparateur. On a pu ainsi mesurer la distance de deux traits à 1 μ près.

Pour que la précision des mesures reste du même ordre, il faut réaliser le parallélisme du solide et de la règle à mieux que 2 grades. On peut s'en assurer par une méthode de Poggendorf.

La précision du fréquencemètre utilisé est de 5.10^{-6}.

4. Résultats. Discussion. — L'erreur théorique, dans la détermination de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores, a été calculée à partir des éléments précédents : elle est inférieure à 10^{-3}.

D'autre part, les résultats obtenus par des séries de mesures sur un même échantillon, présentent une dispersion inférieure à 10^{-3}.

Il convient aussi de remarquer que les résultats ne s'écartent que de 1/1000 de la valeur moyenne des résultats, que nous avons obtenus sur le même échantillon, par une autre méthode, celle de résonance.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) R. F. S. Hearmon, *Phil. Mag.*, Suppl. 5, 1956, p. 323.
(2) L. Balamuth, *Phys. Rev.*, 45, 1934, p. 715.
(3) W. G. Mayer et E. A. Hiedemann, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 30, 1958, p. 756.
(4) R. Lucas et P. Biquard, *J. Phys. Rad.*, 1932, p. 464.
(5) O. Nomoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 279.
(6) O. Nomoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 2, 1947, p. 41.

(*Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, Paris.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effet des gradients de largeur de bande interdite et de masse effective dans les structures hétérogènes.* Note (*) de M. **Christian Verié**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Introduction. — L'étude théorique des phénomènes de transport dans les structures à largeur de bande interdite variable a fait l'objet de quelques publications : notamment calculs de la conductivité et de l'effet photoélectrique (1) ainsi que de l'effet P. M. E. (2). Ces calculs ont été conduits à partir du modèle simplifié suivant :

1. Au point d'abscisse x de la structure, le milieu délimité par la tranche $(x, x + dx)$ est défini par une masse effective $m^*(x)$, une largeur de bande interdite $\Delta E(x)$, etc. ayant les mêmes valeurs que dans un cristal infini, homogène, de même constitution que la tranche $(x, x + dx)$.

2. ΔE seul est supposé varier avec x, les autres paramètres, dont la masse effective, étant considérés comme constants.

La première hypothèse se justifie aisément en remarquant que le gradient de largeur de bande interdite est en général suffisamment faible pour qu'on puisse négliger la variation de ΔE le long de quelques distances interatomiques.

Par contre, le domaine de validité de la seconde hypothèse doit être précisé avec soin et nous montrerons que, dans certains cas, contrairement à l'hypothèse 2, les variations relatives de m^* et de ΔE peuvent être du même ordre de grandeur. Nous comparerons enfin qualitativement les contributions respectives des gradients de largeur de bande interdite et de masses effectives, aux effets photoélectriques.

« *Pseudo-champ électrique* » *interne associé à un gradient de masse effective.* — Les effets photoélectriques dans les structures présentant un gradient de largeur de bande interdite peuvent être décrits grâce à l'introduction de « pseudo-champs électriques internes » $\vec{\mathcal{E}}_G$ définis par

$$\vec{\mathcal{E}}_G = \frac{1}{e}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\varepsilon_i,$$

où e et ε_i désignent respectivement la valeur absolue de la charge de l'électron et l'énergie du bord de la bande considéré ($\varepsilon_i = \varepsilon_c$ pour la bande de conduction et $\varepsilon_i = \varepsilon_v$ pour la bande de valence). Dans le cas simple où la concentration de trous dans l'échantillon est telle que $\overrightarrow{\text{grad}}\,\varepsilon_v = 0$, seuls les électrons sont soumis au champ

$$\vec{\mathcal{E}}_G = \frac{1}{e}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\Delta E. \qquad (1)$$

Supposons qu'un photon d'énergie $\Delta E(x)$ traverse l'échantillon dans le sens des $\Delta E(x)$ décroissants et crée une paire électron-trou au point x.

L'électron libéré possède l'énergie

$$\mathcal{H} = \varepsilon(x) = \varepsilon_c(x) + \frac{p^2}{2m^*(x)}.$$

Les équations d'Hamilton permettent d'obtenir immédiatement la force, $\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}_r\,\mathcal{H}$, à laquelle est soumis l'électron. Cette force a une composante due au gradient de ε_c, d'où l'on déduit l'expression du pseudo-champ $\vec{\mathcal{E}}_G$, et une composante $\vec{F}_m$ due au gradient de masse effective :

$$\vec{F}_m = \varepsilon(k)\frac{\overrightarrow{\text{grad}}\,m^*}{m^*}; \qquad \varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}.$$

A la force $\vec{F}_m$, on peut associer un pseudo-champ $\vec{\mathcal{E}}_m$ agissant sur l'électron d'énergie $\varepsilon(k)$:

$$\vec{\mathcal{E}}_m = -\frac{1}{e}\varepsilon(k)\frac{\overrightarrow{\text{grad}}\,m^*}{m^*}. \tag{2}$$

Du point de vue statistique, considérons maintenant un gaz de n électrons dans l'unité de volume du cristal. Sa répartition peut être calculée aisément en remarquant qu'à l'équilibre le niveau de Fermi ε_F est constant :

$$\overrightarrow{\text{grad}}\,\varepsilon_F = \overrightarrow{\text{grad}}\,\varepsilon_c + \overrightarrow{\text{grad}}\,\zeta\left(\frac{n}{N_c}\right) = 0; \qquad N_c = 2\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}},$$

ζ étant défini par

$$\frac{n}{N_c} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{y^{\frac{1}{2}}\,dy}{1+\exp\left(y - \frac{\zeta}{kT}\right)}.$$

En introduisant le coefficient de diffusion D_n, le pseudo-champ $\vec{\mathcal{E}}_G$ [formule (1)], le pseudo-champ $\langle\vec{\mathcal{E}}_m\rangle$ défini par

$$\left\langle\vec{\mathcal{E}}_m\right\rangle = \frac{1}{e}\frac{d\zeta}{dN_c}\overrightarrow{\text{grad}}\,N_c \tag{3}$$

et la conductivité des électrons σ, on aboutit à l'équation

$$\sigma\vec{\mathcal{E}}_G + \sigma\left\langle\vec{\mathcal{E}}_m\right\rangle + e\,D_n\,\overrightarrow{\text{grad}}\,n = 0.$$

Les électrons se répartissent donc dans le cristal de sorte qu'à l'équilibre il y ait compensation entre un courant de conduction dû aux champs $\vec{\mathcal{E}}_G$ et $\langle\vec{\mathcal{E}}_m\rangle$ et un courant de diffusion. Suivant que le gaz d'électrons est dégénéré ou classique, on obtient pour (3) :

$$\left\langle\vec{\mathcal{E}}_m\right\rangle = -\frac{1}{e}\zeta\frac{\overrightarrow{\text{grad}}\,m^*}{m^*}\left(\frac{n}{N_c} \gg 1\right), \tag{4 a}$$

$$\left\langle\vec{\mathcal{E}}_m\right\rangle = -\frac{1}{e}\frac{3}{2}kT\frac{\overrightarrow{\text{grad}}\,m^*}{m^*}\left(\frac{n}{N_c} \ll 1\right). \tag{4 b}$$

Ces expressions montrent qu'on obtient bien, dans les deux cas extrêmes de dégénérescence, les valeurs moyennes du champ $\vec{\mathcal{E}}_m$ donné par (2).

Ainsi, par l'effet du pseudo-champ $\vec{\mathcal{E}}_m$, les porteurs de charge tendent à se déplacer vers les zones de plus grande masse effective, c'est-à-dire de plus grande densité d'états.

Application de la théorie de Kane ([3]). — Kane a établi théoriquement une relation entre la masse effective des électrons et la largeur de bande interdite pour les matériaux cristallisant dans la structure de blende de zinc. Au voisinage de $k = 0$, la formule approchée donnant la masse effective au bord de la bande de conduction est

$$m^* \simeq m_0 \frac{\Delta E}{V}, \tag{5}$$

où V désigne une constante. Pour $k \neq 0$, m^* est une fonction de k et de ΔE. On sait que cette formule s'applique aux composés III-V ([4]), et elle est en particulier assez bien vérifiée pour InAs, GaSb, InP et GaAs. Il en résulte que nous pouvons prévoir, dans les hétérojonctions du type InP-GaAs ou InAs-GaSb ([5]) des variations relatives de masse effective de bord de bande et de ΔE comparables. En effet, la formule précédente donne immédiatement

$$\frac{\overrightarrow{\operatorname{grad}}\, m^*}{m^*} \simeq \frac{\overrightarrow{\operatorname{grad}}\, \Delta E}{\Delta E}. \tag{6}$$

Cette formule permet de comparer qualitativement les pseudo-champs $\mathcal{E}_G$ et $\langle \vec{\mathcal{E}}_m \rangle$. Des formules (1), (4) et (6) on peut conclure :

— $\vec{\mathcal{E}}_G$ et $\langle \vec{\mathcal{E}}_m \rangle$ sont de signe contraire;

— $|\langle \vec{\mathcal{E}}_m \rangle| \ll |\vec{\mathcal{E}}_G|$ car les composés III-V ont des largeurs de bande interdite $\Delta E \gg kT$.

Il en résulte que les contributions du gradient de masse effective aux effets photoélectriques dans les hétérojonctions de composés III-V sont négligeables, ce qui justifie, dans ce cas, l'hypothèse 2.

Pour les composés II-VI cristallisant dans la même structure, on sait que des masses effectives particulièrement petites ont été rencontrées dans les alliages $Cd_\alpha Hg_{1-\alpha}Te$: $m^* = 0{,}0017\, m_0$ pour $\alpha = 0$ ([6]), $m^* = 0{,}0004\, m_0$ pour $\alpha = 0{,}17$ ([7]). Il en résulte que, dans ce cas, l'effet du gradient de masse effective doit être prédominant : c'est le pseudo-champ $\langle \vec{\mathcal{E}}_m \rangle$ [*cf.* formules (1) et (4)] qui conditionne les effets photoélectriques. Une prédiction exacte de sa valeur est toutefois difficile, car les déterminations de m^* sont encore trop rares et peu précises; d'ailleurs, comme on sait [([8]), ([9])], que ΔE varie de façon monotone pour $0 < \alpha < 1$, et que, d'autre part, $m^* = 0{,}11\, m_0$ pour CdTe ([10]), il y a un désaccord apparent entre la théorie

de Kane et les valeurs citées des masses effectives données ci-dessus. De nouvelles mesures sont nécessaires pour lever cette incertitude.

Conclusion. — Si l'approximation qui consiste à négliger les effets dus à un gradient de masse effective reste valable dans la plupart des cas, par contre, elle paraît ne pas se justifier dans le cas d'une structure de composition non uniforme $Cd_{\alpha}Hg_{1-\alpha}Te$ pour α voisin de 0,15, composition pour laquelle la masse effective des électrons est exceptionnellement faible. Des expériences d'effet P. M. E. dans une telle structure [11], de type *p*, à une longueur d'onde voisine de 10 μ, devraient confirmer une contribution importante du gradient de masse effective des électrons du bord de la bande de conduction.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) P. R. Emtage, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 1950.
(2) A. Fortini et J. P. Saint-Martin, *Phys. St. Solidi*, 3, 1963, p. 1039.
(3) E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 1957, p. 249.
(4) H. Ehrenreich, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 2155.
(5) W. G. Oldham et A. G. Milnes, *Sol. St. Electronics*, 6, 1963, p. 121.
(6) H. Rodot, M. Rodot et R. Triboulet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5535.
(7) A. J. Strauss, T. C. Harman, J. G. Mavroides, D. H. Dickey et M. S. Dresselhauss, *Proc. Int. Conf. Phys. Semiconductors* (Exeter), 1962, p. 703.
(8) W. D. Lawson, S. Nielsen, E. H. Putley et A. S. Young, *J. Phys. Chem. Solids*, 9, 1959, p. 325.
(9) F. Bailly, G. Cohen-Solal et Y. Marfaing, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 103.
(10) D. T. F. Marple, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 2466.
(11) G. Cohen-Solal, F. Bailly, C. Verié et Y. Marfaing, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 863.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

COUCHES MINCES. — *Influence des impuretés et de la température sur les coefficients extensométriques des couches minces de bismuth.* Note (*) de MM. **Pierre Thureau**, **Bernard Laniepce** et **Philippe Jourdain**, transmise par M. Léopold Escande.

Des travaux récents [(1), (2)] relatifs à l'influence des impuretés sur les propriétés électriques des couches minces de bismuth permettent d'interpréter le comportement extensométrique de ces couches avec l'épaisseur [(3) à (8)], à partir de la densité des impuretés.

L'étude expérimentale des coefficients extensométriques globaux K_L et K_T en fonction de la densité d'impuretés, a été conduite en évaporant successivement des quantités identiques de bismuth, avec rentrée d'air entre chaque évaporation de façon à obtenir des couches d'épaisseurs différentes, mais de densité d'impuretés identique.

Les résultats obtenus correspondent aux figures 1 et 2 pour un support de Plexiglass.

Pour une densité d'impuretés donnée, les coefficients extensométriques dépendent peu de l'épaisseur. De plus, ces coefficients sont maximaux pour une densité déterminée.

Conwell et Weisskopf ont donné l'expression de la mobilité μ des porteurs, en présence d'impuretés ionisées (9) :

$$\mu = \mathrm{A}\mathrm{T}^{\frac{3}{2}} d^3 \frac{1}{\mathrm{Log}(1+x^2)}, \qquad \text{avec} \quad x = \frac{3\, d \varepsilon k \mathrm{T}}{e^2};$$

A, constante caractéristique du milieu et de la masse effective;

N_I, densité d'impuretés moyenne $= 1/d^3$;

d, distance moyenne entre impuretés;

ε, permittivité du milieu;

e, charge élémentaire.

A partir de cette formule, on peut interpréter les résultats précédents : la résistivité ρ est la somme de plusieurs termes dont un dû aux impuretés. Ce dernier est de la forme.

$$\rho_I = \frac{1}{p e \mu_I},$$

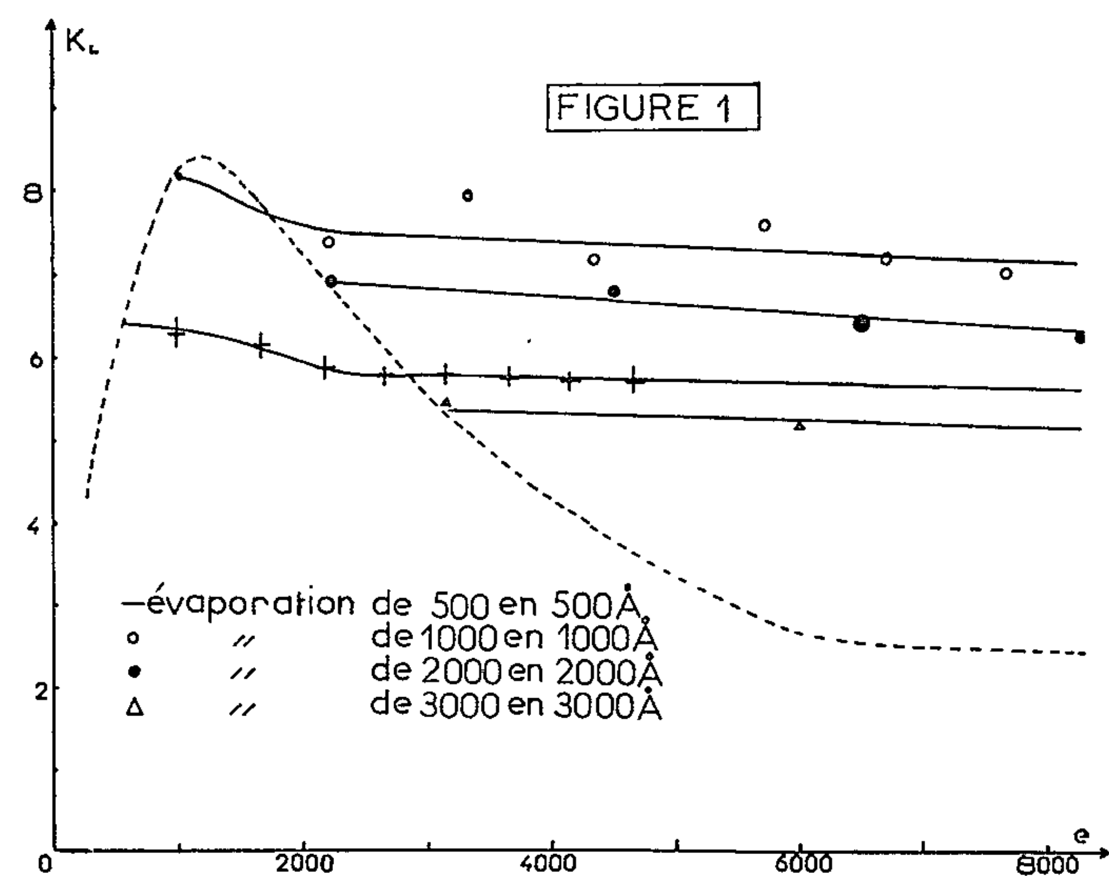
p, nombre de porteurs positifs ou négatifs.

Or pour $N_I < 10^{19}$ et $x^2 \gg 1$, il en résulte que

$$\rho_I = \frac{\mathrm{A}'\mathrm{T}^{-\frac{3}{2}}}{p} \frac{\mathrm{Log}\, x}{x^3}.$$

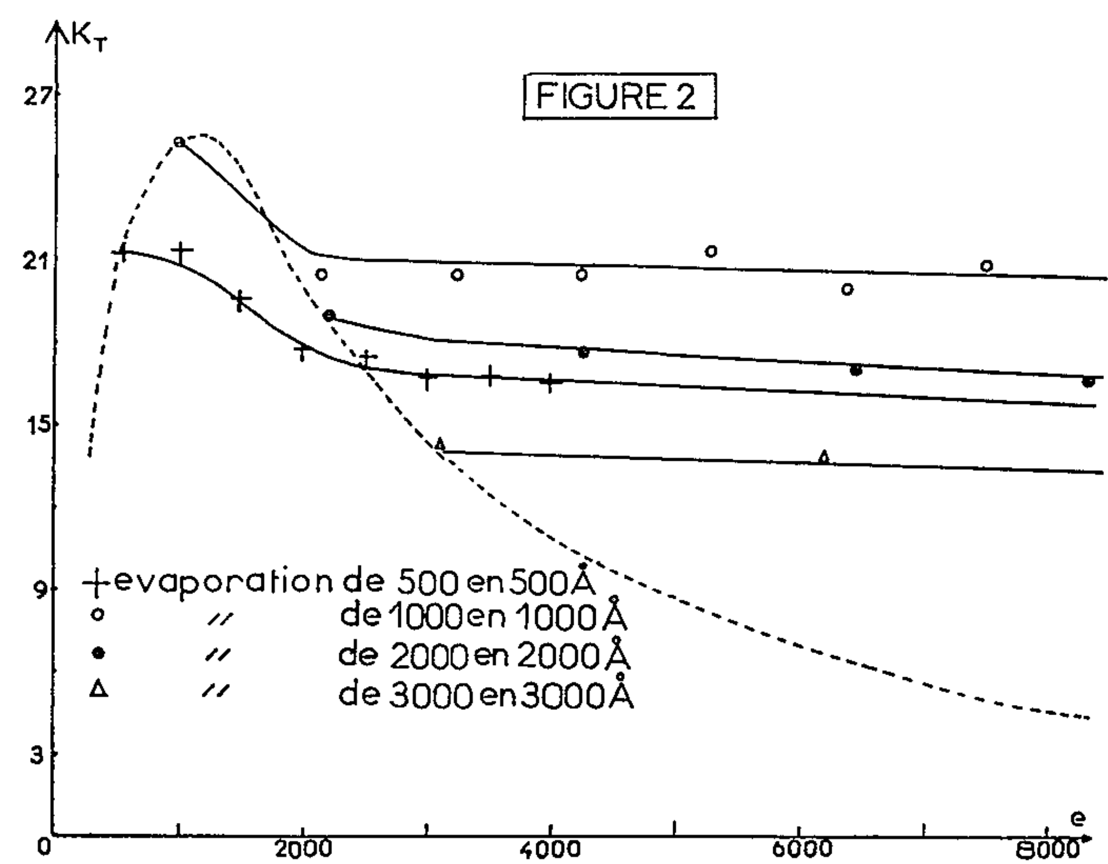
Si l'on fait varier les dimensions de la lame, donc la distance moyenne entre impuretés sous l'effet d'un allongement ρ_I subira une variation relative prépondérante

$$\frac{d\rho_I}{dx} = \frac{A'T^{-\frac{3}{2}}}{p}\left[\frac{1}{x^4} - \frac{3\,\mathrm{Log}\,x}{x^4}\right].$$



On en déduit la constante de proportionnalité

$$K = \frac{d\rho_I}{dx}\,\frac{x}{\rho}, \qquad K = \frac{A'T^{-\frac{3}{2}}}{p\rho x^3}[1 - 3\,\mathrm{Log}\,x]$$

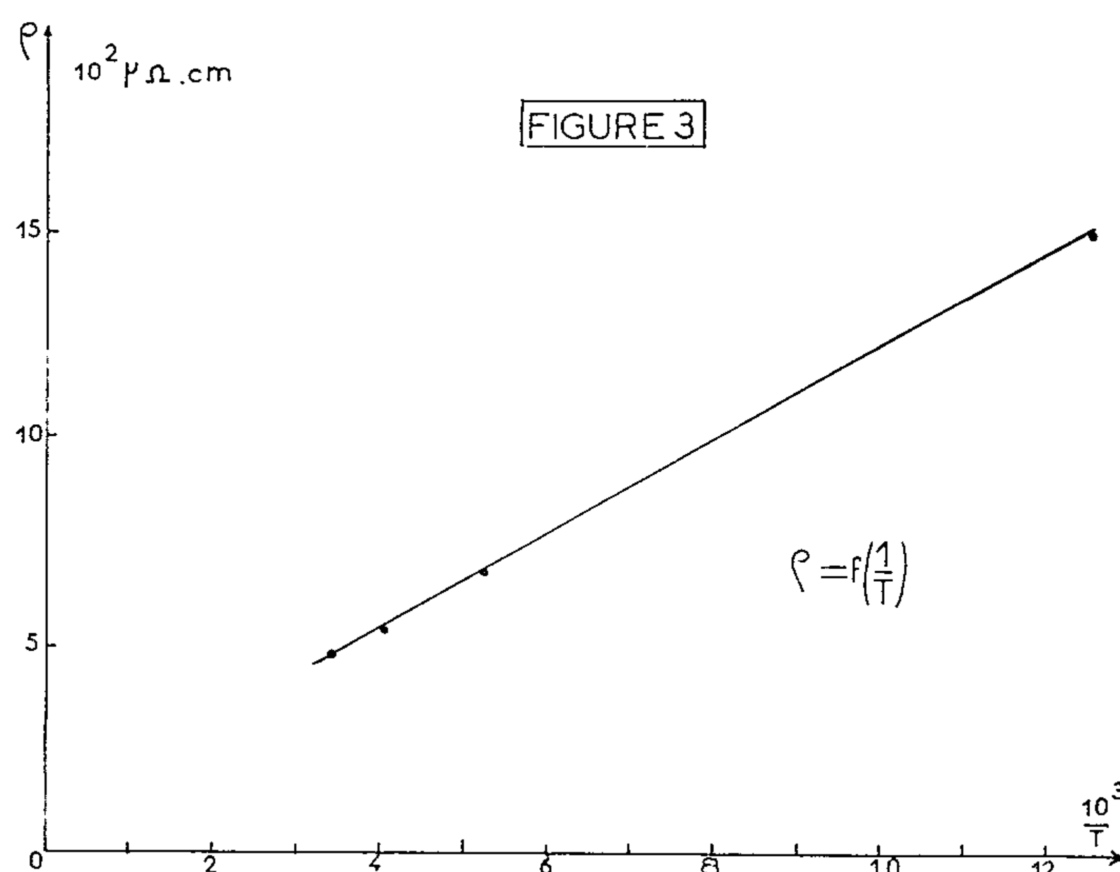


dont le terme prépondérant est en $1/x^3$. L'allure de la variation de k est de la forme

$$\mathrm{Cte}\,\frac{N_I T^{-\frac{3}{2}}}{\rho\,(n + N_I)},$$

où $n + N_I = P$ (nombre total de porteurs); n, nombre d'électrons, pratiquement constant.

La résistivité totale ρ a été mesurée parallèlement dans le même intervalle de température; pour des couches d'épaisseur supérieure à 900 Å, elle est indépendante de l'épaisseur et varie linéairement en 1/T (*fig.* 3)

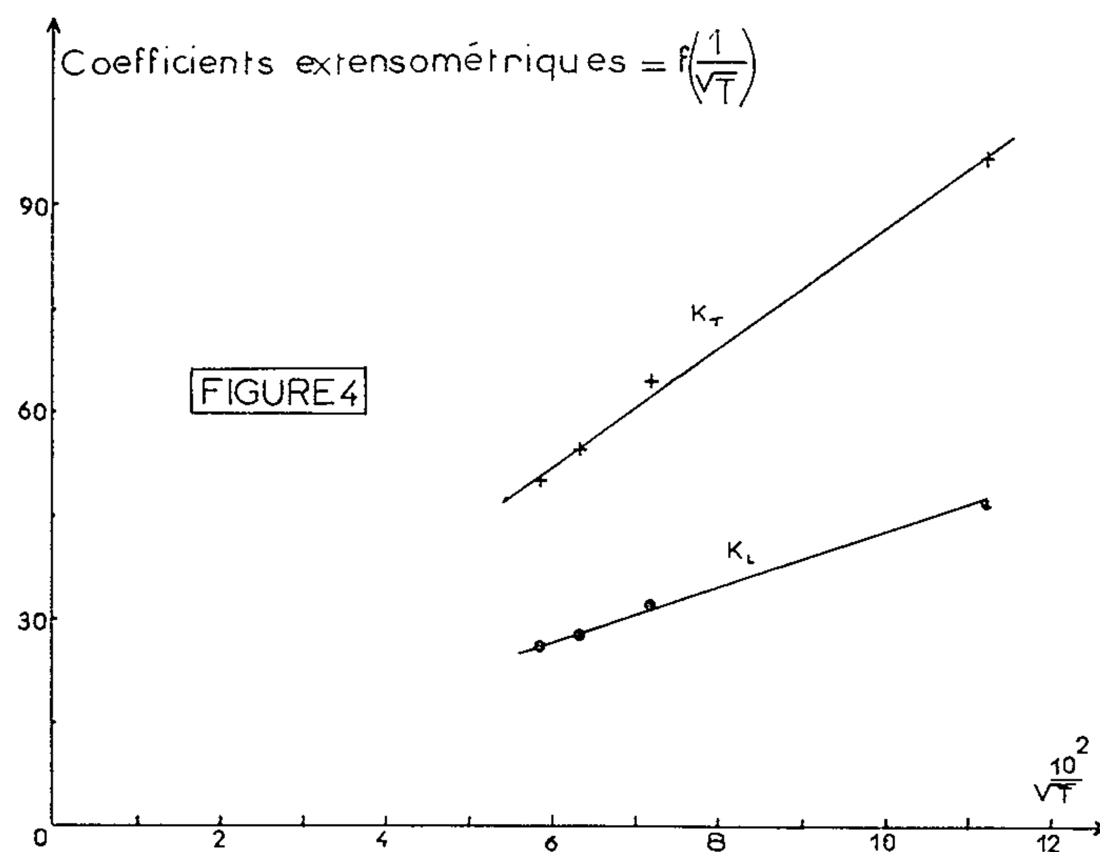


ce qui donne finalement pour la variation de L une forme en

$$\text{Cte}\,\frac{N_I}{n + N_I}\,T^{-\frac{1}{2}}\quad \text{croissante avec } N_I,$$

$n \simeq$ constant à une température déterminée.

Or, d'après les mesures de la constante de Hall [(1), (2)], N_I est maximal dans une région d'épaisseur voisine de 1000 Å. Le coefficient extensométrique devra donc passer par un maximum pour cette épaisseur, ce



qu'on remarque pour α et β de même que pour K_L et K_T qui sont des combinaisons linéaires de α et β [(3) à (8)].

Les coefficients K_L et K_T ont été étudiés pour une évaporation unique dans l'intervalle de température 80-300°K sur support de mica (*fig.* 4). (L'indétermination du coefficient de Poisson du mica ne permet pas de déterminer les coefficients intrinsèques α et β.)

Le maximum des coefficients K_L et K_T varie linéairement en $T^{-1/2}$. Dans cette région la constante de Hall étant fortement positive, $N_I \gg n$. D'où

$$K_M = Cte.T^{-\frac{1}{2}},$$

ce qui confirme les résultats.

Une déformation du réseau d'impuretés dans le sens de passage des porteurs ayant moins d'influence sur la résistivité qu'une déformation transversale, on peut penser que la déformation transversale perturbe plus fortement la diffusion des porteurs par les centres ionisés, que les déformations longitudinales, ce qui est justifié par les valeurs respectives de α et β (7).

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) SALARDENNE, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 133.
(2) SALARDENNE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1058.
(3) COLOMBANI, HUET et LANIEPCE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3946.
(4) THUREAU, LEMIÈRE et COLOMBANI, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1618.
(5) LANIEPCE, COLOMBANI et THUREAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1919.
(6) THUREAU, *Electrische en magnetische Eigenschappen Van Dunne Metaallaagjees*, Louvain, septembre 1961, p. 386.
(7) JOURDAIN et THUREAU, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2015.
(8) LANIEPCE, *Thèse* 3e cycle, Caen, 1963.
(9) CONWELL et WEISSKOPF, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 388.

(*Laboratoire de Physique expérimentale,
Faculté des Sciences, Caen.*)

NEUTRONIQUE. — *Résistivité du fer pur et du fer dopé, irradiés aux neutrons rapides à 78°K.* Note (*) de Mme **Colette Minier-Cassayre**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de la résistivité du fer pur irradié à 78°K à des doses intégrées variables montre une variation de la concentration relative des différents défauts créés. L'effet d'addition d'atomes étrangers permet de distinguer plusieurs types d'interaction entre les impuretés et les défauts dus à l'irradiation.

Après irradiation du fer très pur à 78°K avec des doses comprises entre $1,7.10^{17}$ n. v. t. et $4,5.10^{18}$ n. v. t., nous avons effectué des recuits isochrones 5°,15 mn (*fig.* 1 et 2). Quand la dose augmente le stade I diminue, le stade II_A est pratiquement stationnaire et le stade II_B augmente.

Dans ce domaine les accroissements de résistivité dus à l'irradiation commencent à ne plus être linéaires avec la dose; il y a sans doute interférence entre les différentes zones de défauts créés. Il se peut donc que la concentration relative de diinterstitiels formés pendant l'irradiation augmente avec la dose aux dépens de celle des interstitiels libres. Ceci expliquerait la variation des pics de recuit en tenant compte du modèle précédemment proposé [(1), (2)].

Nous avons continué les expériences sur du fer dopé, irradié à 78°K avec une dose de 8.10^{17} n. v. t., nous avons effectué des recuits isochrones 5°, 15 mn.

Après Ni et Sb les solutés choisis sont de rayons atomiques et valences variables : Be, Si, Al, Co, Pt. Pour chacun nous avons étudié le composé à différentes concentrations. Les figures 3 et 4 donnent les résultats obtenus pour l'aluminium et le platine.

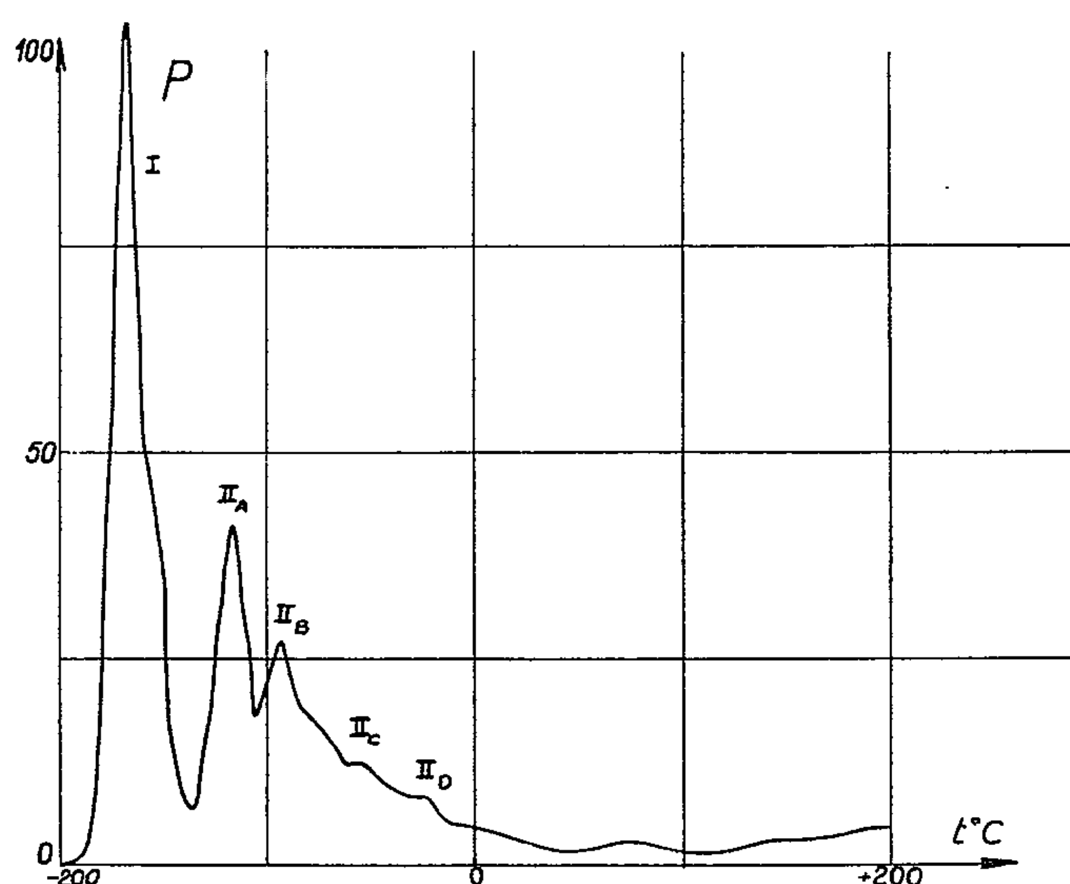


Fig. 1. — Pente de la courbe de revenu isochrone 5°, 15 mn après irradiation à 78°K du fer pur avec une dose de $1,7.10^{17}$ n. v. t.

Le tableau I donne le rapport de la diminution de résistivité de l'échantillon impur à l'échantillon pur pour chaque stade de recuit ainsi défini :

I	de -195°C à -136°C
II_A	» -136 » -104 »
II_B	» -104 » -66 »
$II_C + II_D$	» -66 » 0 »
III	0 » 50 »
IV	50 » 200 »

Nous avons interpolé le résultat pour une concentration type de 0,5 % atomique de chacune des impuretés.

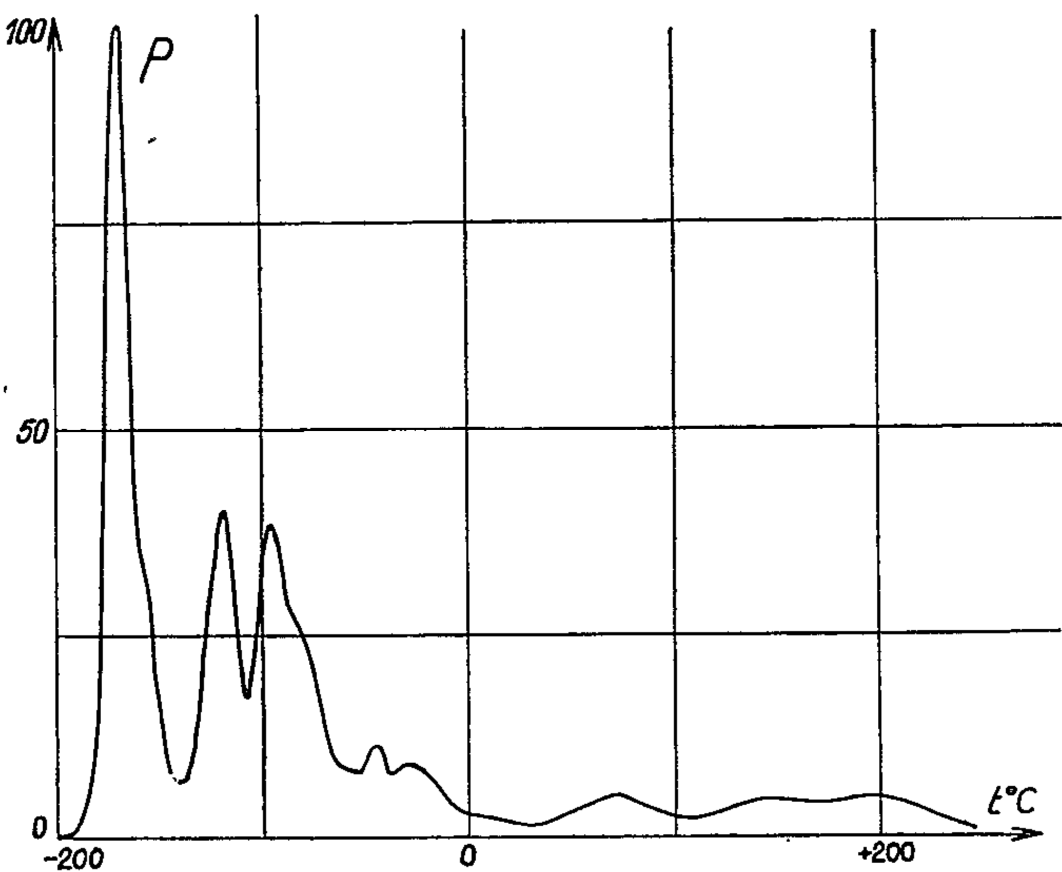


Fig. 2. — Pente de la courbe de revenu isochrone 5°, 15 mn après irradiation à 78°K du fer pur avec une dose de $4,5 \cdot 10^{18}$ n. v. t.

Les impuretés qui affectent le plus le stade I sont Si, Be, Al, et Ni. Le Co et Pt ont un rôle analogue à celui de Sb. Pour aucune autre impureté on ne retrouve la dissociation nette de I en I_A et I_B observée en présence de Ni (1). L'énergie de liaison interstitiel impureté doit donc se singulariser dans ce cas.

TABLEAU I.

Impureté : 0,5 % atomique.

	I.	II_A.	II_B.	$II_C + II_D$.	III.	IV.
Ni	0,73	0,71	0,75	1,5	4	1,5
Sb	$\simeq$ 0,9	$\simeq$ 0,70	$\simeq$ 0,4	$\simeq$ 0,5	$\approx$ 4	$\simeq$ 1,4
Si	0,65	1,01	0,54	1,1	7	1,5
Be	0,71	0,84	0,83	1,1	3	1,6
Al	0,66	0,75	0,68	1,1	3	1,5
Pt	0,89	0,82	0,51	1,1	4	1,2
Co	0,86	0,83	0,69	1,4	2	1,1

Le pic II_A est diminué par la présence de toutes les impuretés sauf Si.

Les impuretés qui diminuent le pic II_B sont avec Sb : Pt et Si. Be et Ni agissent beaucoup moins.

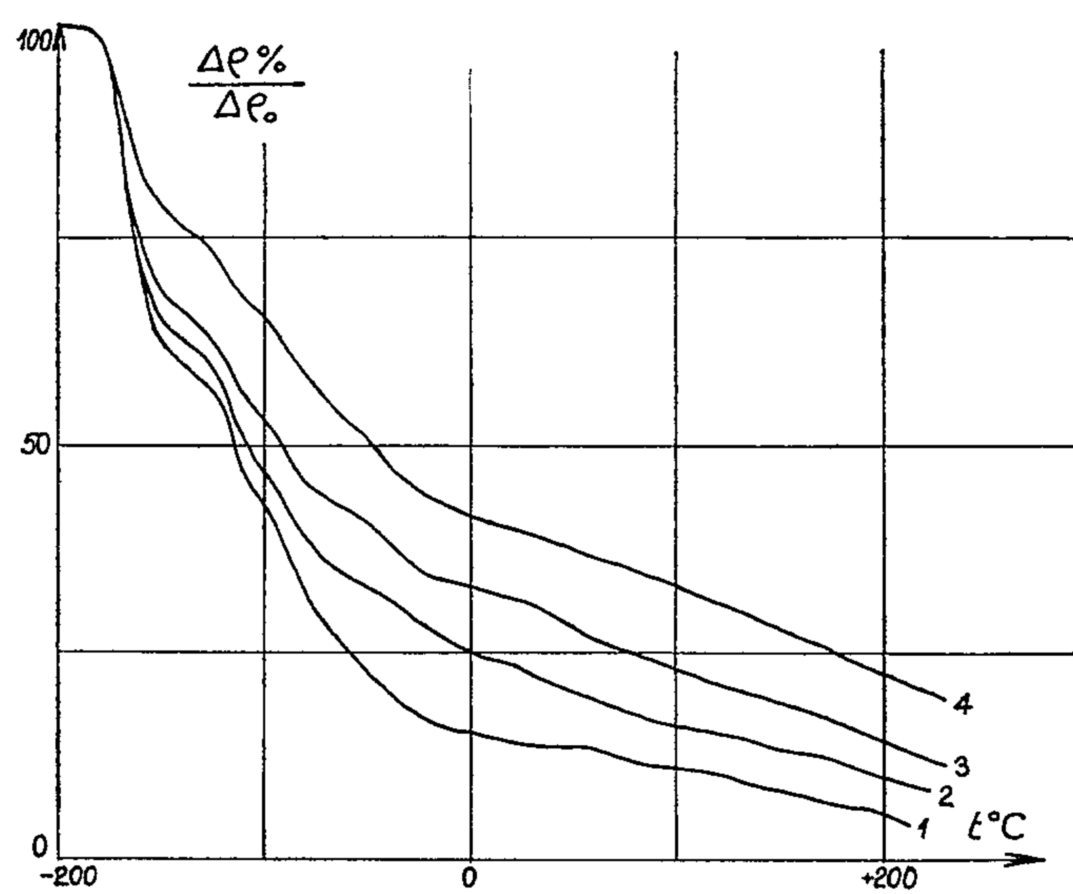


Fig. 3. — Recuits isochrones du fer contenant différentes concentrations atomiques d'aluminium. Courbes : 1, fer pur; 2, 0,02 %; 3, 0,12 %; 4, 1,0 %.

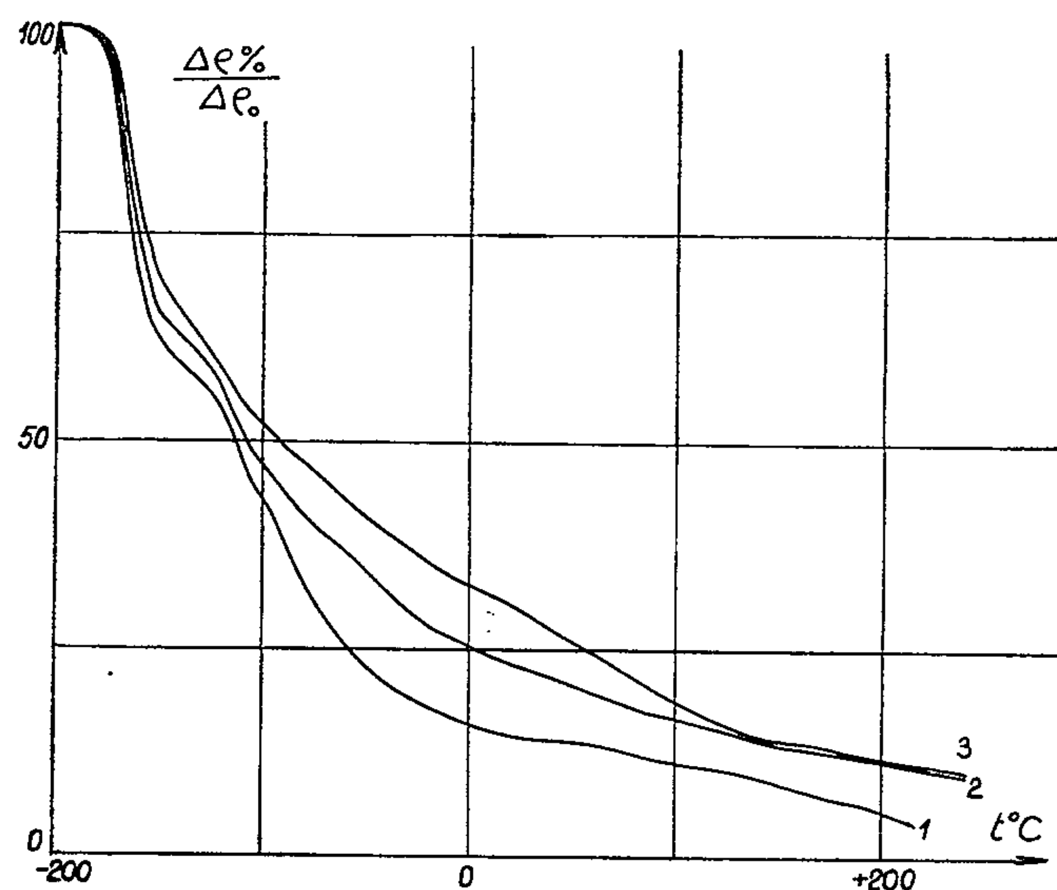


Fig. 4. — Recuits isochrones du fer contenant différentes concentrations atomiques de platine. Courbes : 1, fer pur; 2, 0,087 %; 3, 0,94 %.

Avec le modèle précédemment envisagé nous sommes amenés à dire que les interstitiels libres sont piégés par les impuretés de petit rayon atomique, ou compressibles, Be, Al; les atomes de gros rayons Sb, Pt ne permettant pas un bon piégeage.

Les diinterstitiels eux seraient piégés au contraire par des atomes de gros rayons comme Sb et Pt, Be et Ni étant les moins efficaces. Ce phénomène ne peut se comprendre avec des interactions uniquement élastiques.

Les diinterstitiels piégés, seraient libérés principalement dans les stades II_C et II_D pour Ni et Co et dans le stade III pour Si, Pt, Sb.

Au-dessus de 50°C les phénomènes de recuits sont plus rapides dans les échantillons impurs mais sont retardés par la présence de dislocations qui n'affectent pas les stades précédents.

Cette région pourrait correspondre au relâchement d'associations complexes d'impuretés et de défauts dus à l'irradiation et également à la guérison des lacunes restantes.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) C. Minier-Cassayre et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 251, 1963, p. 2368.

(2) P. Moser et D. Dautreppe, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 516.

(*Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse des enregistrements de chromatogrammes.* Note (*) de M. **Maurice Duquesne** et Mlle **Sonia Apelgot**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude du profil de concentration dans les expériences de chromatographie d'une substance marquée indique une forme gaussienne pour une substance pure. La décomposition d'une courbe complexe doit permettre une analyse qualitative et parfois quantitative d'un mélange de plusieurs substances.

La chromatographie de substances marquées permet le contrôle des prévisions théoriques (1) en ce qui concerne l'évolution au cours du temps du profil de concentration d'un soluté.

Au cours de cette étude, nous avons toujours pris soin d'opérer dans ce qu'il est courant d'appeler de « bonnes conditions » de chromatographie (verticalité de la trame du papier, absence de gradient de température dans la cuve, quantité de matière déposée inférieure à 100 μg).

Le profil de concentration, pour une substance radioactive, était obtenu par enregistrement de la radioactivité du chromatogramme sur un appareil détectant les particules β par un milieu scintillant liquide. Les chromatographies étaient faites sur papier Whatman n° 1, voie descendante.

Diverses substances marquées au ^{14}C étaient utilisées : une base pyrimidique, la thymine, et son nucléoside, la thymidine, le solvant de chromatographie étant alors l'eau; cinq acides aminés, le solvant de chromatographie étant alors le mélange *n*-butanol-acide acétique-eau, 25/6/25.

L'étude du profil au temps $t = 0$, c'est-à-dire avant l'arrivée du front du solvant, était faite soit avec un dispositif de microfenêtre (diamètre : 1 mm) soit avec la fenêtre classique du dispositif (fente de $7,5 \times 45$ mm). Les résultats de cette étude indiquent une distribution uniforme du soluté (*fig.* 1 *a*) et une proportionnalité satisfaisante entre la surface de la distribution en fenêtre normale (*fig.* 1 *b*) et l'activité initiale déposée.

L'étude du profil au bout d'un certain temps de chromatographie indique une évolution de la distribution de l'activité qui devient de plus en plus gaussienne (*fig.* 2).

Nous caractérisons donc la tache de chromatographie par :

1° la distance L parcourue par le solvant;

2° la distance l parcourue par le centre de gravité du soluté;

3° l'écart type σ_l de la distribution de l'activité du soluté;

4° la surface S de cette même distribution qui se conserve au cours de la chromatographie.

L'analyse par microfenêtre suivant deux directions rectangulaires (*fig.* 3) fait ressortir clairement la forme elliptique de la tache après un parcours l : les écarts types σ_x et σ_y sont différents avec $\sigma_x < \sigma_y$ (l'axe Y correspondant à la verticale). On peut dire que :

— l'écart σ_x traduit la diffusion ordinaire du soluté des régions de concentration élevée vers les régions de faible concentration; il traduit également l'inhomogénéité du papier;

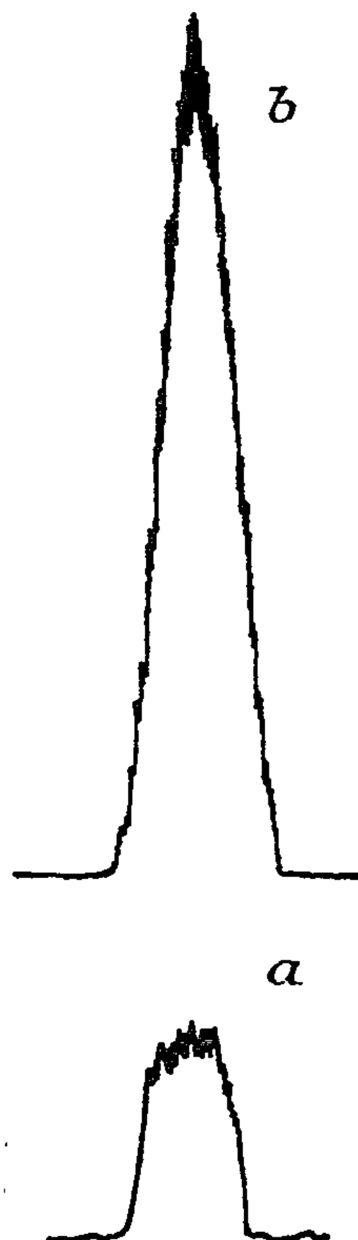


Fig. 1. — Profil de l'activité au temps $t = 0$ (L.-serine-^{14}C).
(*a*) Analyse avec microfenêtre.
(*b*) Analyse avec fenêtre normale.

— l'écart σ_y, en plus des deux effets précédents, traduit l'effet dû à l'écoulement du liquide (déséquilibre local);

— pour une géométrie donnée du détecteur, l'écart σ_l est fonction de l'écart initial, de la distance parcourue l, de la température T et du R_f de la substance. Des expériences sont en cours pour définir notamment la dépendance de σ_l et de l. Mais un fait est dès maintenant acquis : *dans de « bonnes conditions » de chromatographie, le profil de concentration d'une substance pure peut être caractérisé par une distribution de Gauss d'écart type* σ_l.

Ce fait permet d'envisager une étude qualitative et quantitative du profil de concentration dans la chromatographie de substances radioactives. On peut, en effet, envisager la décomposition d'un profil d'activité non gaussien en une somme de profils gaussiens, à condition de connaître les écarts σ_l correspondants à chaque substance pure présente dans le mélange. Des expériences sont en cours pour préciser la loi qui définit σ_l en fonction du temps de chromatographie.

Pour affermir cette position, une chromatographie d'un mélange de trois acides aminés a été effectuée durant 51 h. Deux des corps étaient marqués au ^{14}C et le troisième au ^{3}H, ce dernier ayant un R_f très voisin

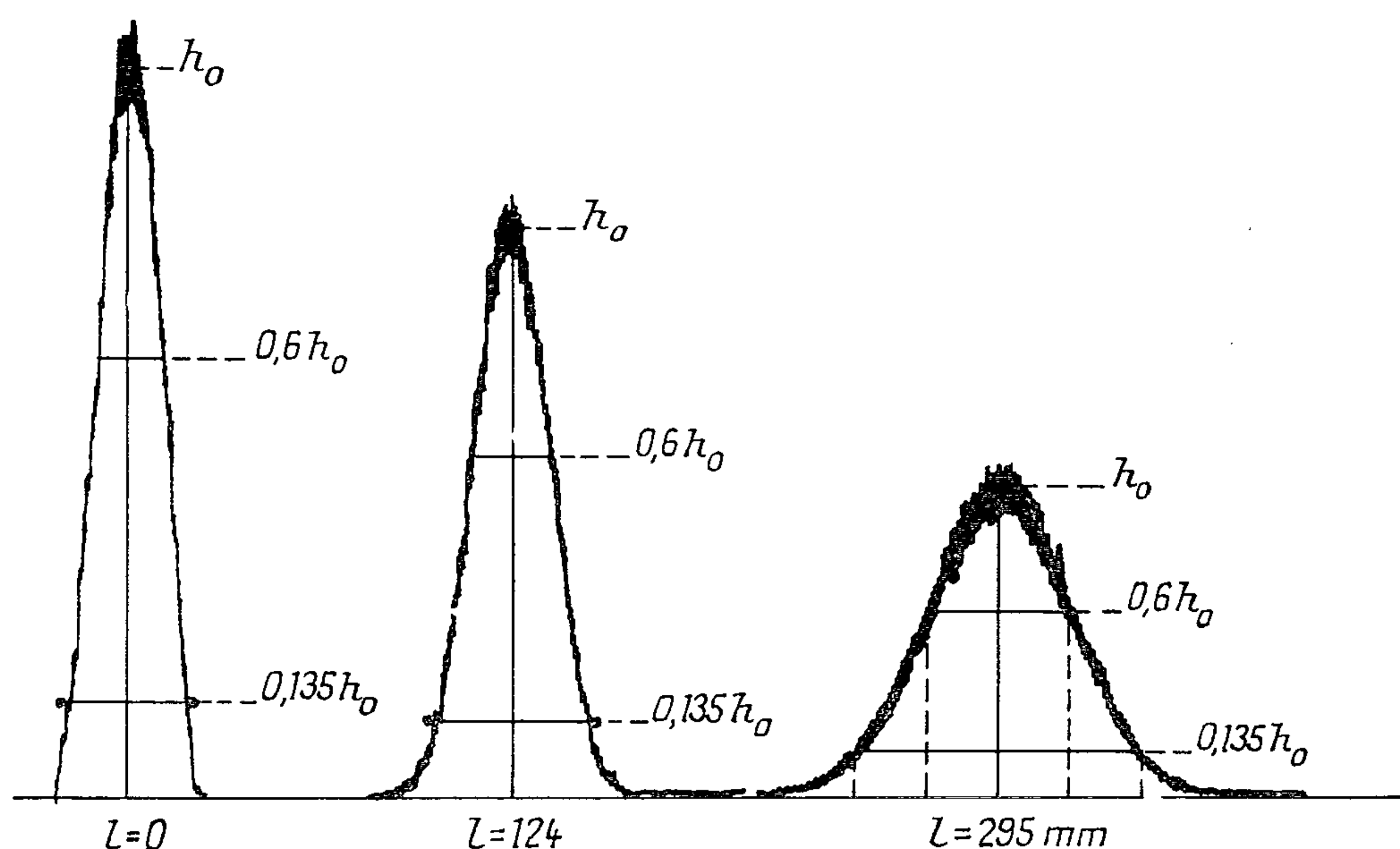


Fig. 2. — Évolution du profil de l'activité avec la durée de la chromatographie.
Les surfaces de ces trois distributions sont égales.
Une distribution gaussienne se caractérise par :
— la hauteur du pic : h_0;
— la valeur σ déterminée à la hauteur 0,6 h_0;
— à la hauteur 0,135 h_0, la demi-largeur de la distribution égale à 2σ.

de celui d'un des deux autres. L'enregistrement de l'activité $^{14}C + ^{3}H$ est indiqué sur la figure 4 A. On observe un profil gaussien et un profil non gaussien. En élevant le seuil de discrimination de l'amplificateur on ne détecte que l'activité de ^{14}C (*fig.* 4 B) et l'on obtient deux profils gaussiens. Cette expérience met clairement en évidence le fait que, dans le mélange chromatographié $b + c$, le composé b a un profil de concentration gaussien (*fig.* 4 B).

Si l'observation d'un profil gaussien ne traduit pas obligatoirement la présence d'une substance pure, l'observation d'un profil non gaussien,

dans de « bonnes conditions » de chromatographie, traduit toujours l'existence d'un mélange.

Des études se poursuivent dans le but d'une analyse quantitative du profil d'activité d'un mélange de plusieurs composés de R_f voisins.



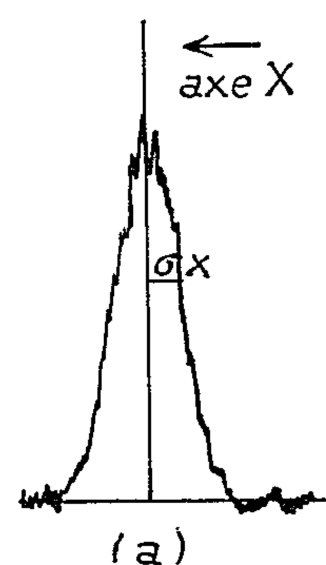
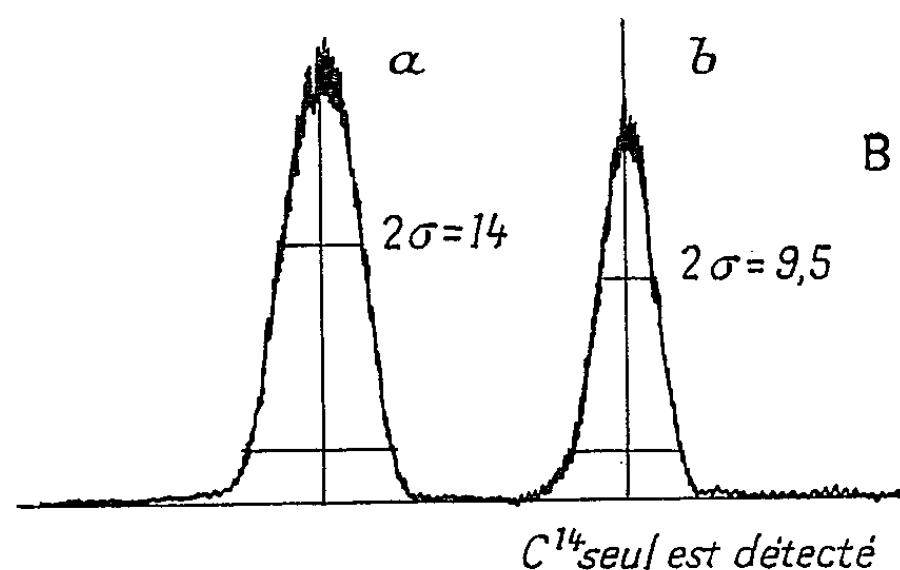


Fig. 3.



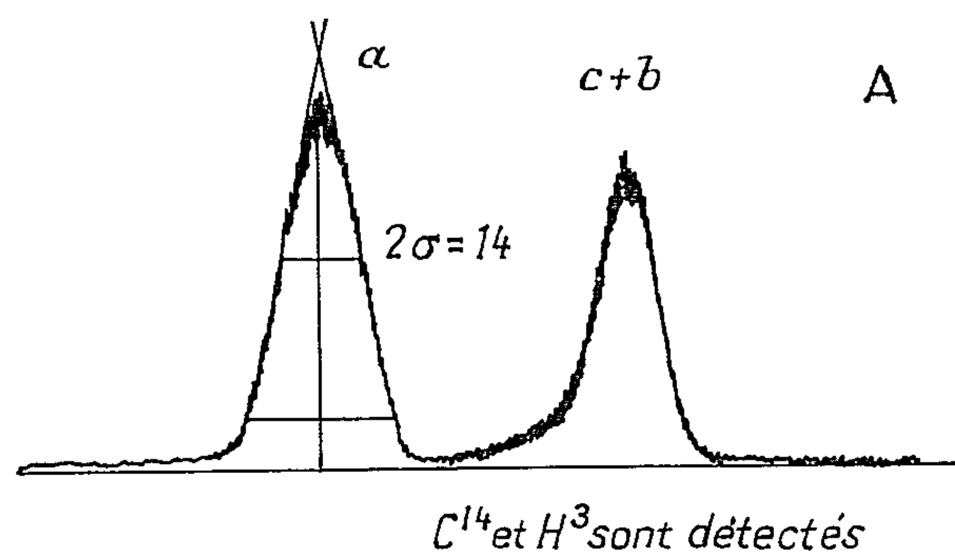


Fig. 4.

Fig. 3. — Analyse en microfenêtre du profil de l'activité après chromatographie (thymidine-^{14}C).
(*a*) Suivant l'horizontale.
(*b*) Suivant la verticale.

Fig. 4. — Profil de l'activité d'un mélange de trois corps.
(*a*) Acide D. L.-glutamique-^{14}C : R_f 0,36.
(*b*) D. L.-serine-^{14}C : R_f 0,31.
(*c*) Glycine-^{3}H : R_f 0,33.
Durée de chromatographie : 51 h.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

[1] E. HEFTMANN, *Chromatography*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, chap. 3.

(*Laboratoire Curie de l'Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude expérimentale de la variation thermique du coefficient de Hall de carbones prégraphitiques pulvérulents.* Note (*) de M. **François Boisard**, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude précédente [(1), (2)] montrait la possibilité de déterminer le coefficient de Hall d'un solide à partir de mesures effectuées sur la poudre comprimée. On présente ici un appareil de mesure de l'effet Hall pour substances pulvérulentes en fonction de la température. Ce dispositif a permis l'étude du coefficient de Hall de carbones prégraphitiques entre 80 et 400°K.

Dans le cas d'un échantillon parallélépipédique, le coefficient de Hall A d'une substance est défini par l'expression

$$A = \frac{V_H b}{IB},$$

I est l'intensité du courant; B l'induction magnétique; b l'épaisseur de l'échantillon dans la direction de B; V_H la différence de potentiel de Hall mesurée perpendiculairement à I et B.

Dispositif expérimental. — La poudre étudiée est comprimée dans une cavité parallélépipédique à parois isolantes. Maintenu sous pression, l'échantillon est introduit dans l'entrefer d'un électroaimant et l'on effectue la mesure de la tension de Hall V_H par une méthode potentiométrique classique.

Seuls seront décrits ici le porte-échantillon et le dispositif permettant de faire varier la température.

Le porte-échantillon (*fig.* 1). — Il est constitué par un cylindre de matière bakélisée, fretté dans un second cylindre de laiton et percé de part en part, suivant son axe, d'un trou de section rectangulaire (3×6 mm).

La cavité ainsi formée est obturée à une de ses extrémités par un disque de laiton cerclé de géarite. Ce disque est maintenu par un couvercle de laiton vissé dans le frettage qui le presse contre la cavité par l'intermédiaire d'une rondelle isolante. On obtient ainsi le moule parallélépipédique dans lequel sera comprimée la poudre étudiée.

Le disque de laiton constitue une des arrivées de courant, une vis I_2 isolée de la masse sert de borne.

La seconde électrode d'arrivée du courant est constituée par le piston du porte-échantillon lui-même. Ce dernier, également en laiton, pénètre dans la cavité sans jeu; les remontées de poudre lors de la compression sont pratiquement nulles.

Les sondes de Hall A_1 et A_2 sont constituées par des fils de cuivre isolés du frettage et viennent affleurer la surface interne de la cavité. Deux autres

fils situés en R_1 et R_2 permettent de déterminer la résistivité et la magnétorésistance de l'échantillon.

Trois thermocouples TC_1, TC_2, TC_3 sont fixés aux endroits indiqués sur le schéma (*fig.* 1), leur soudure affleurant la surface interne de la cavité; ils permettent non seulement de mesurer la température à laquelle est maintenu l'échantillon, mais encore de vérifier l'absence d'un gradient de température appréciable le long de cet échantillon.

Enfin dans le frettage en laiton a été réalisé un filetage permettant d'enrouler autour du porte-échantillon une résistance de chauffage.

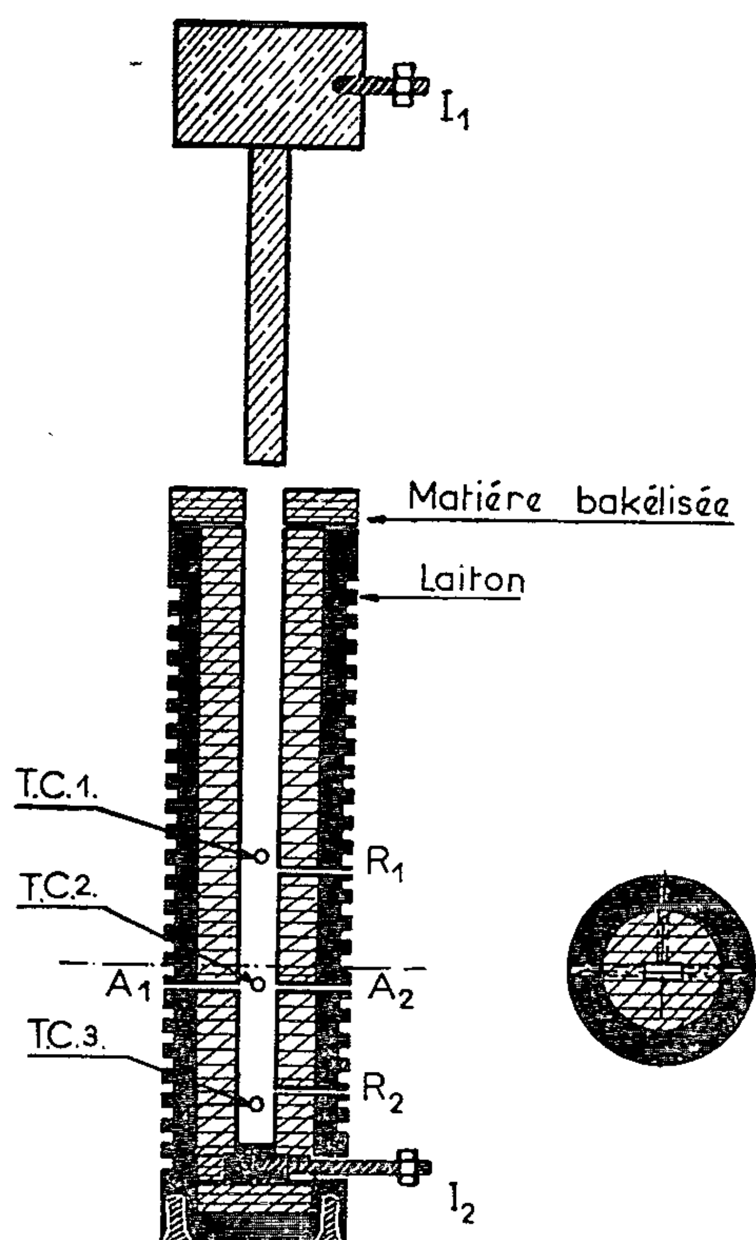


Fig. 1.

On dispose d'un jeu de cales de diverses épaisseurs qu'on place entre le piston et le pot de presse, ce qui permet de déterminer avec précision les dimensions exactes de l'échantillon sous pression. On maintient pendant la mesure une pression légèrement supérieure à celle qui permet d'amener le piston au contact des cales. L'utilité de ces cales a déjà été décrite en détail ([1]).

Mesures en fonction de la température. — La poudre étudiée mise en place, le porte-échantillon est placé dans une enveloppe en caoutchouc mince et l'ensemble est plongé dans un cryostat placé sur le cadre de presse. L'échantillon maintenu sous pression est alors introduit dans

l'entrefer de l'électroaimant. Le cryostat est rempli d'azote liquide dont le niveau est maintenu constant par un dispositif automatique (3).

Pour obtenir des températures comprises entre 80°K et la température ambiante, on fait passer un courant continu dans la résistance chauffante. Le courant de chauffage peut varier de 0 à 3 A, ce qui permet d'obtenir des températures comprises entre 80 et 250°K.

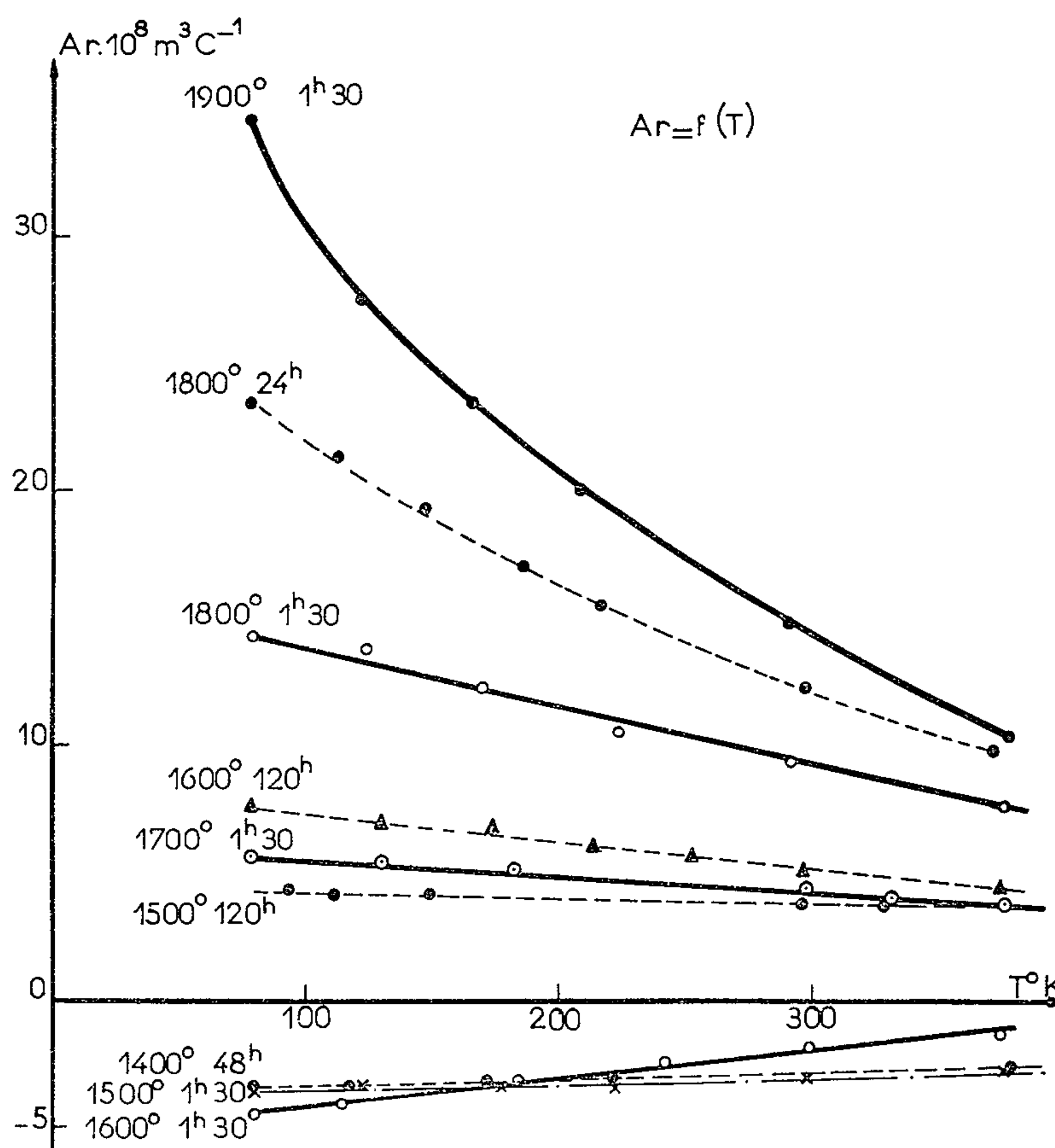


Fig. 2.

La stabilité de la température est contrôlée par enregistrement de la force électromotrice donnée par les thermocouples.

Pour les mesures faites à des températures supérieures à la température ambiante seule l'enveloppe de caoutchouc est supprimée. Ce dispositif ne permet pas de dépasser 400°K car au-delà de cette température la cavité subit des déformations.

Application : Étude de carbones prégraphitiques. — De nombreux carbones prégraphitiques ont pu être étudiés grâce à cet appareil. Sur la figure 2 sont tracées les courbes de variation thermique du coefficient de Hall réel A_r, de quelques-uns des échantillons étudiés.

Ces courbes ne sont données ici qu'à titre d'exemple d'utilisation de l'appareil présenté. Leur interprétation entre dans le cadre d'une étude plus générale du processus de graphitation des carbones, et fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) P. Bothorel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2892 et 4120.

(2) J. Cherville, P. Bothorel et A. Pacault, *Proc. Fifth Carbon Conf.*, Pergamon Press, 1962, p. 29.

(3) C. Moreau, Rapport C. E. A. n° 1658, 1960.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, Bordeaux, Cours de la Libération, Talence, (Gironde.)*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observation directe, sur une platine chauffante, de la réaction d'ordonnance des lacunes dans le sulfure d'indium* In_2S_3. Note (*) de MM. **Henri Hatwell**, **Georges Offergeld**, **Claude Herinckx** et **Jean Van Cakenberghe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons décrit précédemment (¹) l'ordonnance des lacunes qui se produit dans le sulfure d'indium In_2S_3 à 420°C et qui introduit dans le réseau une surstructure à symétrie tétragonale.

Au point de transition il se produit un changement abrupt des propriétés optiques du composé : forte diminution de l'absorption optique dans la région du rouge et apparition de la biréfringence associée à l'existence de l'axe tétragonal privilégié.

Il est donc facile d'observer directement au microscope par transparence, au moyen d'une platine chauffante simple, la transformation pendant qu'elle se produit et d'obtenir ainsi de nombreuses informations sur le processus.

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé dans la figure 1. Le thermocouple donne la température moyenne du bloc de cuivre. Seuls les bords de l'échantillon sont en contact thermique avec le cuivre. Lorsqu'on élève la température du four, il s'établit dans l'échantillon un gradient thermique radial tel qu'il est schématisé dans la figure 2. Lorsque la température du bord dépasse 420°C, le front de transition apparaît dans le champ du microscope et se déplace vers le centre. Inversement, lors du refroidissement, c'est au centre de l'échantillon que débute la transformation de la phase cubique en phase tétragonale et le front de transition se déplace vers les bords de l'échantillon (*fig.* 3, 4 et 5).

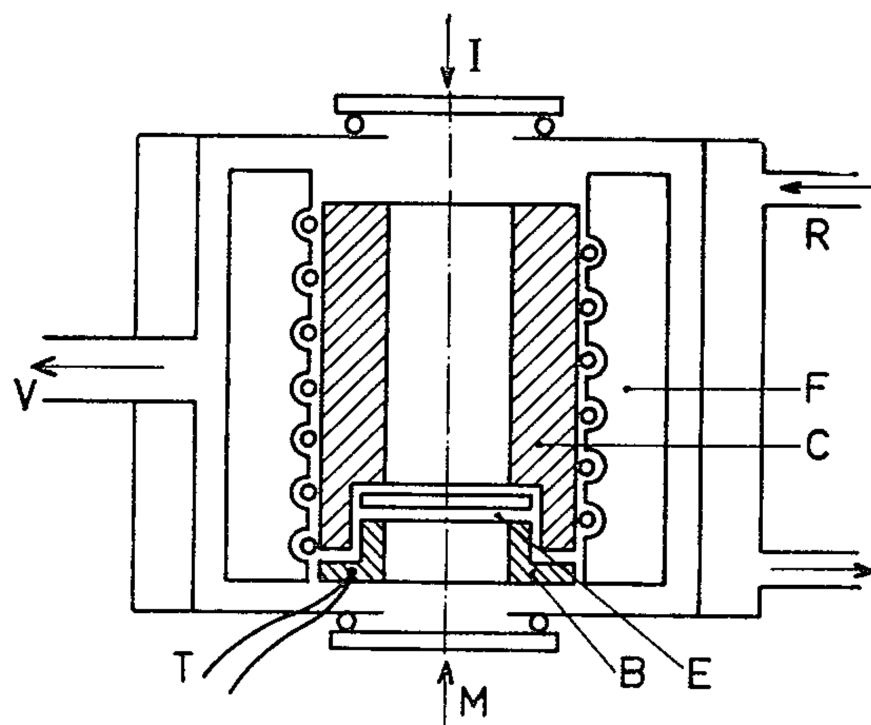


Fig. 1. — Schéma de la platine chauffante. C, bloc de cuivre; F, four; E, échantillon sous la forme d'un disque de 0,03 mm d'épaisseur; B, bague de cuivre supportant l'échantillon; T, thermocouple; V, vide ou atmosphère d'argon; R, eau de refroidissement; M, fenêtre vers l'objectif du microscope; I, fenêtre vers l'illuminateur.

On a pu ainsi vérifier que la transformation est réversible et qu'elle se produit à 420°C dans un intervalle plus petit que 5°C. Les données de l'analyse thermique différentielle se trouvent ainsi parfaitement vérifiées.

Les micrographies qui accompagnent cette Note sont extraites d'un film cinématographique 16 mm enregistré au cours de ce travail ([2]). Elles ont été enregistrées par transparence entre nicols croisés et, de ce

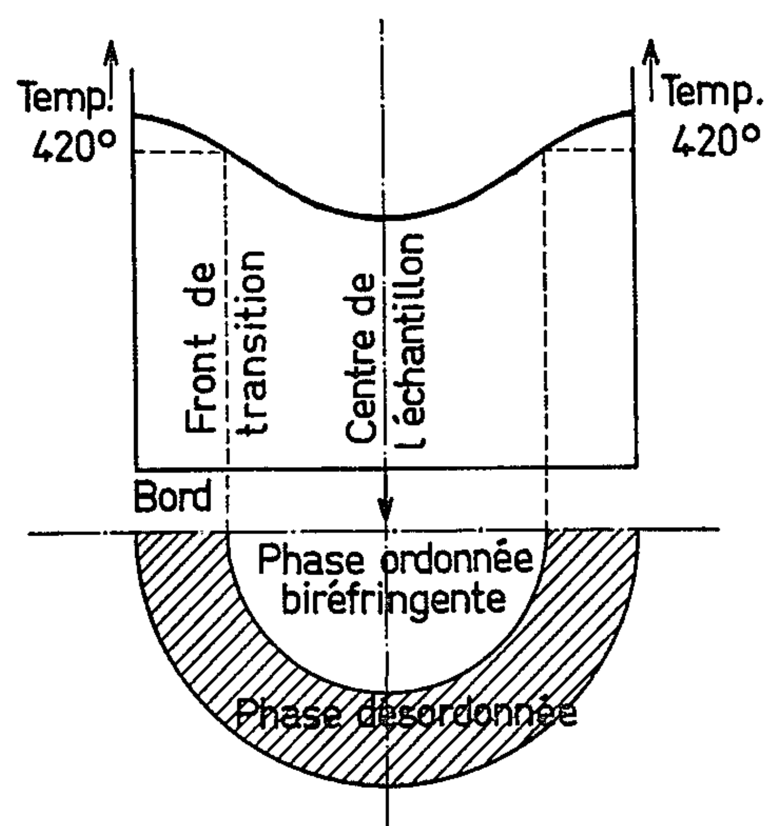


Fig. 2. — Schéma du gradient de température dans la platine chauffante. L'échantillon étant examiné entre nicols croisés, la phase tétragonale biréfringente transmet une partie de la lumière alors que la phase désordonnée est toujours « éteinte ».

fait, seule la phase tétragonale biréfringente est apparente. Elles illustrent nos principales observations qu'on peut résumer comme suit :

1° La taille des domaines d'antiphase en position de macle ([1]) dépend de la vitesse de passage du front de transition (*fig.* 4).

2° Lorsqu'on ne dépasse pas le point de transition de plus de 20°C et à condition que la transformation s'effectue lentement un phénomène de mémoire des germes se manifeste. Les mêmes domaines d'antiphase peuvent être observés après plusieurs passages successifs par le point de transition. La « mémoire » du réseau peut être effacée si l'on porte l'échantillon au-dessus du second point de transition à 750°C.

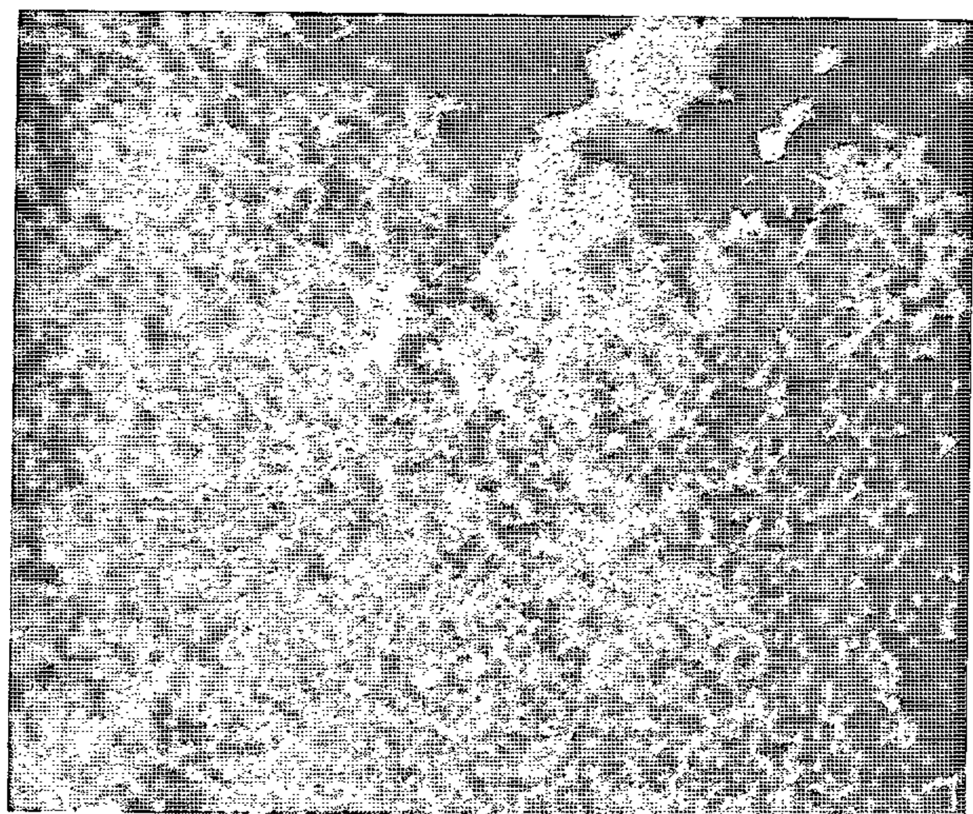
EXPLICATION DES FIGURES.

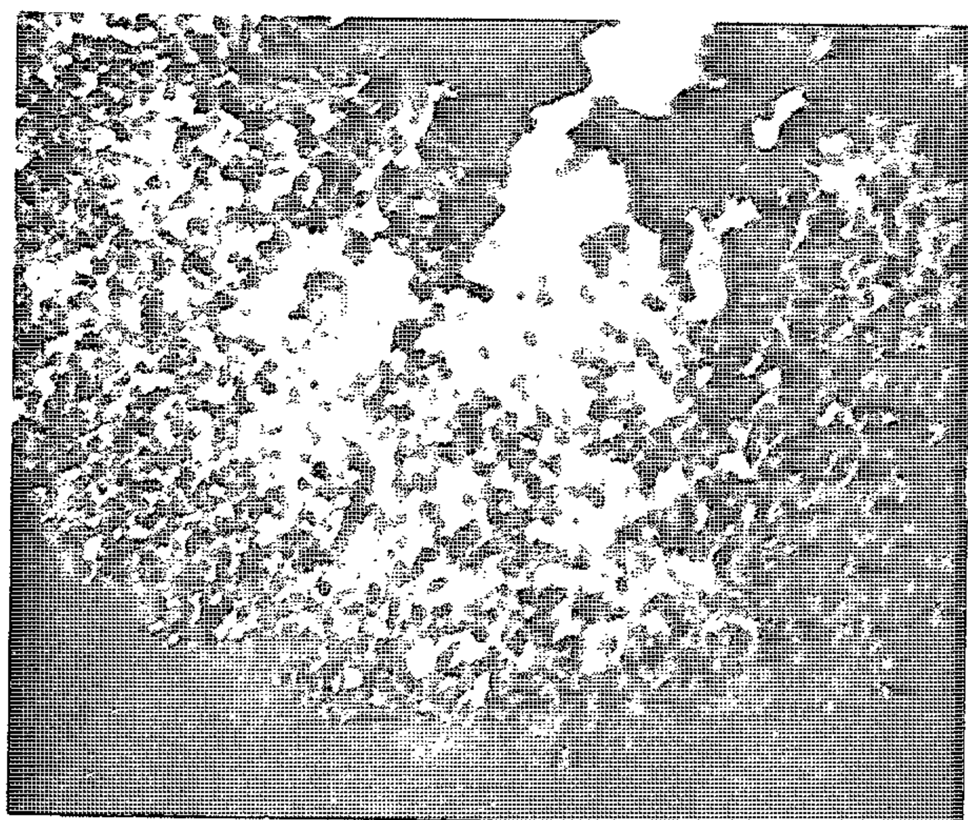
Fig. 3. — Une séquence de refroidissement montrant le déplacement du front de transition vers le bord de l'échantillon. L'intervalle de temps entre chaque micrographie est de 10 s (G × 75).

Fig. 4. — Même plage que dans la figure 3. L'intervalle de temps est ici de 100 s. On voit nettement que la grosseur des grains dépend de la vitesse de passage du front de transition (G × 75).

Fig. 5. — Séquence de refroidissement montrant la croissance dendritique de la phase ordonnée. Des ségrégations interdendritiques sont visibles (G × 150).

MM. Henri Hatwell, Georges Offergeld,
Claude Herinckx et Jean Van Cakenberghe.





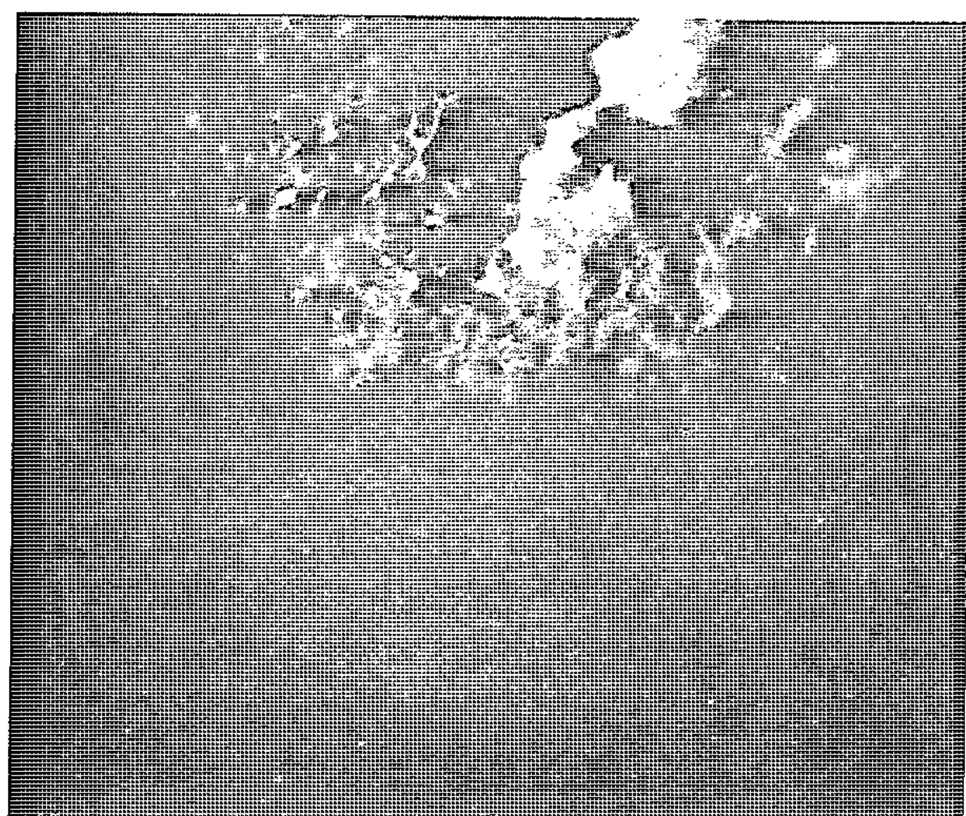
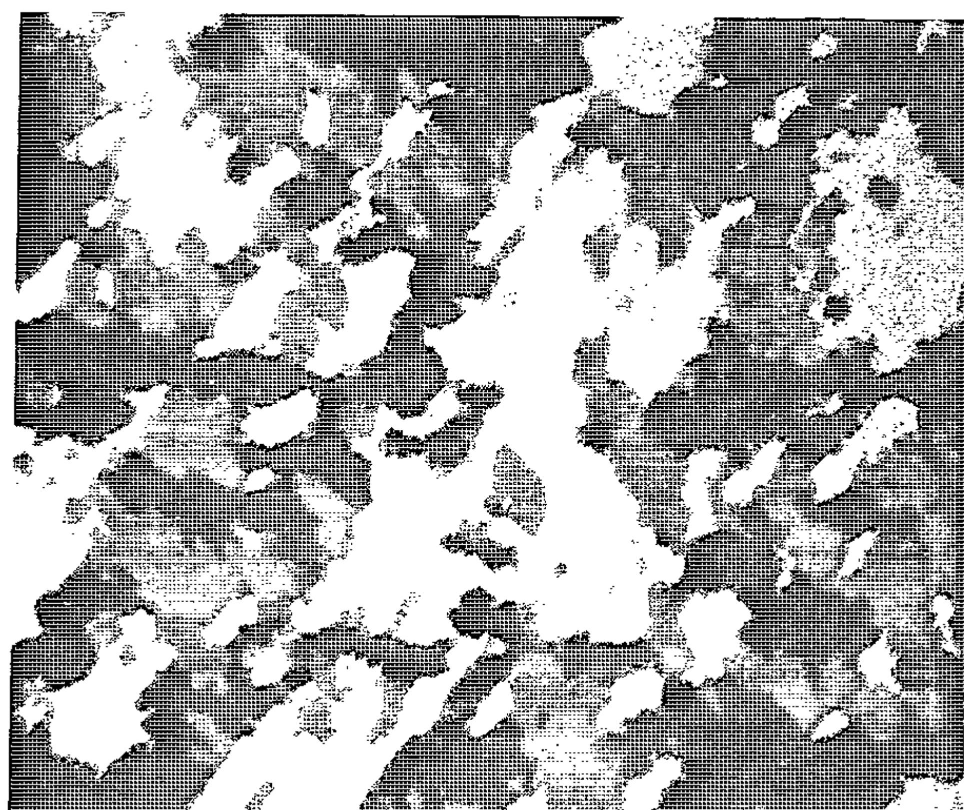
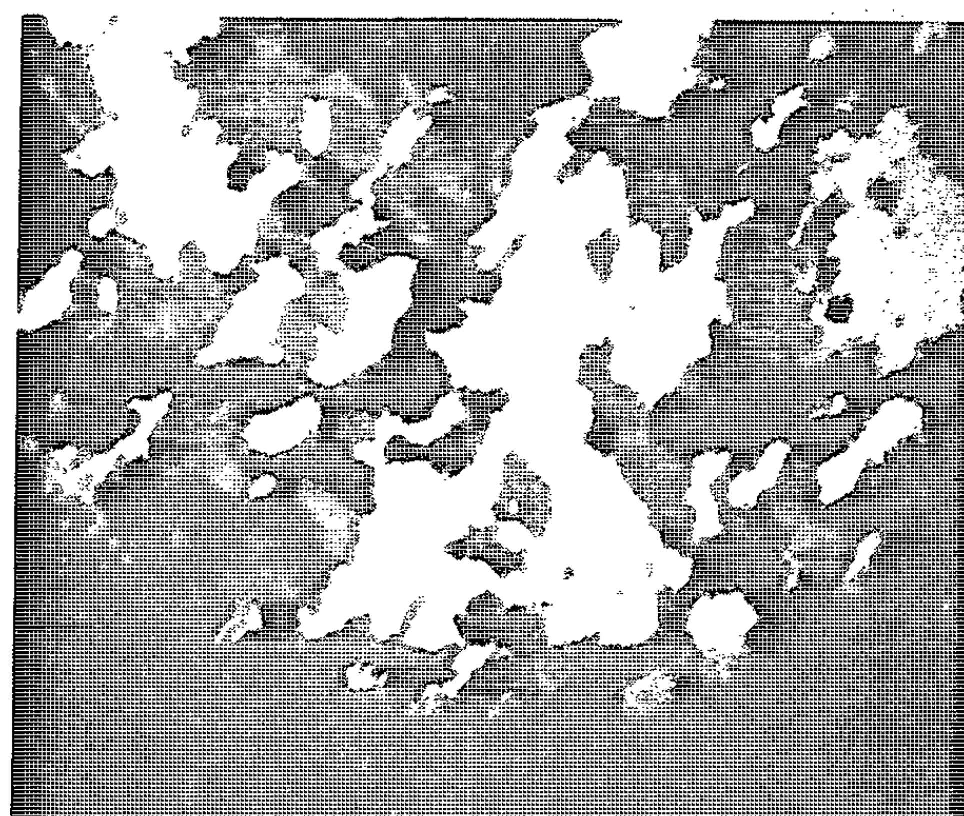


Fig. 3.





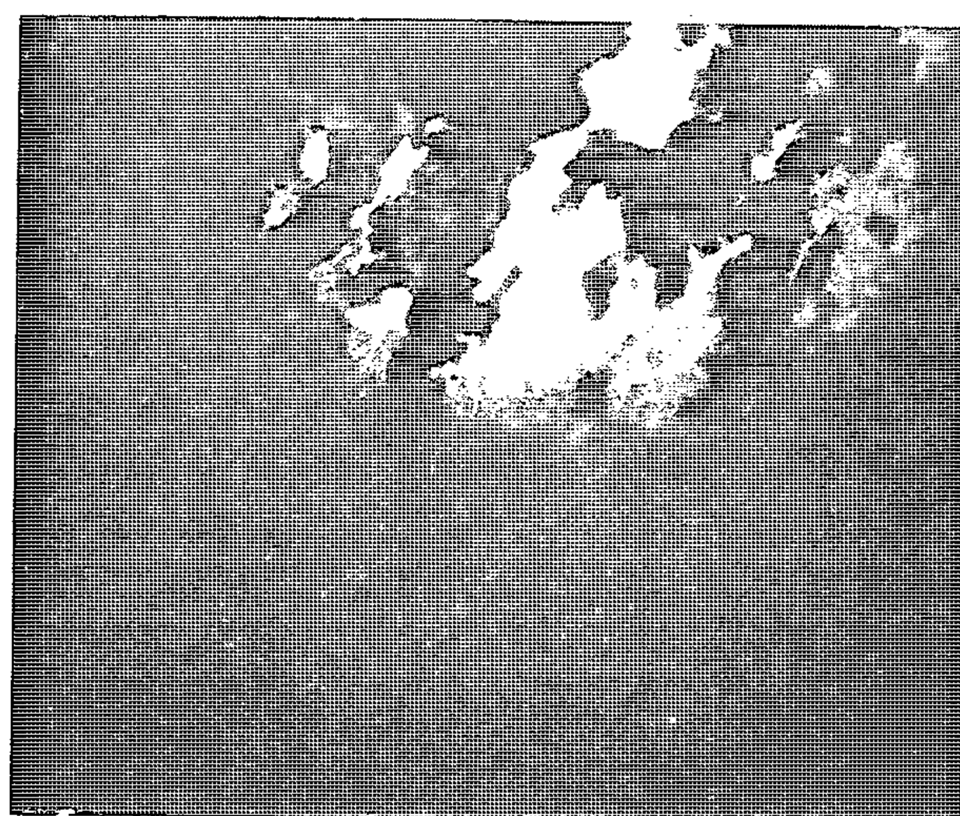


Fig. 4.

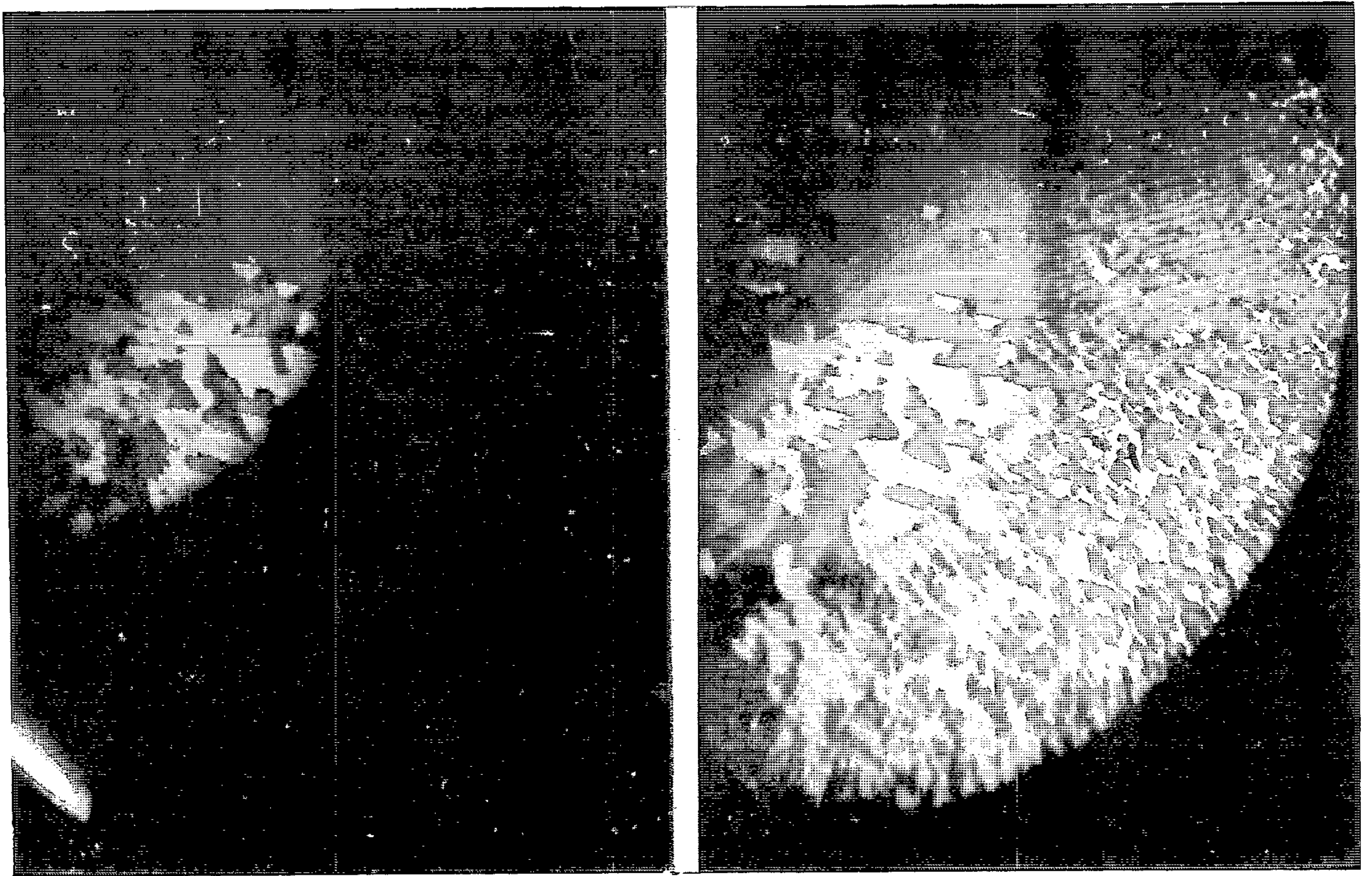


Fig. 5.

3° La phase tétragonale de basse température se développe en dendrites (*fig.* 5). Il se produit alors une importante ségrégation dans les espaces interdendritiques. Cette ségrégation peut être éliminée par recuit d'une quinzaine de minutes à 300°C.

L'analogie avec les structures de solidification est frappante. Le recours à un mécanisme sans diffusion (³) n'est pas nécessaire pour expliquer la vitesse de la transformation. Il semble que le facteur important soit la très grande mobilité des atomes d'indium dans les sites tétraédriques dans la phase désordonnée.

En conclusion, nous avons montré que la réaction d'ordonnance s'effectue bien à 420° et que la phase ordonnée se forme par germination et croissance avec toutes les apparences d'une transformation du premier ordre.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(¹) H. Hatwell, G. Offergeld, C. Herinckx et J. Van Cakenbergue, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3586.

(²) Projeté à la réunion de l'American Physical Society, New York, le 24 janvier 1962.

(³) M. Huber, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 471.

(*Union Carbide European Research Associates, s. a., 95, rue Galli de Gamond, Bruxelles 18, Belgique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation thermodynamique des propriétés de l'interface de Matano dans une interdiffusion.* Note (*) de M. **Francis Bailly**, présentée par M. Georges Champetier.

Une tentative d'interprétation physicochimique de l'interdiffusion entre CdTe et HgTe [1], nous a conduit à envisager les particularités de concentration à l'interface de Matano dans des cas plus généraux d'interdiffusion.

D'une façon générale, la diffusion est reliée aux propriétés énergétiques du système considéré [2]. Il est possible de rendre compte des valeurs des concentrations observées à l'interface en faisant l'hypothèse qu'à cette interface correspond un minimum de l'énergie libre molaire du système, c'est-à-dire l'égalité des potentiels chimiques des constituants en présence.

Conditions du minimum d'énergie libre molaire. — L'énergie libre de la phase contenant n_i atomes de l'espèce i s'écrit

$$G = \sum n_i (h_i - T s_i) + \sum n_i \Delta G, \tag{1}$$

avec

$$\sum n_i \Delta G = RT \sum n_i \log x_i + \sum n_i \Delta H, \tag{2}$$

h_i et s_i désignent respectivement l'enthalpie et l'entropie de l'espèce i pure, et ΔH l'enthalpie molaire de mélange. x_i représente la fraction molaire du constituant $i\left(\sum x_i = 1\right)$. Les symboles R et T ont leur signification habituelle.

Dans le cas de deux constituants ($i = 1, 2$) l'énergie libre molaire $G_m = G/(n_1 + n_2)$ présente un minimum pour

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{dG_m}{dx_1} = -\dfrac{dG_m}{dx_2} = 0, \\ \dfrac{d^2 G_m}{dx_1^2} > 0, \end{array}\right. \tag{3}$$

ce qui donne les relations

$$h_1 - T s_1 - (h_2 - T s_2) + \frac{d\Delta G}{dx_1} = 0, \tag{4}$$

$$h_1 - T s_1 + RT \operatorname{Log} x_1 + \frac{d\Delta H}{dx_1} = h_2 - T s_2 + RT \operatorname{Log}(1 - x_1), \tag{5}$$

$$\frac{d^2 \Delta H}{dx_1^2} + \frac{RT}{x_1(1 - x_1)} > 0. \tag{6}$$

Les équations (4) et (5) expriment également l'égalité des potentiels chimiques $\mu_i = \partial G/\partial n_i$; on a, en effet

$$\mu_1 = h_1 - T s_1 + RT \operatorname{Log} x_1 + \Delta H + (1 - x_1) \frac{d\Delta H}{dx_1},$$

$$\mu_2 = h_2 - T s_2 + RT \operatorname{Log}(1 - x_1) + \Delta H - x_1 \frac{d\Delta H}{dx_1}.$$

La condition (6) peut être satisfaite pour une seule composition où G_m est minimale : le système est alors continu. Dans d'autres cas, la courbe $G_m(x)$ présente deux minimums encadrant un maximum; certains domaines de composition sont alors instables et il se produit une ségrégation de phase.

Lorsque ΔG, énergie libre molaire du mélange, est connue, la valeur de la concentration à l'interface de Matano est directement calculable à partir de l'équation (4). Sinon la relation (5) peut fournir une approximation en supposant, soit que ΔH est négligeable, soit que $d\,\Delta H/dx_1 = 0$ au voisinage de la composition cherchée. Dans ce cas, l'inéquation (6) est toujours vérifiée.

Applications. — Le tableau I compare, pour différents couples, les valeurs de concentration à l'interface calculées au moyen de (4) (x'_1) et de l'approximation (5) (x''_1), à celles obtenues expérimentalement par divers auteurs. Le constituant 1 est toujours le premier noté du système. Les références citées pour chaque cas se rapportent, la première à l'expérience d'interdiffusion, la seconde à la détermination de ΔG. Les valeurs de h_i et s_i aux températures considérées ont été calculées à partir des données trouvées en [3]. Pour les interdiffusions entre un corps pur et un de ses mélanges, on a considéré que les constituants 1 et 2 étaient, d'une part le corps pur lui-même, de fraction molaire x_1; d'autre part, le mélange dans son ensemble, de fraction molaire x'_2 variant entre 0 et 1, avec, par conséquent, $x_1 + x'_2 = 1$. Les enthalpies et entropies correspondantes h'_2 et s'_2 ont été déduites de la variation d'énergie libre entre les constituants purs du mélange.

TABLEAU I.

Système.	T (°C).	x_1 exp.	Valeurs théoriques. x'_1.	x''_1.
Ge-Si [(4), (5)]	1073	Interdiffusion pratiquement impossible	Ségrégation de phase de limites de composition $x_1 \sim 0,05$ et $x_1 \sim 0,95$	0,89
Au-Ag [(6), (7)]	1173	0,55	0,57	0,71
Au-Pt [(8), (9)]	1273	0,77	0,79	0,64
Au-$Au_{0,73}Pt_{0,27}$ [(8), (9)]	1200	0,87	0,88	0,90
Cu-Ni [(10), (11)]	1220	0,59	0,57	0,53
Fe-Ni [(12), (13)]	1473	0,40	0,40	0,53
U_γ — Zr_β (14)	1273	0,61	— (15)	0,87
U_γ — Ti_β (16)	1323	0,71	— (17)	0,89
Fe-$Cr_{0,7}Fe_{0,3}$ [(18), (19)]	1473	0,71	0,70	0,63
Al-$Al_{0,7}Cu_{0,3}$ [(20), (21)]	883	0,85	0,85	0,90
Al—$Al_{0,93}Ti_{0,07}$ [(22), (23)]	1280	0,035	0,035	0,035

L'accord des compositions à l'interface, déterminées expérimentalement, avec les valeurs théoriques x'_1 est satisfaisant; l'accord avec les valeurs théoriques x''_1 est moins bon dans le cas où $d\,\Delta H/dx_1$ n'est pas négligeable. Le comportement du système Ge-Si est particulièrement intéressant.

La quasi-impossibilité de l'interdiffusion a été signalée ([4]); l'analyse présente rend compte de ce fait en prévoyant, dans ce cas, une instabilité de phase s'étendant sur un très large intervalle de composition.

Conclusion. — L'hypothèse que, dans une interdiffusion, l'interface de Matano est caractérisée par un minimum de l'énergie libre molaire du système, permet de calculer des valeurs de la composition à cette interface qui sont en bon accord avec les déterminations expérimentales.

La validité de cette hypothèse résulte du fait que l'interface de Matano est fréquemment confondue avec la position initiale de l'interface de contact et que l'interdiffusion ne se produit d'une façon notable qu'à partir du moment où un équilibre s'est établi à cette interface.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) F. Bailly, G. Cohen-Solal et Y. Marfaing, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 103.
([2]) J. Mazur et T. Alfrey, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 84, 1960, p. 251.
([3]) C. D. Hodgman, *Handbook of Chemistry and Physics*, 44e éd., 1963.
([4]) H. Rodot et J. Henoc, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1954.
([5]) R. P. Rastogi et R. K. Nigam, *J. Sc. Industr. Res.*, 18 B, 1959, p. 308.
([6]) Th. Heumann, *La diffusion dans les métaux*, Bibl. Techn. Philips, p. 59.
([7]) J. L. White, R. L. Orr et R. Hultgren, *Acta Métall.*, 5, no 12, 1957, p. 747.
([8]) A. Bolk, *Acta Metall.*, 9, no 7, 1961, p. 632.
([9]) L. J. Van Der Toorn et J. J. Tiedema, *Acta Metall.*, 8, no 10, 1960, p. 711.
([10]) H. L. Mehta et H. J. Axon, *Acta Metall.*, 3, no 6, 1955, p. 538.
([11]) R. A. Rapp et F. Maak, *Acta Metall.*, 10, no 1, 1962, p. 63.
([12]) J. Philibert, *J. Instit. Metals*, mars 1962, p. 241.
([14]) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les métaux*, Bibl. Tech. Philips, p. 85.
([15]) Pour retrouver la valeur expérimentale à partir de l'équation (3), il faudrait que $(d\,\Delta G/dx_1) \neq 4{,}8$ kcal/mole pour $x_1 = 0{,}61$ à T = 1273°K.
([16]) Y. Adda et J. Philibert, *Acta Metall.*, 8, no 10, 1960, p. 700.
([17]) Pour retrouver la valeur expérimentale à partir de l'équation (3) il faudrait que $(d\,\Delta G/dx_1) \neq 8$ kcal/mole pour la composition $x_1 = 0{,}71$ à T = 1323°K.
([18]) R. M. Barrer, *Diffusion in and through Solids*, Cambridge University Press, 1941.
([19]) O. Kubaschewski et G. Heymer, *Acta Metall.*, 8, no 7, 1960, p. 416.
([20]) J. B. Murphy, *Acta Metall.*, 9, no 6, 1961, p. 563.
([21]) H. Altmayer et L. Guillet, *Métallurgie du cuivre et des alliages du cuivre.*
([22]) D. Goold, *J. Instit. Metals*, juin 1960, p. 444.
([23]) Étant donné la faible teneur en titane de l'alliage Al-Ti, la condition $\Delta H = 0$ est pratiquement vérifiée.

(*Laboratoire du C. N. R. S., 1, rue Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude microcalorimétrique de l'adsorption de vapeur d'acétone sur un polychlorure de vinyle.* Note (*) de M. **André Baraton**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude microcalorimétrique de l'adsorption d'un agent de gonflement sur un polymère peut fournir des résultats intéressants sur le mode d'action de l'agent considéré comme l'ont déjà montré les travaux de M. E. Calvet [(1) à (4)].

Nous avons réalisé des adsorptions de vapeur d'acétone sur polychlorure de vinyle en poudre à 29,5°C au moyen d'un microcalorimètre du type E. Calvet. On trouvera tous les renseignements sur son principe, sa réalisation et son utilisation notamment pour les mesures d'adsorption, dans l'Ouvrage de E. Calvet et H. Prat (5).

La durée des expériences que nous avons réalisées s'échelonne entre 5 mn et 100 h.

Les thermogrammes obtenus (*fig.* 1) montrent que dès le début d'une expérience, le débit thermique passe par un maximum (de 0,3 à 0,4 cal/h) puis décroît d'une façon sensiblement exponentielle. Cependant, entre la 5e et la 15e heure environ, le thermogramme présente une « bosse » légèrement exothermique, parfaitement reproductible.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant où
N représente le nombre de chaînons-gramme de polymère mis en œuvre;
n représente le nombre de moles d'acétone fixées;
Q la quantité de chaleur correspondant à l'intégration de l'aire du thermogramme.

mg PCV.	10^{-3} N.	mg acétone.	10^{-3} n.	$X = \frac{n}{N}$.	Q (cal).	$Q_m = \frac{Q}{n}$.
485,3	7,86	78,9	1,36	0,173	4,31	3 170
530,7	8,59	126,3	2,18	0,253	6,41	2 940
488,3	7,83	19,1	0,33	0,042	1,44	4 370
515,6	8,35	12,3	0,211	0,025	1,08	5 140
483,9	7,84	144,1	2,48	0,317	7,54	3 030
501,4	8,12	41,3	0,713	0,088	2,16	3 030
467,4	7,57	65,8	1,13	0,150	3,63	3 200
349,9	5,67	44,2	0,762	0,134	2,266	2 970
363,1	5,88	2,1	0,036	0,006	0,223	6 190
331,6	5,37	1,6	0,028	0,0052	0,166	5 930
385,9	6,11	1,8	0,031	0,005	0,155	5 000
402,8	6,52	4,2	0,072	0,011	0,471	6 540
331,5	5,36	10,9	0,19	0,035	0,88	4 630
402,5	6,52	14,0	0,24	0,037	1,04	4 330
437,2	7,08	5,9	0,102	0,014	0,56	5 490

On n'a pas pris pour masse molaire du chaînon élémentaire la valeur théorique 62,5 g, mais la valeur statistique 61,8 g afin de tenir compte

de ce que le dosage du chlore dans l'échantillon utilisé n'a donné que 55,3 % au lieu des 56,45 % théoriques.

La courbe $Q_m = f(X)$ de la figure 2 représente la cinétique du phénomène de gonflement.

Il est à remarquer que :

1° La poudre ne gonfle dans le tube à adsorption que pour des expériences dont les points figuratifs sont situés entre le maximum A et le début du palier B. Au-delà, le gonflement est presque stationnaire. En deçà il est pratiquement nul.

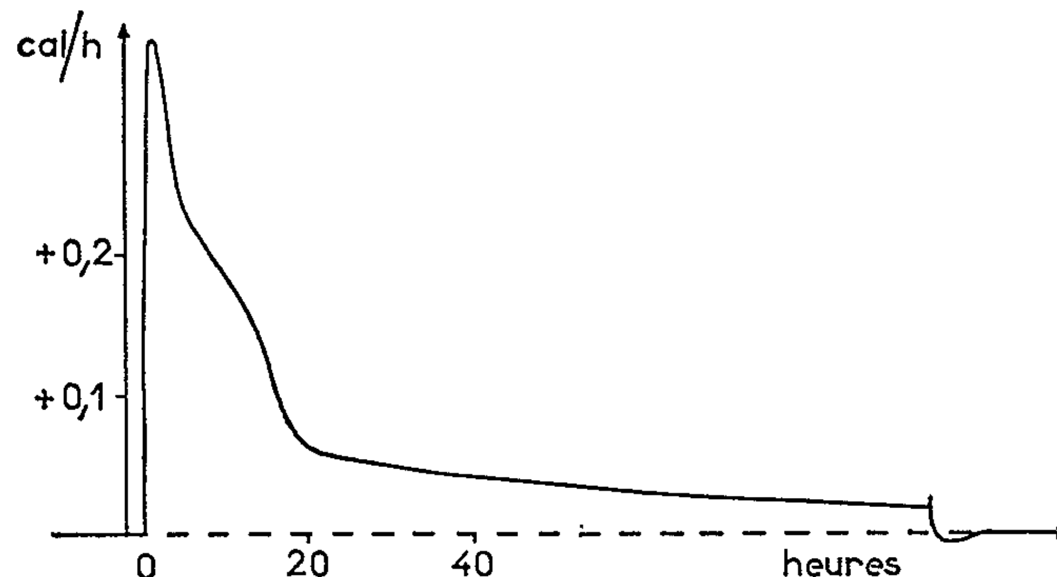


Fig. 1.

2° Seuls les points situés sur le palier (au-delà de X = 0,10) correspondent à des thermogrammes possédant la « bosse » précitée. Cette augmentation du débit correspond donc à une augmentation de la vitesse d'adsorption puisqu'il n'y a plus variation de la quantité de chaleur Q_m. On estime que cet accroissement notable mais temporaire de la vitesse

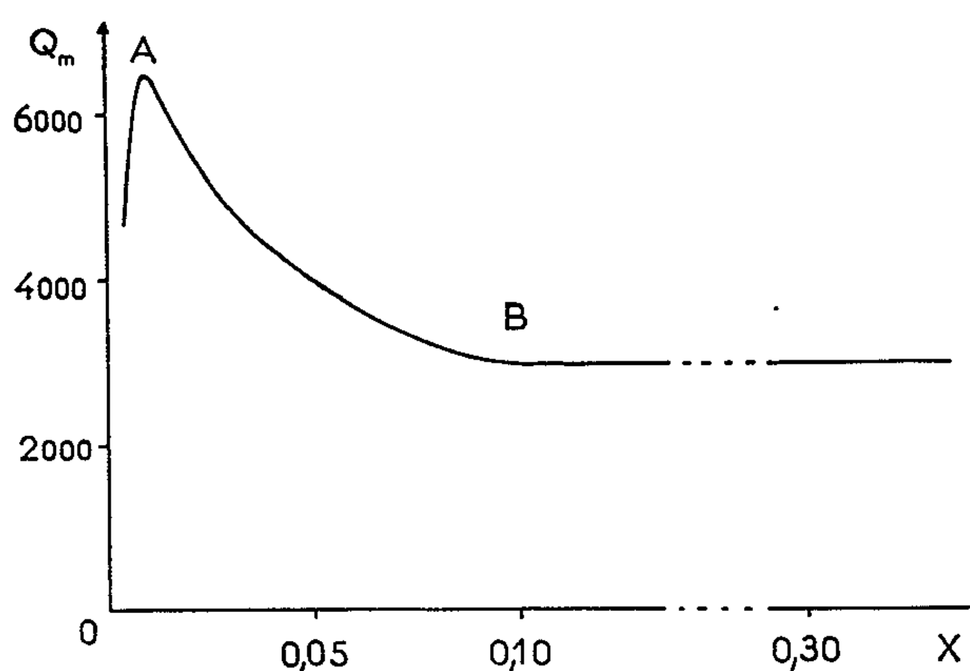


Fig. 2.

d'adsorption est dû à l'accessibilité subite d'un grand nombre de sites vierges. La libération brutale de ces zones s'explique aisément si l'on suppose qu'initialement l'adsorption de l'acétone ne se produit que sur ce qui constitue la surface spécifique de la poudre de façon à former un film qui finit par créer des tensions superficielles telles que le gonflement

se termine par une sorte d'éclatement de la poudre à la suite duquel un grand nombre de nouveaux sites sont libérés.

3° Enfin, pour des expériences de longue durée, on observe un très fort ralentissement du débit thermique, donc de la vitesse d'adsorption (à partir du moment où Q_m = Cte = 3 000 cal/mole).

En effet, le point X = 0,220 est atteint après 45 h, le point X = 0,253 est atteint pour 47 h 30 mn et il faut 95 h 30 mn pour parvenir à X = 0,317.

On estime que ce ralentissement très net autour de la valeur X = 0,3 correspond à la fin de la formation du solvate dont la composition peut alors être fixée à 3 moles d'acétone pour 10 chaînons.

Ce résultat est à rapprocher de celui que Terra (6) avait trouvé en faisant adsorber de la vapeur d'acétone à 60°C sur une pastille de polychlorure de vinyle. Les conditions expérimentales étaient fort différentes et la composition du solvate, correspondant au moment où le poids de la pastille devenait constant était de 0,52 moles d'acétone par chaînon.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) E. Calvet et Izac, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 542.
(2) E. Calvet, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 126.
(3) E. Calvet, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 716.
(4) E. Calvet, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, série II, 16, fasc. 3.
(5) *Microcalorimétrie et Thermogenèse*, Masson et Cie, Paris, 1956.
(6) Terra, *Thèse* n° 222, Fac. Soc. Lyon, 1956.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., 26, rue du 141e R. I. A., ex-35 bis, rue de Turenne, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Viscosité de la silice fondue et de laitiers liquides appartenant au système* SiO_2—Al_2O_3. Note (*) de MM. **Roger Rossin**, **Joël Bersan** et **Georges Urbain**, présentée par M. Jean Wyart.

Avec un viscosimètre rotatif, on mesure jusqu'à 2 200°C la viscosité de la silice fondue (7.10^5 P à 2 000°C). On en déduit l'énergie d'activation du processus d'écoulement, soit E = 120 ± 6 kcal/mole. L'étude de cinq compositions du diagramme SiO_2-Al_2O_3 montre la destruction rapide du réseau SiO_4 par l'alumine.

Avec l'appareil décrit dans une Note précédente (1), on mesure la viscosité de la silice pure fondue. Pour éviter la présence de bulles, on utilise quelques morceaux de quartz naturel (100 g environ) placés dans le creuset de molybdène du viscosimètre. Le dispositif à creuset tournant permet une gamme étendue de mesures (jusqu'à 10^6 P). En opérant avec un four à tôle molybdène, sous argon purifié, on évite toute attaque du molybdène par la silice, en particulier la formation de SiO volatil qui avait gêné J. O'M. Bockris (2).

Plusieurs séries de mesures donnent des valeurs très cohérentes pour l'énergie d'activation E suivant la représentation habituelle $\mu = A \exp(E/RT)$. Mais la valeur numérique du coefficient A montre une dispersion notable comme il est facile de le comprendre pour ces mesures délicates. Une comparaison avec les résultats antérieurs est faite au tableau I et à la figure 1. Les valeurs proposées pour l'énergie d'activation et le terme entropique $-\log_{10} A$, sont les suivantes :

TABLEAU I.

Auteurs.	E (kcal/mole).	$-\log_{10} A$.	Domaine de température (°C).
A l'état solide :			
Inuzuka (3)	185 ± 10	-	1 300-1 430
Volarovitch (4)	170 ± 80	-	1 300-1 450
A l'état liquide :			
Solomin (5)	151 ± 10	-	1 710-2 000
J. O'M. Bockris (2)	134 ± 9	8,2 ± 0,9	1 924-2 060
J. F. Bacon (6)	89,2 ± 23	-	1 935-2 322
R. Rossin (Thèse) (7)	119,7 ± 9	5,8	2 100-2 250
Présent travail	119,4 ± 6	6,56 ± 0,7	2 100-2 250
Extrapolation Al_2O_3-SiO_2	120 ± 10	-	-
Valeurs admises	120 ± 6	-	-

$$E = 120 \pm 6 \text{ kcal/mole}, \qquad -\log_{10} A = 6,56 \pm 0,7,$$

la viscosité étant exprimée en poises (8).

Dans le système binaire SiO_2-Al_2O_3, on remarque (*fig.* 2) une diminution rapide de l'énergie d'activation de la silice avec les additions de Al_2O_3 (tableau II). L'accord avec les mesures de P. Kozakevitch est

excellent ([9]) et l'ensemble des résultats expérimentaux se laisse facilement interpréter par la relation d'Arrhenius.

TABLEAU II.

Composition % mole.		Énergie d'activation	
SiO_2.	Al_2O_3.	E (kcal/mole).	$-\log_{10} A$.
100	0	120 ± 6	6,56 ± 0,7
93,8	6,2	109 ± 6	7,46
87,1	12,9	73,6 ± 4	4,39
79,8	20,2	74 ± 4	5,68
50	50	50 ± 2	4,60
30	70	36,4 ± 2	3,56
0	100	27,4 ± 2	2,95

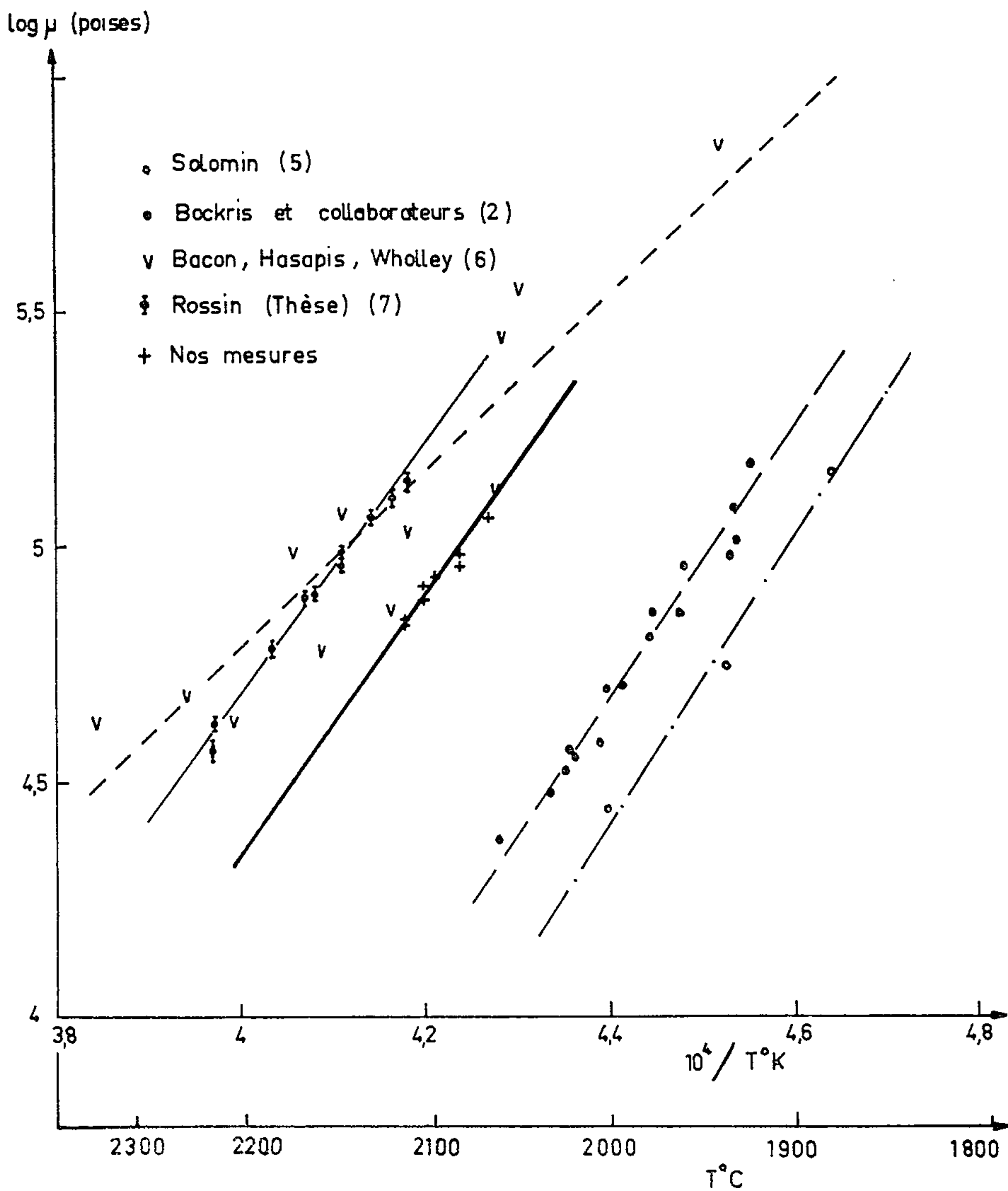


Fig. 1.

Les énergies d'activation élevées (120 kcal) sont caractéristiques des oxydes « tétraédriques » (comme SiO_2, GeO_2) ayant 4 et 2 comme nombre de coordination cationique et anionique. La désorganisation progressive du réseau de SiO_2 par Al_2O_3 est comparable à celle obtenue avec des couples octaédriques, tels que FeO, CaO, MgO, Na_2O, etc. La notion d' « ions discrets » introduite par J. O'M. Bockris (²), permet de se rendre compte qualitativement de l'évolution de E avec la teneur en MO. On sait,

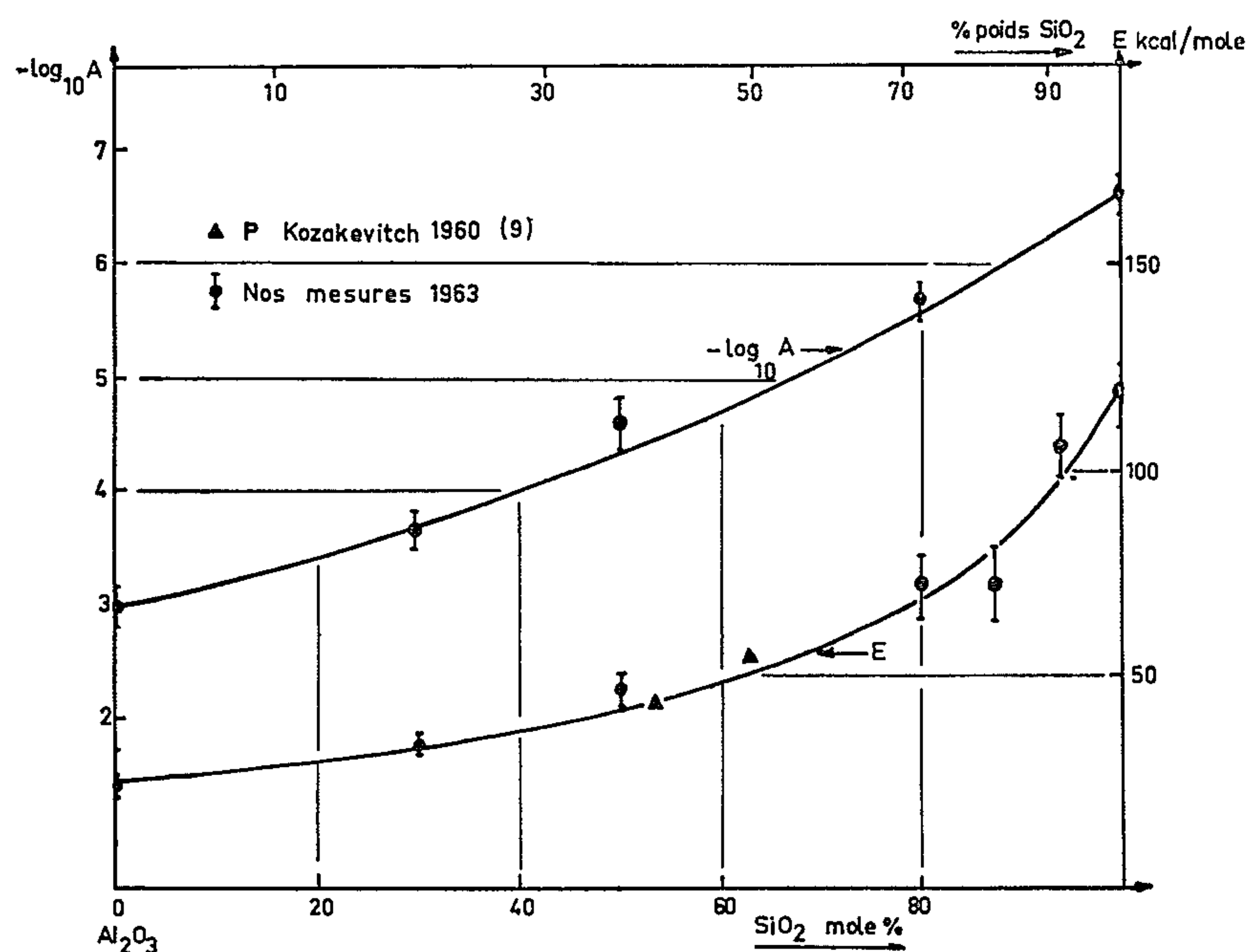


Fig. 2.

par l'étude de la structure de la sillimanite que l'ion Al peut passer de la coordinance 4 à la coordinance 6. L'alumine fondue a une énergie d'activation (27 kcal/mole) comparable à celle d'autres oxydes octaédriques : CaO, FeO, etc.

Par contre, la participation de AlO_4 aux structures globulaires (« ions discrets ») est très sensible dans le système ternaire SiO_2-Al_2O_3-CaO.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(¹) G. Urbain, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3161.

(²) J. O'M. Bockris, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 1955, p. 1734-1748.

(³) H. Inuzuka, *J. Japan Ceram. Ass.*, 47, 1936, p. 292-294.

(⁴) M. P. Volarovitch et coll., *J. Soc. Glass Tech.*, 20, 1936, p. 139-143.

(⁵) N. V. Solomin, *Zhur. Fiz. Khim.*, 14, 1940, p. 235-243.

(⁶) J. F. Bacon et coll., *Phys. Chem. Glass.*, 1, 1960, p. 90-98.

(⁷) R. Rossin, *Thèse*, Rennes, 1963.

(⁸) On remarque que l'unité SI de viscosité dynamique est le poiseuille (Pl), valant 10 P.

(⁹) P. Kozakevitch, *Rev. Metal.*, 57, 1960, p. 147-160.

(Laboratoire de l'I.R.S.I.D., Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la constitution et la morphologie de la pellicule d'oxydation du nickel dans l'air aux températures élevées.* Note (*) de M. **Jean Païdassi** et Mme **Laure Berry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans la pellicule formée par oxydation du nickel dans l'intervalle de température 800-1425°C, seul le protoxyde de nickel a été mis en évidence. Dans certaines conditions qui ont été précisées, sa croissance semble être induite par le support métallique. Enfin, quand la température d'oxydation est inférieure à 1200°C, on observe des excroissances de forme très particulière sur la surface de la pellicule.

Dans une Note précédente [1], nous avons précisé la cinétique de l'oxydation du nickel dans l'air aux températures comprises entre 800 et 1425°C. Dans la présente Note, nous nous proposons d'exposer les observations que nous avons faites au cours de l'étude micrographique des échantillons oxydés.

Les techniques opératoires utilisées, tant pour la préparation des plaquettes de nickel que pour leur oxydation, ont été décrites précédemment [1]. Nous nous bornerons à rappeler que deux séries d'essais ont été réalisées : la première sur des échantillons de nickel recuits sous vide (5.10^{-6} mm de mercure) pendant 5 h à 1000°C, la deuxième sur des échantillons repolis au papier 600 après un tel recuit, afin d'éliminer les striations superficielles de Bénard [2] apparues au cours de celui-ci et de former sur le métal recristallisé un mince derme écroui.

L'examen des échantillons oxydés a permis de dégager les faits suivants :

1. Seul le protoxyde de nickel cubique, à paramètre cristallin normal, a été observé dans la pellicule au moyen des rayons X et par diffraction électronique. Cependant sa structure micrographique peut être assez complexe. Effectivement, au-dessus de 1000°C et pour des durées de réaction suffisantes, nous avons pu déceler à sa base une mince bande à cristallisation très fine alors que la couche qui la surmonte est à cristaux columnaires plus volumineux.

2. Quand on oxyde des échantillons de nickel non repolis après leur recuit sous vide (première série), on observe, dans la pellicule constituée de petits grains idiomorphes, quelques monocristaux volumineux de protoxyde de nickel, dont les contours sont très sensiblement les mêmes que ceux des cristaux métalliques sous-jacents (*fig.* 1). Dans ces conditions, il semble permis de conclure que la croissance de ces monocristaux est induite par le substratum métallique, pour certaines orientations privilégiées des grains de nickel. Si cette interprétation était correcte, on ne devrait observer ces monocristaux que dans le cas où la surface de nickel est au départ bien recristallisée et très propre. Effectivement, si l'on oxyde des échantillons de nickel repolis après le recuit sous vide (deuxième série), ils n'apparaissent plus et la pellicule est alors constituée des seuls



Fig. 3.

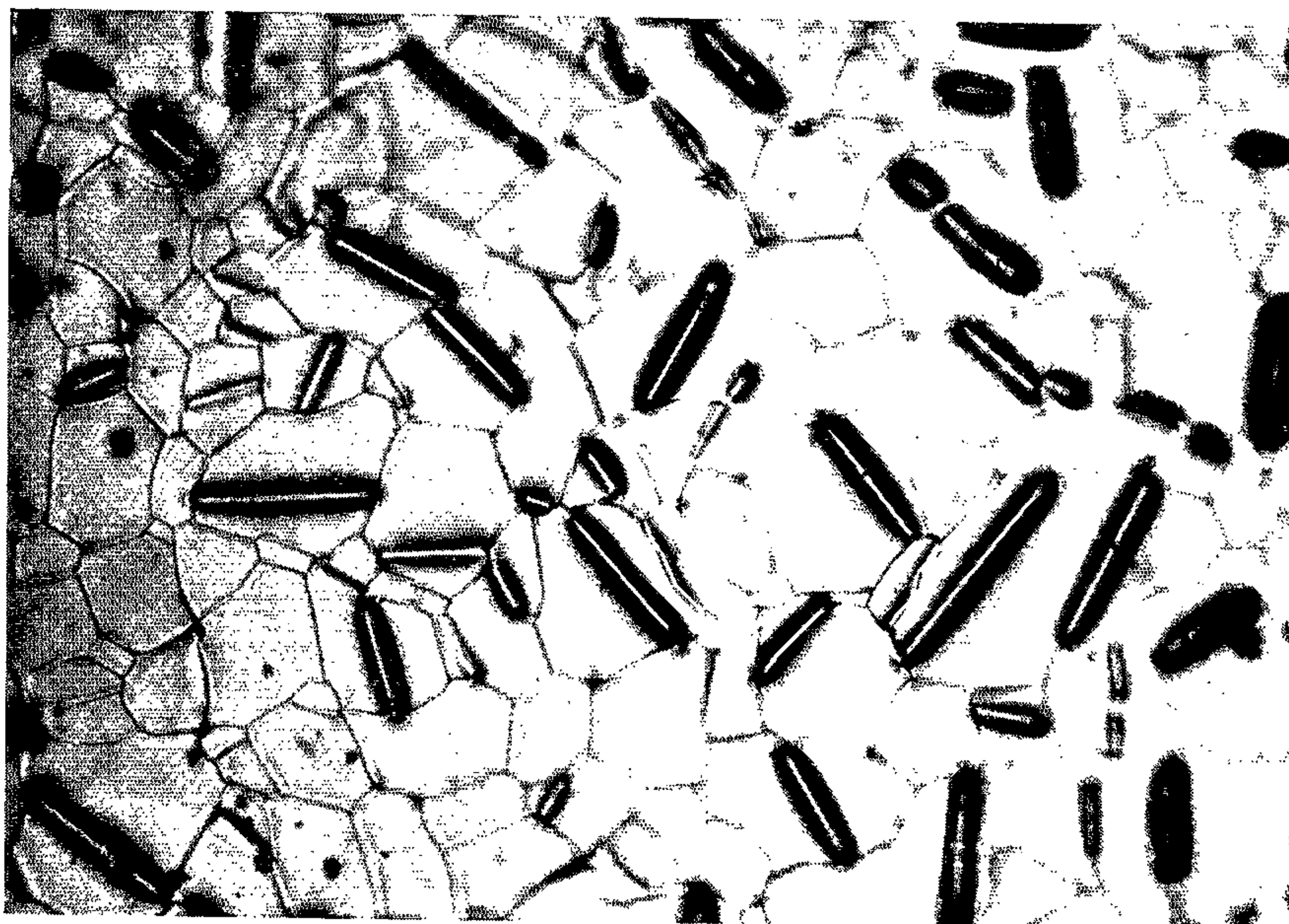


Fig. 4.

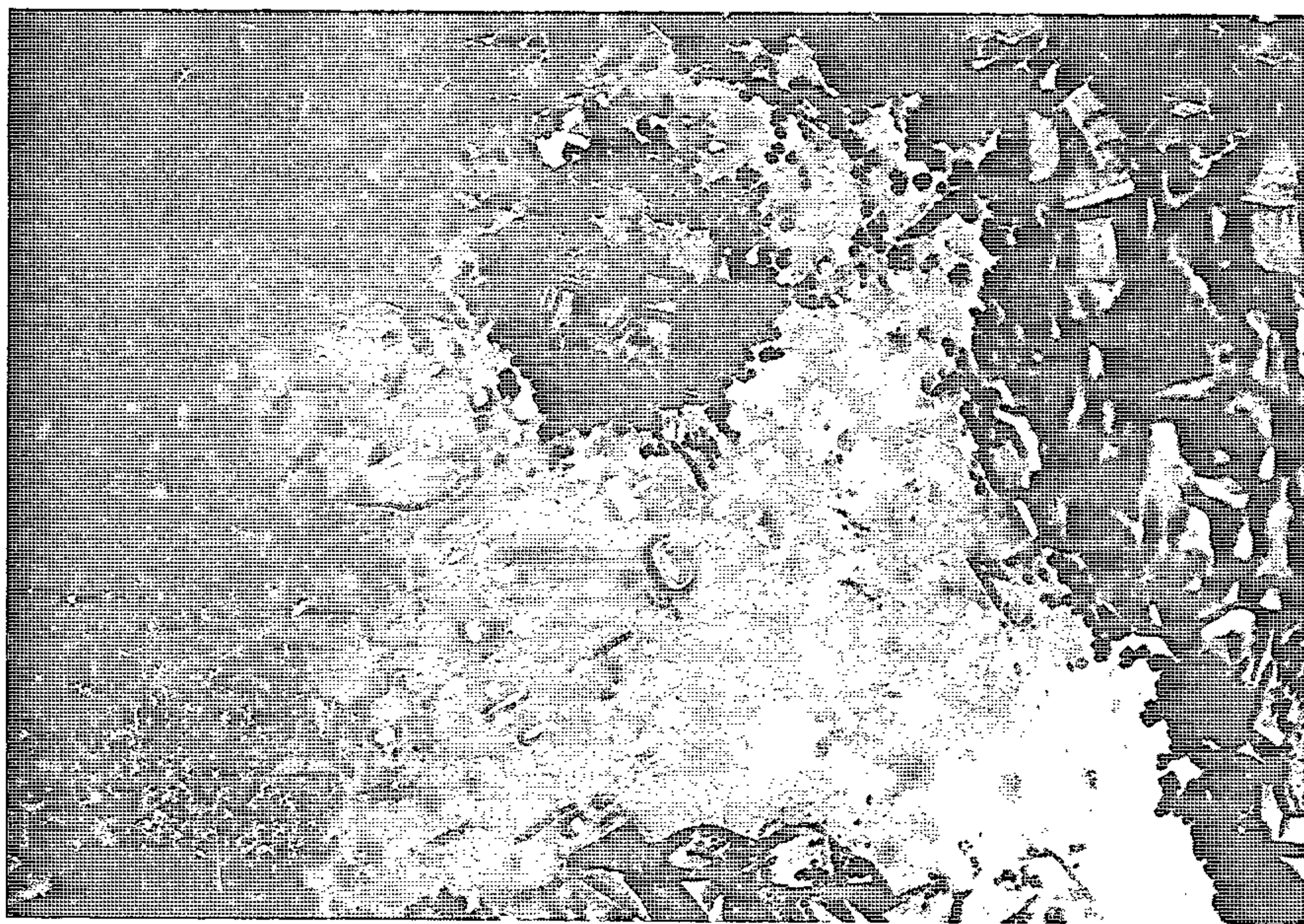


Fig. 1.

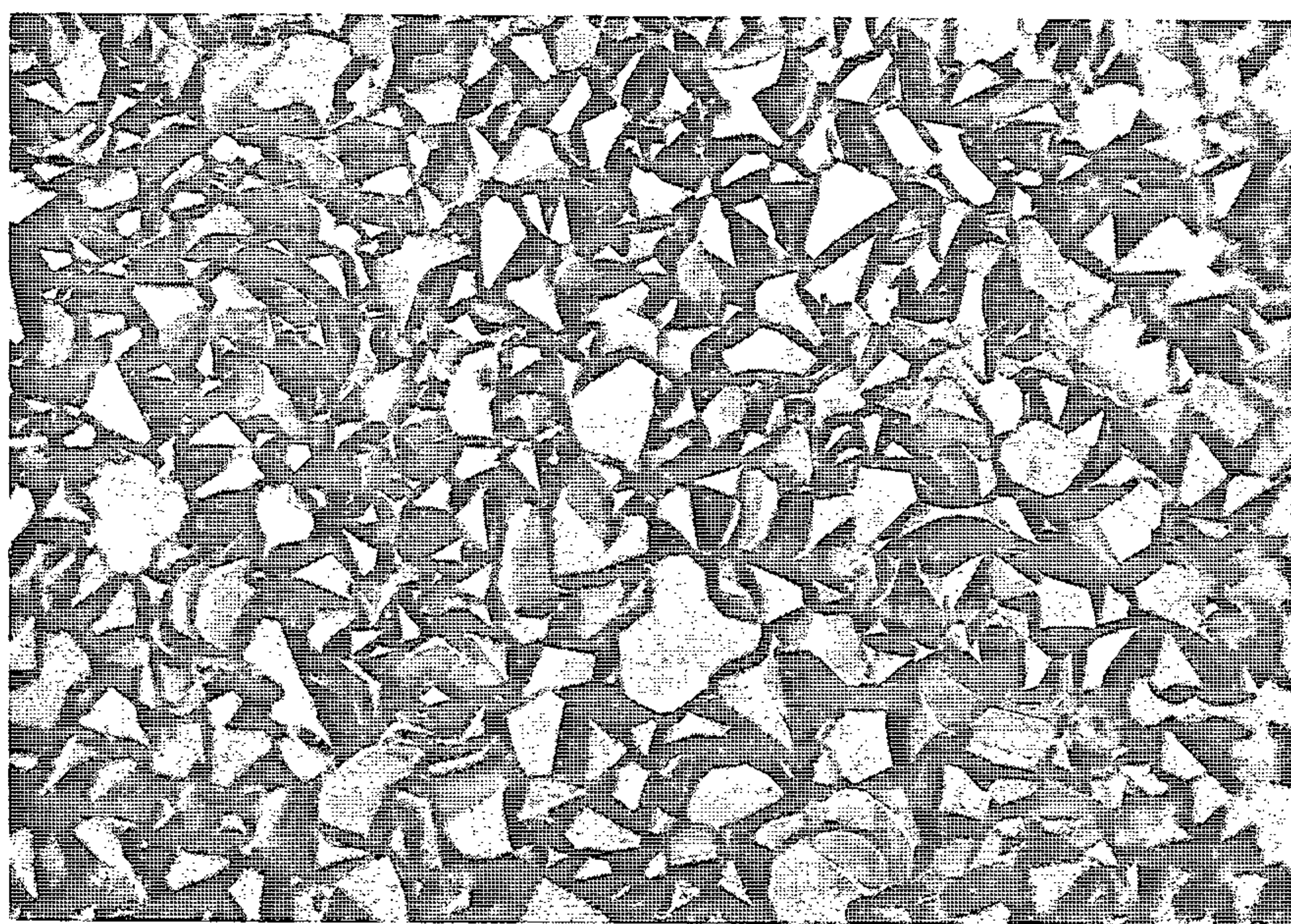


Fig. 2.

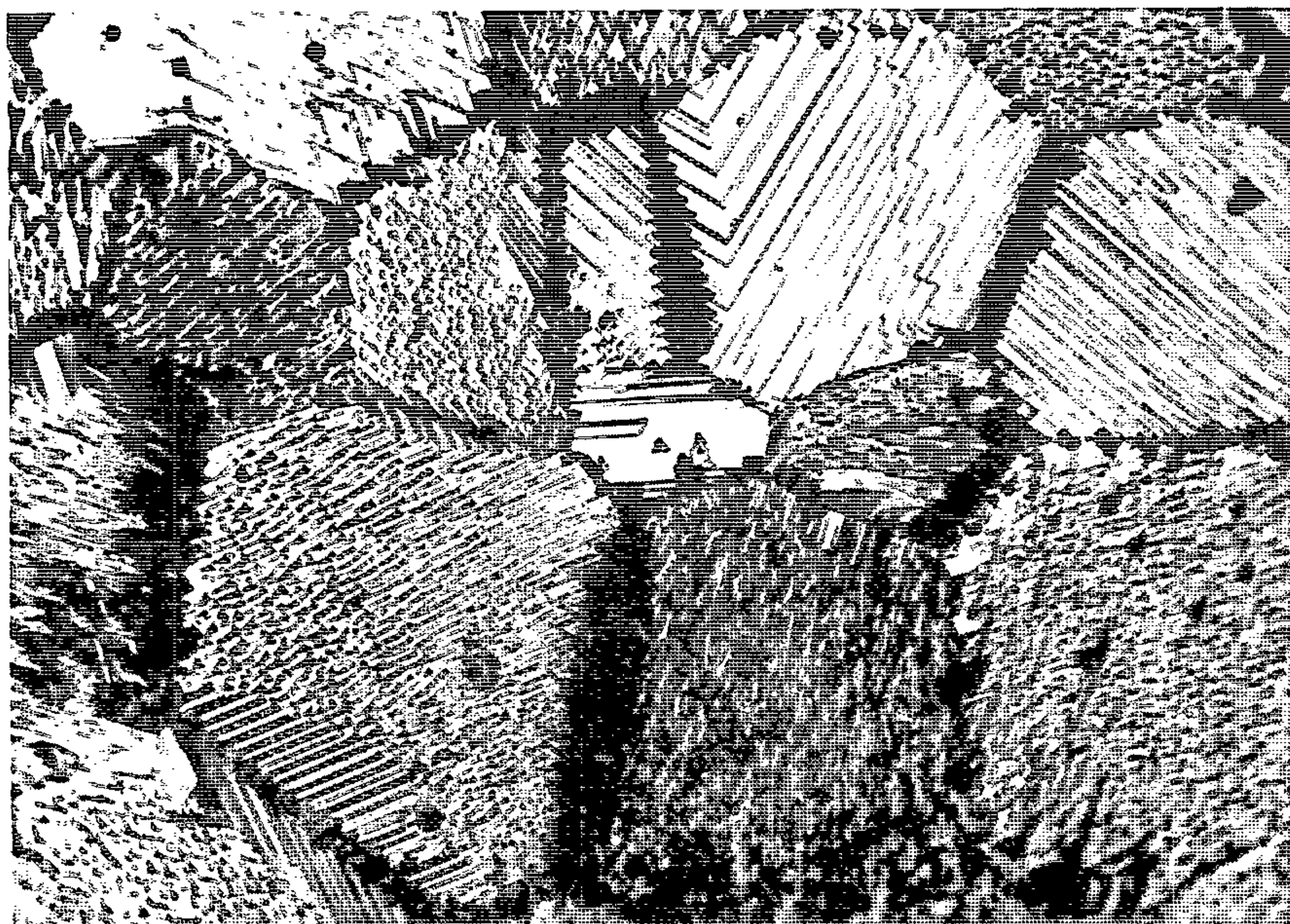


Fig. 3.

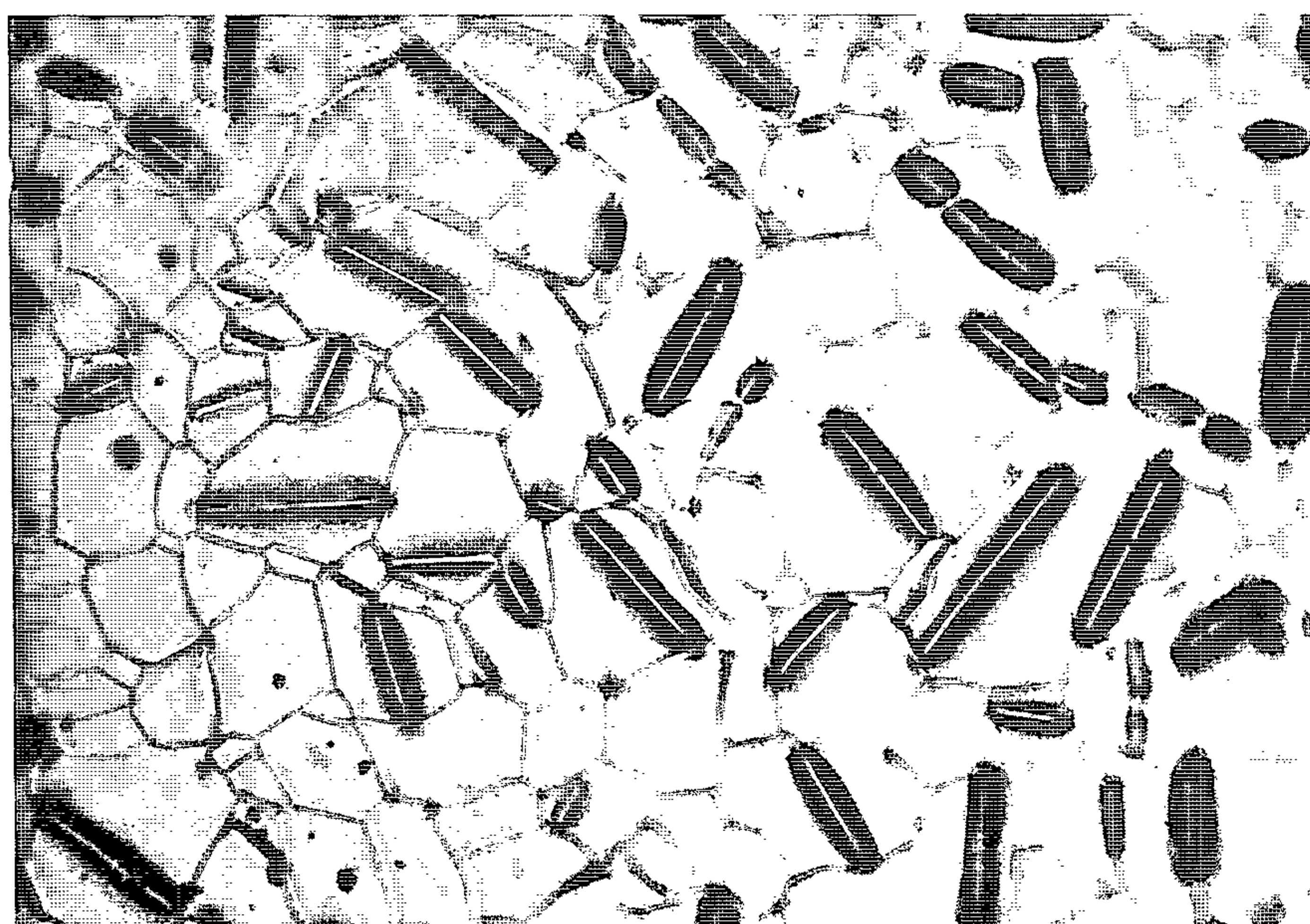


Fig. 4.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Le problème des microdéformations de l'acier doux* [1]. Note (*) de M. **Jacques Gouzou**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les microdéformations observées dans l'acier doux peuvent s'expliquer par de petits mouvements des dislocations ancrées à leurs nuages de Cottrell, ces derniers restant immobiles. Cette interprétation conduit à se représenter les nuages d'atomes interstitiels sous la forme de cylindres d'un diamètre non négligeable ($\sim$ 2 à 3.10^{-6} cm), présentant une densité en atomes interstitiels relativement peu élevée ($\sim$ 0,20 % dans le cas du carbone).

Les microdéformations qui s'observent dans l'acier doux avant la limite élastique supérieure sont étroitement liées au phénomène de l'ancrage des dislocations par les nuages de Cottrell et au problème de leur libération de ces nuages. Des théories ont été proposées pour expliquer ces microdéformations, notamment par Cottrell [2] et par Louat [3].

Des mesures précises de l'allongement d'une éprouvette de traction chargée très lentement et maintenue sous tension constante pendant un temps suffisant montrent que cet allongement est proportionnel à la tension appliquée (droite A de la figure 1, relative à un acier à 0,10 % C et 0,50 % Mn) et qu'il est significativement plus élevé que l'allongement purement élastique (droite B de la même figure).

Ces microdéformations ont été mesurées à + 20 et à —40°C, et l'on n'a pas observé de différences significatives entre ces deux températures.

Le fait que les microdéformations ainsi observées ne se modifient pas quand la température d'essai décroît ainsi de 60°C suggère qu'elles sont dues à de petits déplacements des dislocations ancrées à leurs nuages, ces derniers restant immobiles. Tenant compte de récentes déterminations expérimentales [4], on peut considérer que la densité à la saturation des nuages d'atomes interstitiels dépasse de loin les 1 ou 2 atomes par plan prévus par la théorie de Cottrell et Bilby [5]. Nous admettons, en accord avec l'étude théorique de Mura, Lautenschlager et Brittain [6], que le nuage de Cottrell associé à une dislocation-coin se présente sous la forme d'un cylindre de rayon R, situé dans la zone étendue de la dislocation, et dont la génératrice supérieure coïncide avec celle-ci (*fig.* 2). Si l'on écarte la dislocation de sa position d'équilibre O pour l'amener au point A, d'abscisse u, un atome interstitiel du nuage, de coordonnées (x, y) exerce sur la dislocation une force égale à

$$\frac{2Ay(u-x)}{[(u-x)^2+y^2]^2} \tag{1}$$

si

$$A = \Delta v \frac{\mu b}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu}, \tag{2}$$

où Δv représente l'augmentation de volume liée à la présence de l'atome

interstitiel considéré dans la ferrite, μ le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson et b le vecteur de Burgers. Pour calculer la force F exercée par l'ensemble du nuage de Cottrell sur une longueur unitaire de dislocation, on tient compte de ce que cette force est la même que si tous les atomes interstitiels contenus dans le nuage étaient rassemblés sur la fibre centrale C. Si le nuage possède une densité de N atomes interstitiels par centimètre cube, on a

$$F = \frac{2\pi ANR^3 u}{(R^2 + u^2)^2}. \tag{3}$$

On vérifie aisément que cette force croît linéairement avec u pour les petites valeurs de u, qu'elle atteint un maximum pour $u = R/\sqrt{3}$, et

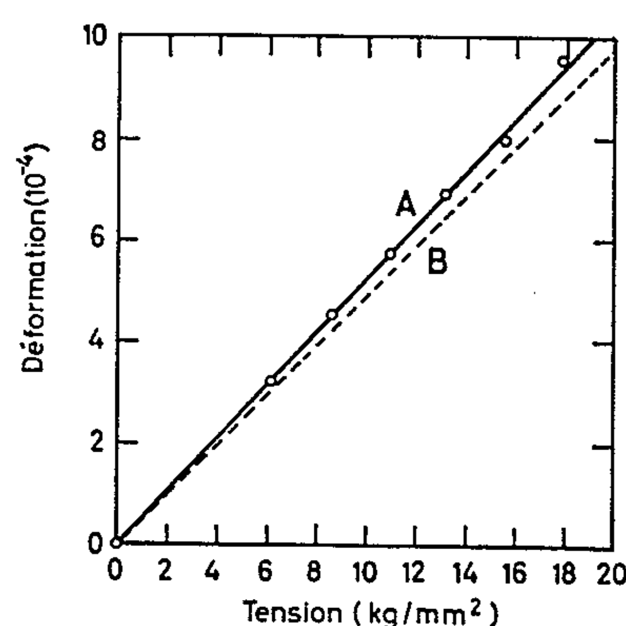


Fig. 1. — Déformations à l'équilibre observées à 20°C pour un acier à 0,10 % C et 0,50 % Mn sollicité en traction lente : A, résultats expérimentaux; B, déformations élastiques.

qu'elle décroît ensuite. Aussi longtemps que u est inférieur à $R/\sqrt{3}$, la dislocation reste liée à son nuage, et elle se détache de lui quand u devient supérieur à la valeur critique $R/\sqrt{3}$.

Les microdéformations de la figure 1 correspondraient donc à la région linéaire de la relation (3). Si cette interprétation est fondée, l'amplitude de ces microdéformations doit permettre d'évaluer la densité en atomes interstitiels des nuages de Cottrell. Dans le cas particulier de l'acier utilisé dans les essais résumés à la figure 1, le calcul conduit à $R = 1{,}4.10^{-6}$ cm et $N = 7{,}7.10^{20}$ atomes de carbone par centimètre cube, ce qui correspond à une teneur en carbone d'environ 0,20 % dans les nuages de Cottrell.

On sait que le premier stade du revenu d'une martensite à moyen ou à haut carbone conduit à la formation d'un précipité de carbure métastable et d'une martensite à bas carbone [contenant de 0,17 à 0,28 % selon les déterminations de Roberts, Averbach et Cohen ([7])]. On ne peut manquer d'être frappé par la concordance entre la teneur de 0,20 % trouvée ci-dessus dans les nuages de Cottrell, et la teneur en carbone de la martensite de revenu. Cette concordance suggère qu'on se trouve en présence de deux aspects d'un seul et unique phénomène : cette teneur en carbone

d'environ 0,20 % constituerait l'extrême limite de solubilité du carbone dans le fer α à la température ordinaire ou un peu au-dessus de cette température, et elle se rencontrerait dans les deux cas suivants :

— dans le revenu d'une martensite, la teneur en carbone étant partout supérieure à cette valeur limite de 0,20 %, il se forme un précipité de carbure métastable jusqu'à ce que la teneur de la matrice martensitique se soit abaissée à cette valeur de 0,20 %;

— dans le vieillissement d'un acier doux, la teneur de 0,20 % n'est atteinte en aucun point au début de l'essai, et aucun précipité ne se forme.

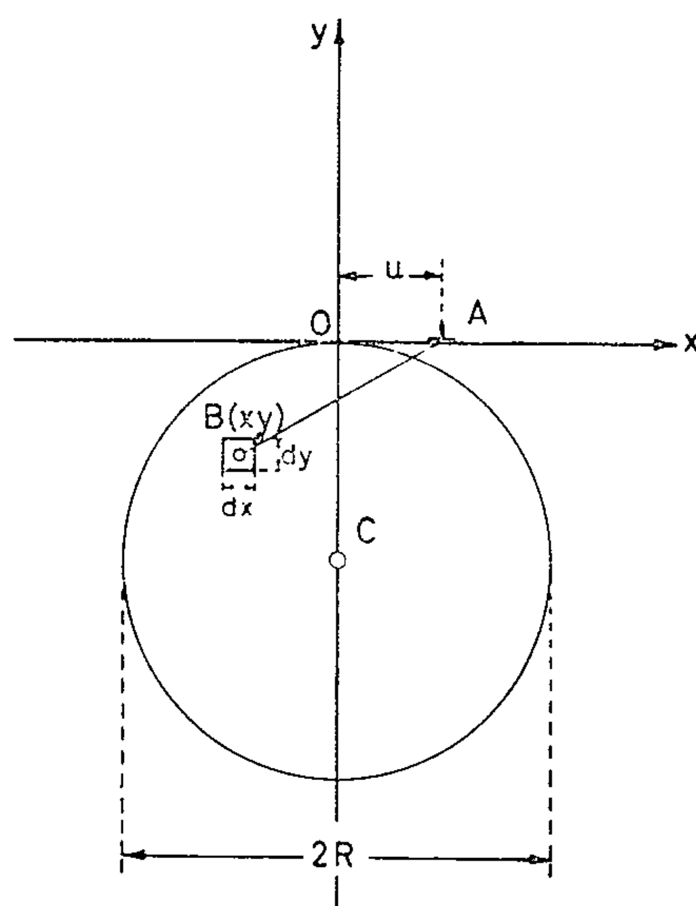


Fig. 2. — Force à mettre en jeu pour déplacer une dislocation ancrée par un nuage d'atomes interstitiels.

Les dislocations attirent les atomes interstitiels et des nuages de Cottrell se constituent progressivement sans que la valeur limite de 0,20 % soit jamais dépassée, le diamètre des nuages croissant à mesure que de nouveaux atomes interstitiels s'y ajoutent.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Recherches exécutées sous les auspices de l'I.R.S.I.A.

(2) A. H. COTTRELL, *Symp. on Plastic Deformation of Crystalline Solids*, Pittsburgh, 1950, p. 60.

(3) N. LOUAT, *Proc. Phys. Soc.*, 71 B, 1958, p. 444.

(4) P. BARRAND et G. M. LEAK, *Acta Mét.*, 11, 1963, p. 158.

(5) A. H. COTTRELL et B. A. BILBY, *Proc. Phys. Soc.*, 52 A, 1949, p. 49.

(6) T. MURA, E. A. LAUTENSCHLAGER et J. O. BRITTAIN, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 453.

(7) C. S. ROBERTS, B. L. AVERBACH et M. COHEN, *Trans. A. S. M.*, 45, 1953, p. 576.

(*Centre National de Recherches métallurgiques, Liège, Belgique.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Attaque sélective, à l'aide du potentiostat, des phases en présence dans un acier inoxydable biphasé.* Note (*) de MM. **Manuel Cunha Belo**, **Philippe Berge** (1) et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous proposons un mode d'attaque sélectif de la phase cubique centrée présente dans la solution solide Fe-Cr-Ni. La grande sensibilité de cette attaque nous permet de penser qu'elle pourrait être appliquée à la mise en évidence d'une faible quantité de la phase α dans les aciers inoxydables.

Nous rappellerons qu'un acier inoxydable du type 18-10, préparé à partir de métaux suffisamment purs, présente une transformation martensitique partielle au-dessous de la température ambiante (2). Pour un acier 18-10, élaboré à partir de fer et de nickel purifiés par zone fondue et de chrome électrolytique 99,997 %, contenant comme impuretés majeures 20.10^{-6} de carbone et 250.10^{-6} d'azote, la température de transformation est de —51°C. La phase α ainsi formée est stable jusqu'à 770°C. Selon la nature des traitements thermiques appliqués, cet acier pourra donc se présenter dans l'intervalle de température — 51 à 770°C sous deux états structuraux différents : soit la solution solide austénitique homogène, soit l'alliage biphasé austéno-martensitique.

Des bandes de cet acier ont été laminées jusqu'à une épaisseur de 50/100 de millimètre, puis trempées sous vide à partir de 1150°C jusqu'à la température ambiante; de telles éprouvettes sont alors purement austénitiques. Au contraire, une trempe à l'azote liquide leur confère ultérieurement la structure biphasée austéno-martensitique.

L'étude électrochimique de l'alliage avant et après trempe nous permet de proposer un mode d'attaque sélectif de l'une ou l'autre des phases en présence. En effet, la comparaison des courbes potentiocinétiques $I = f(V)$ dans un milieu donné peut, dans certains cas, conduire à la détermination de potentiels pour lesquels une phase seule s'attaque [(3), (4), (5)]. Nous avons donc tracé, à l'aide d'un potentiostat électronique, les courbes $I = f(V)$ relatives à l'acier 18-10 dans ses deux états structuraux dans l'acide sulfurique normal. Pour interpréter correctement l'influence de la martensite sur le comportement de l'acier biphasé, il était nécessaire de pouvoir disposer de la courbe potentiocinétique d'un acier inoxydable purement martensitique et de composition aussi voisine que possible du 18-10; nous avons, dans ce but, utilisé un acier 18-8 de haute pureté, qui est totalement martensitique à la température ordinaire (2).

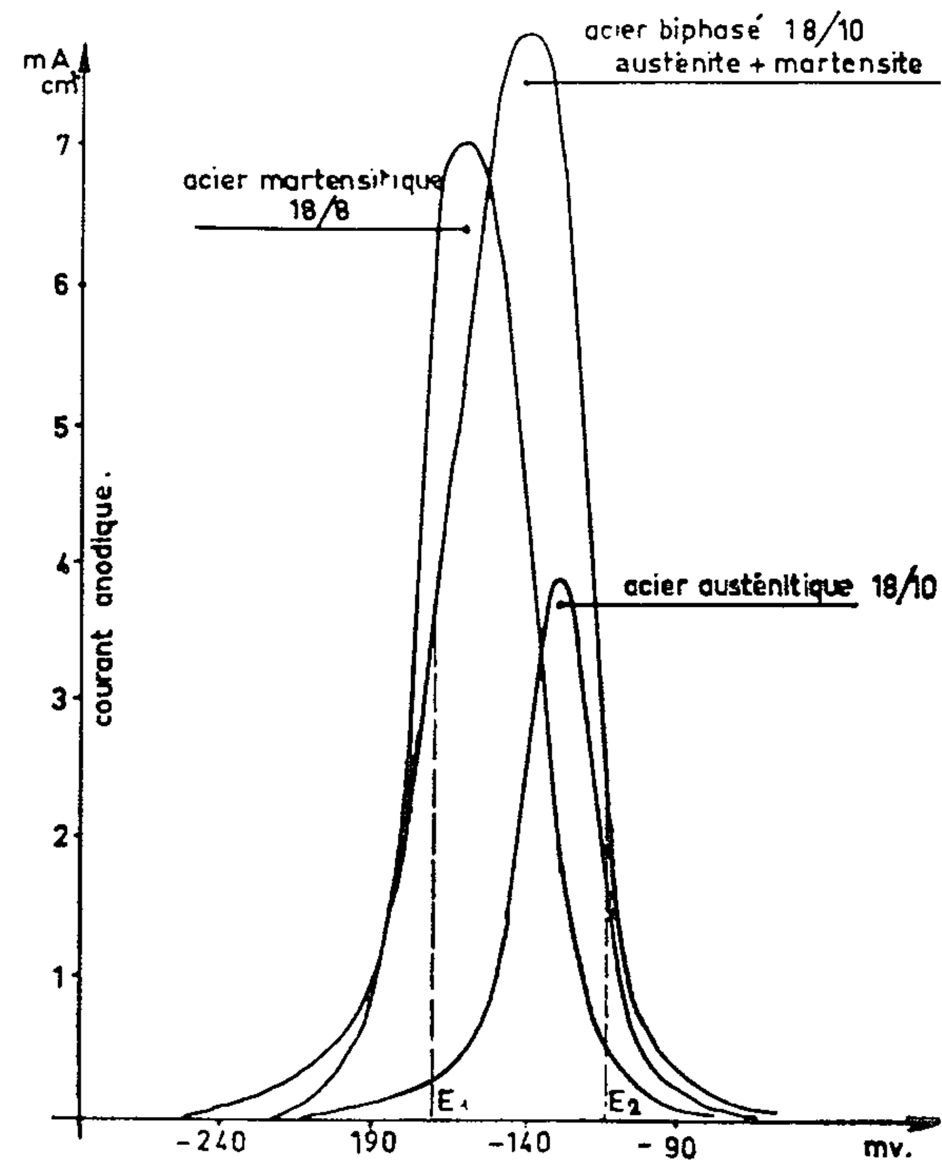


Fig. 1. — Parties anodiques des courbes $I = f(V)$ pour l'acier 18-10 dans les deux états structuraux ainsi que pour l'acier 18-8 entièrement martensitique. Vitesse de tracé : 250 mV/h.

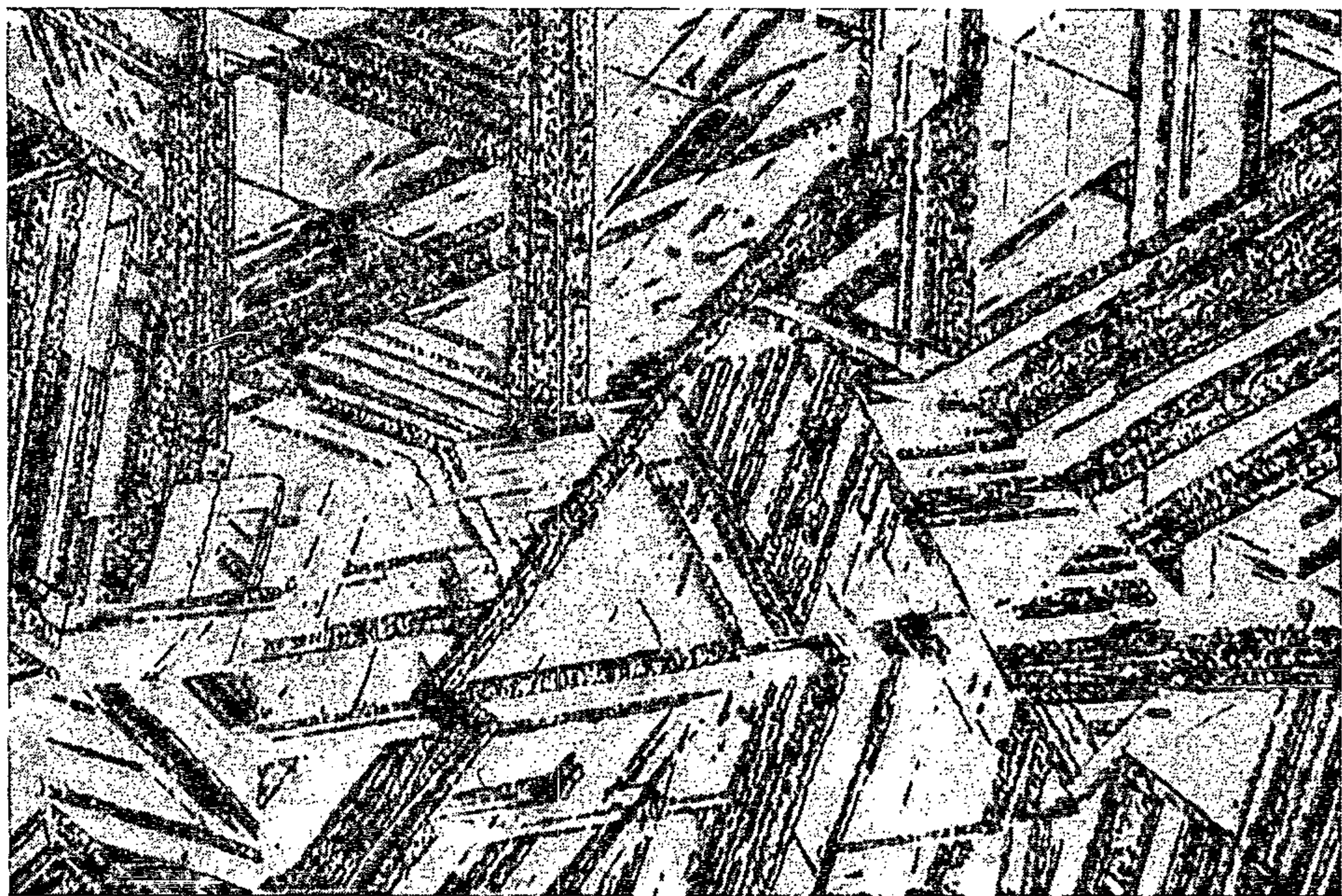


Fig. 2. — Acier 18-10 biphasé :
Attaque de la martensite au potentiel E_1 = — 170 mV/H_2 pendant 10 mn (G × 300).

Les parties des courbes anodiques qui précèdent le palier de passivité sont représentées sur la figure 1. On constate que le potentiel de dissolution et le potentiel à partir duquel se produit la passivation sont notablement plus nobles pour l'acier 18-10 austénique que pour l'acier 18-8 martensitique. Si l'on applique à l'acier 18-10 biphasé un potentiel $E_1 = -170$ mV/H_2, Il apparaît que seule la phase martensitique s'attaquera avec une vitesse notable; la figure 2 présente le résultat d'une telle attaque. Par contre,

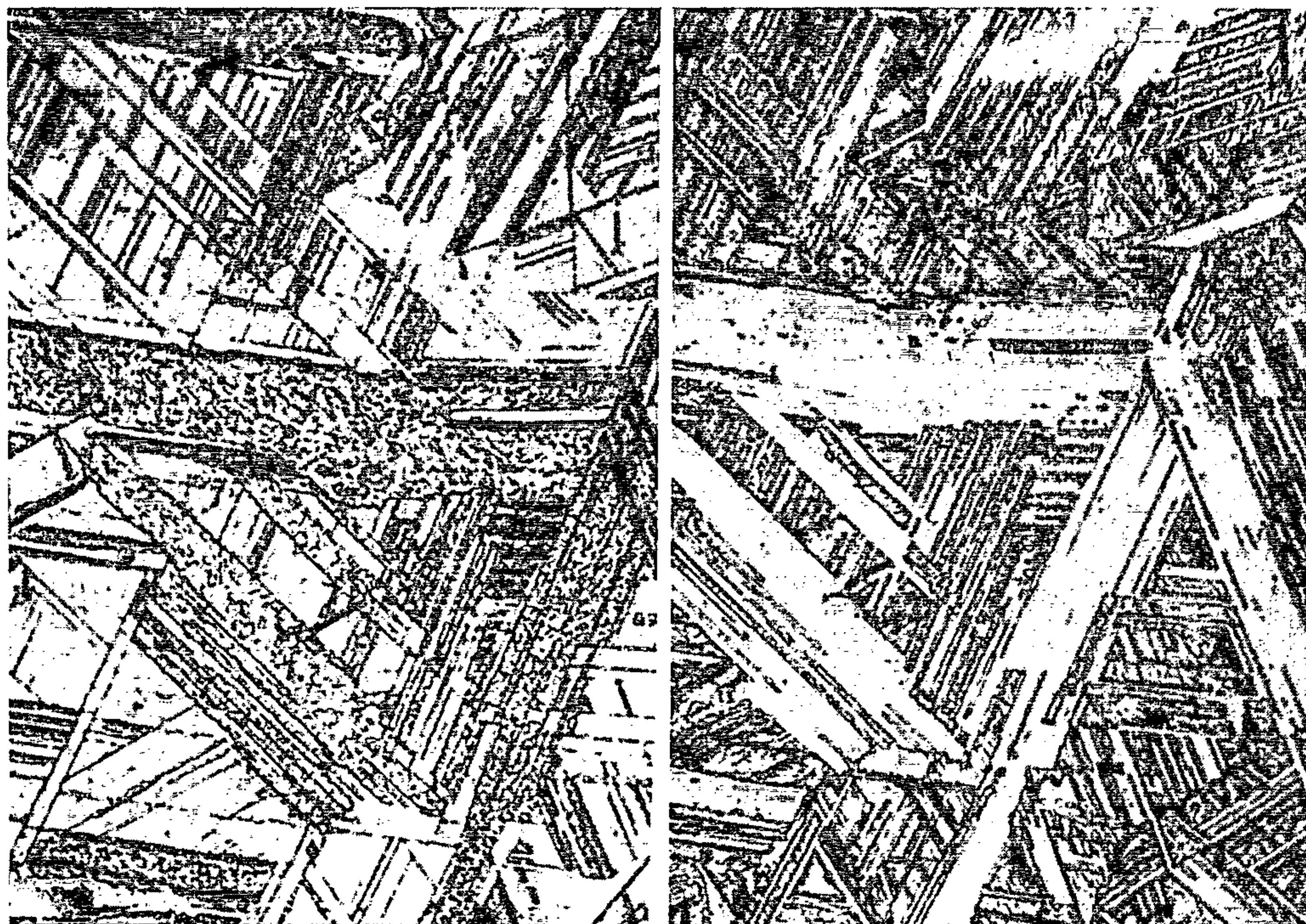


Fig. 3 *a*. Fig. 3 *b*.

Fig. 3. — Micrographies réalisées par attaques potentiostatiques sur une plage identique de l'acier 18-10 biphasé.

(*a*) La martensite apparaît en sombre par attaque au potentiel E_1.

(*b*) L'austénite apparaît en sombre par attaque au potentiel E_2.

(G × 580.)

si l'on choisit un potentiel tel que $E_2 = -100$ mV/H_2, pour lequel l'acier martensitique est déjà presque totalement passivé, seule la phase austénitique sera révélée. Les figures 3 *a* et 3 *b* permettent de comparer les micrographies obtenues par attaque sous ces deux potentiels différents et ceci, sur la même plage d'un échantillon d'acier 18-10 biphasé; on peut observer que la phase martensitique est attaquée sélectivement au

potentiel E_1 (*fig.* 3 *a*), tandis que l'austénite est seule révélée au potentiel E_2 (*fig.* 3 *b*).

(*) Séance du 16 décembre 1963.
(1) Communauté Européenne de l'Énergie Atomique (Bruxelles).
(2) G. Chaudron et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 155.
(3) C. Edeleanu, *J. Iron Steel Inst.*, 185, 1957, p. 482.
(4) P. A. Jacquet et Ph. Berge, 3e *Colloque de Métallurgie spéciale*, Saclay, 1959.
(5) Y. Cihal et M. Prazak, *J. Iron Steel Inst.*, 193, 1959, p. 360.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., Vitry-sur-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la restauration de la résistivité électrique, entre* 60 *et* 200°K, *de l'aluminium fortement écroui dans l'hydrogène liquide.* Note (*) de Mlle **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les premiers essais de laminage dans l'hydrogène liquide (20,4°K) [1] ont montré que la densité de défauts réticulaires introduits dans l'aluminium est sensiblement double de celle obtenue après déformation à la température de l'azote liquide (77°K), pour un même taux d'écrouissage. Par recuit à des températures croissantes, l'élimination de ces défauts, suivie par variation de la résistivité électrique mesurée à 20,4°K, s'effectue en plusieurs étapes. Dans cette Note nous présentons les résultats obtenus sur la cinétique d'évolution du métal entre 60 et 200°K, après laminage des échantillons dans l'hydrogène liquide. La teneur globale en impuretés de l'aluminium étudié est voisine de 5.10^{-6} (aluminium purifié par 15 passages de « zone fondue »).

Les courbes de la figure 1 représentent, en fonction de la température de recuit, la variation de résistivité électrique mesurée sur deux échantillons laminés dans les mêmes conditions à un taux de réduction voisin de 97 %. Le métal subit des recuits isochrones successifs de 60 mn, à des températures échelonnées de 15 en 15° entre 60 et 250°K. L'allure des deux courbes est la même; cependant il faut noter qu'il existe d'un échantillon à l'autre, des différences notables dans les valeurs initiales de la résistivité électrique mesurée immédiatement après déformation dans l'hydrogène liquide. Des essais sont en cours pour déterminer si ces écarts correspondent à une différence de structure du métal écroui ou s'ils sont dûs à un éventuel réchauffement de certains des échantillons au cours des manipulations entre la fin de l'écrouissage et le début des mesures. Au-dessus de 90°K on retrouve les mêmes étapes de restauration que celles observées dans l'aluminium laminé dans l'azote liquide : diminution lente de la résistivité électrique suivie de deux chutes rapides successives attribuées respectivement à l'élimination des lacunes introduites par écrouissage et à la recristallisation du métal [2]. Par contre, entre 60 et 90°K apparaît un nouveau stade d'évolution dont l'amplitude semble varier d'un échantillon à l'autre.

Les courbes dérivées, obtenues à partir des précédentes en portant, en fonction de la température, la diminution de résistivité électrique correspondant à une élévation de température de 1° (*fig.* 2), mettent mieux en évidence la cinétique d'élimination des défauts entre 60 et 200°K. On obtient successivement pour des températures croissantes, quatre pics d'importance relative très différente. Un premier pic très bien défini avec un maximum vers 80°K est suivi d'un deuxième assez étalé dont

le sommet se situe vers 125°K. Bien que son amplitude soit faible, l'existence de ce second pic paraît certaine, car nous l'avons trouvé sur tous nos échantillons. Vers 190°K la courbe dérivée accuse un maximum aigu ; il correspond à la migration de lacunes vers les dislocations, qui a été précédemment étudiée dans l'aluminium laminé dans l'azote liquide ([2]). Enfin, vers 230° K apparaît le dernier pic dû à la recristallisation du métal.

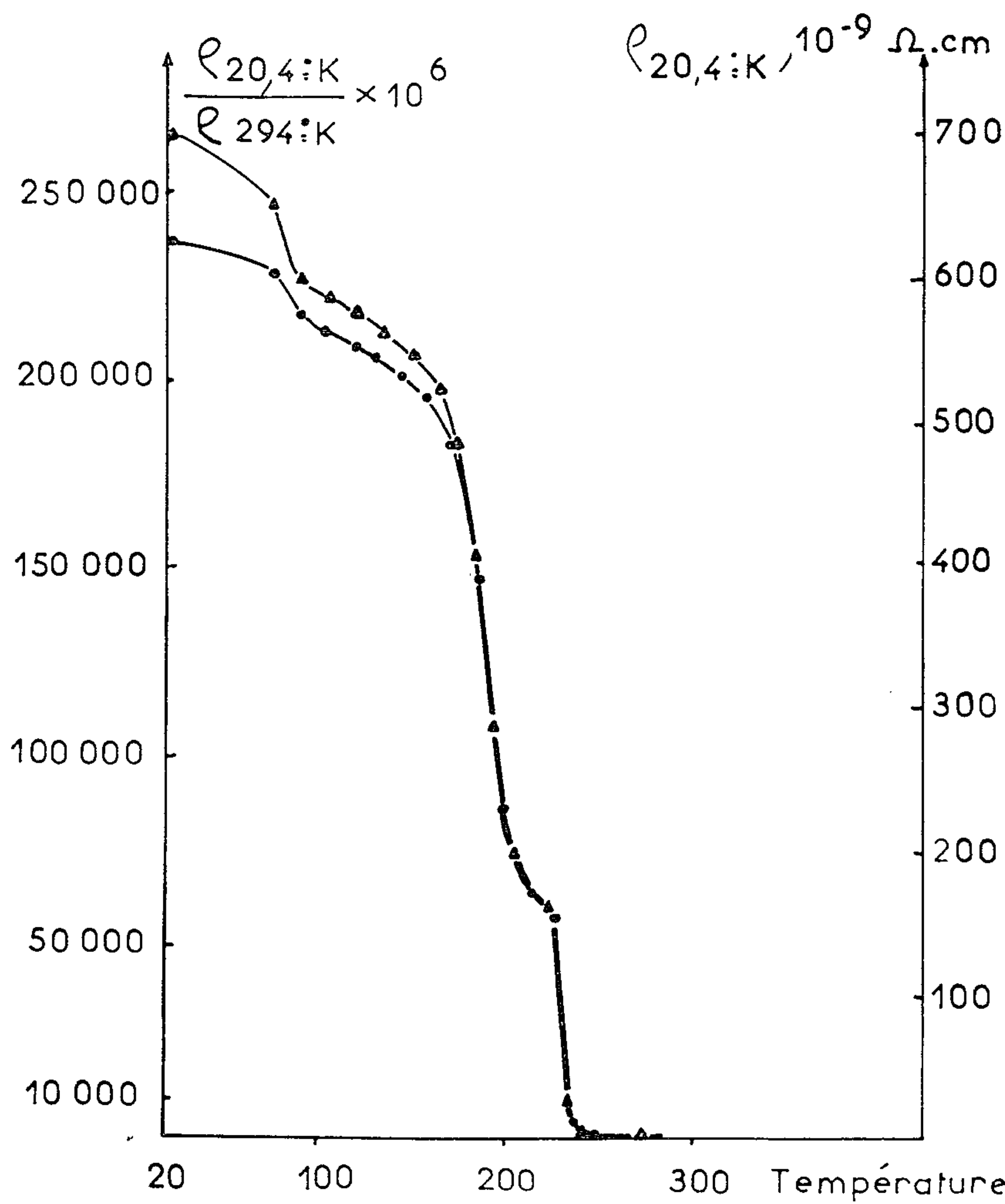


Fig. 1. — Variation, avec la température de recuit, de la résistivité électrique de deux échantillons écrouis dans l'hydrogène liquide et recuits successivement pendant 60 mn à des températures croissantes de 15 en 15°.

La cinétique d'élimination des défauts a été suivie à plusieurs températures en élevant la température de recuit lorsque la portion de courbe isotherme est suffisamment précisée. Au point d'intersection de deux courbes isothermes, le rapport des pentes, déterminées sur chaque courbe par extrapolation, est égal au rapport des vitesses d'élimination des défauts aux deux températures considérées pour un état donné d'évo-

lution du métal, et permet d'atteindre les valeurs de l'énergie d'activation correspondante.

Au premier maximum de la courbe dérivée on peut associer une énergie d'activation égale à 0,22 ± 0,02 eV. Entre 110 et 140°K les valeurs obtenues sont plus dispersées mais restent supérieures au résultat précédent; nous avons adopté une valeur moyenne de 0,32 ± 0,07 eV. Enfin, la variation rapide et importante de résistivité électrique au-dessus de 150°K,

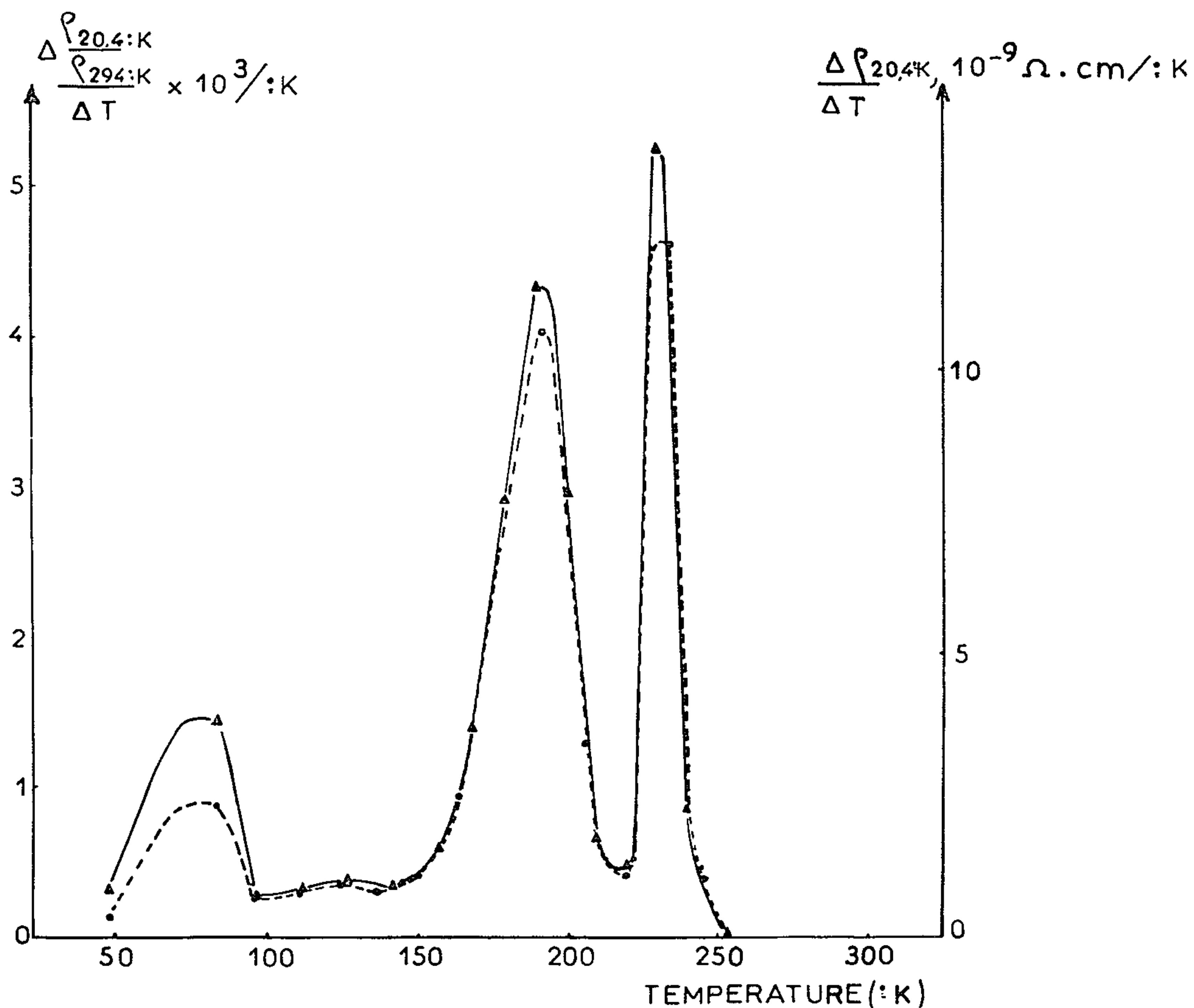


Fig. 2. — Courbes dérivées approchées des courbes de la figure 1.
En ordonnée : valeur du rapport $\Delta\rho/\Delta T$ pour chacun des intervalles de température de la courbe isochrone.
En abscisse : température moyenne de l'intervalle considéré.

représentée par le troisième pic sur la courbe dérivée (*fig.* 2), correspond à la migration de défauts avec une énergie d'activation moyenne de 0,56 ± 0,05 eV.

L'élimination des défauts créés dans un métal par irradiation, par trempe ou par déformation à basse température a été divisée en cinq stades classés de I à V en allant des plus basses températures vers les plus élevées ([3]). En ce qui concerne l'aluminium très pur, déformé à basse température, nous pensons avoir identifié sans ambiguïté les stades IV

et V. Le stade V correspond à la recristallisation du métal qui se produit à une température inférieure à l'ambiante (pic de 230°K, *fig.* 2) et qui, outre les mesures de résistivité électrique a été mise en évidence par micrographie optique et par diffraction des rayons X ([2]). Le stade IV étudié précédemment sur des échantillons laminés dans l'azote liquide a été attribué à l'élimination aux dislocations des lacunes introduites par écrouissage. La cinétique et l'énergie d'activation sont identiques à celles obtenues par Wintenberger dans l'étude des lacunes conservées par trempe ([4]).

Dans la présente étude, après laminage dans l'hydrogène liquide, on retrouve dans le même domaine de températures le stade IV (pic de 190°K, *fig.* 2). L'énergie d'activation déterminée pour l'élimination de ces défauts : 0,56 ± 0,05 eV est en accord avec les valeurs obtenues après laminage dans l'azote liquide : 0,58 ± 0,02 eV ([2]) et celles obtenues après trempe : 0,58 ± 0,05 eV ([4]). D'autre part, précédant les stades IV et V, on observe au-dessus de 60°K une chute rapide suivie d'une diminution plus lente de la résistivité électrique. A ces deux mécanismes différents d'évolution du métal, nous avons associé deux valeurs de l'énergie d'activation respectivement égales à 0,22 et 0,32 eV. Les pics que nous avons observés à 80 et 125°K sur la courbe dérivée (*fig.* 2) peuvent être identifiés aux stades II ou III qui ont été proposés pour l'élimination des défauts dans certains métaux de structure cubique à faces centrées ([3]). Nos expériences ne nous permettent pas actuellement de prendre position en faveur de l'une des différentes interprétations qui ont été envisagées pour expliquer ces phénomènes de restauration [([3]), ([5])] (migration d'interstitiels, migration de bilacunes, dissociation de biinterstitiels et élimination des interstitiels formés). Nous nous proposons de compléter ces résultats, d'une part en déterminant l'influence d'additions d'éléments étrangers sur l'existence et sur la cinétique des deux stades de restauration de la résistivité électrique observés aux très basses températures, d'autre part en effectuant une étude comparative sur des échantillons irradiés par les neutrons à 77°K.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) C. Frois, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2166.

([2]) O. Dimitrov et Ph. Albert, *Mem. Scient. Rev. Met.*, 56, n° 5, 1959, p. 491.

([3]) H. G. Van Bueren, *Imperfections in Crystals*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960.

([4]) M. Wintenberger, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2800.

([5]) A. Van Den Beukel, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 97.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des carbures formés au cours de la trempe à l'eau, puis du revenu, dans les alliages* Fe-C-Mo *contenant de* 2 *à* 4 % *de molybdène et moins de* 0,5 % *de carbone.* Note (*) de MM. **Michel Entringer** et **Roland Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont étudié par dilatométrie en température croissante, micrographie optique et électronique, microdiffraction des électrons et diffraction des rayons X, la précipitation des carbures dans les alliages Fe-C-Mo trempés à l'eau puis revenus.

Les alliages ternaires Fe-C-Mo ont été préparés par fusion et coulée sous vide au four à induction d'un fritté composé de fer ex-carbonyle, de carbone provenant de la calcination de saccharose pur et de molybdène à 99,95 %. Le creuset réfractaire était en pisé à 97 % de spinelle qui renfermait également un peu de silice et de magnésie. L'alliage était coulé dans une lingotière en cuivre refroidie à l'aide d'un courant d'eau.

Le carbone était dosé à l'aide d'un appareil de Strohleim et le molybdène par précipitation à l'aide de la benzoïnoxime. La spectrographie d'arc ne révélait aucun autre élément que le fer et le molybdène. Le tableau I ci-après donne la composition des quatre alliages que nous avons étudiés.

Tableau I.

Désignation.	A.	B.	C.	D.
C % (en poids)..........	0,158	0,482	0,150	0,407
Mo % (en poids)..... ...	2,02	2,04	2,47	2,84

Ces alliages ont été homogénéisés en phase γ par recuit de 30 mn à 1200°C [1], puis trempés à l'eau. Ils possèdent alors une structure fondamentalement différente de celles qu'on obtient par trempe depuis les domaines $[\alpha + \gamma]$ et $[\alpha]$:

— Les zones grises ou noires (*fig.* 1*a*) sont constituées par de la martensite partiellement décomposée en carbure de Hägg très fin (*fig.* 1*b*) qu'on

Explication des Figures.

Fig. 1. — Micrographies optiques et électroniques effectuées sur des alliages trempés de 1200°C dans l'eau, bruts de trempe ou revenus :

a. Micrographie optique (G × 500). Alliage A brut de trempe. *b, c, d, e, f. Micrographies électroniques* : *b* : réplique au carbone (G × 10 000); alliage A brut de trempe; *c* : réplique d'extraction au collodion (G × 8 000); alliage B brut de trempe; *d* : réplique au carbone (G × 8 000); alliage A trempé puis revenu en température croissante (150°C/h) jusqu'à 450°C); *e* : réplique au carbone (G × 50 000); alliage D trempé puis revenu 30 mn à 700°C; *f* : réplique au carbone (G × 6 000); alliage D trempé puis revenu 30 mn à 800°C.

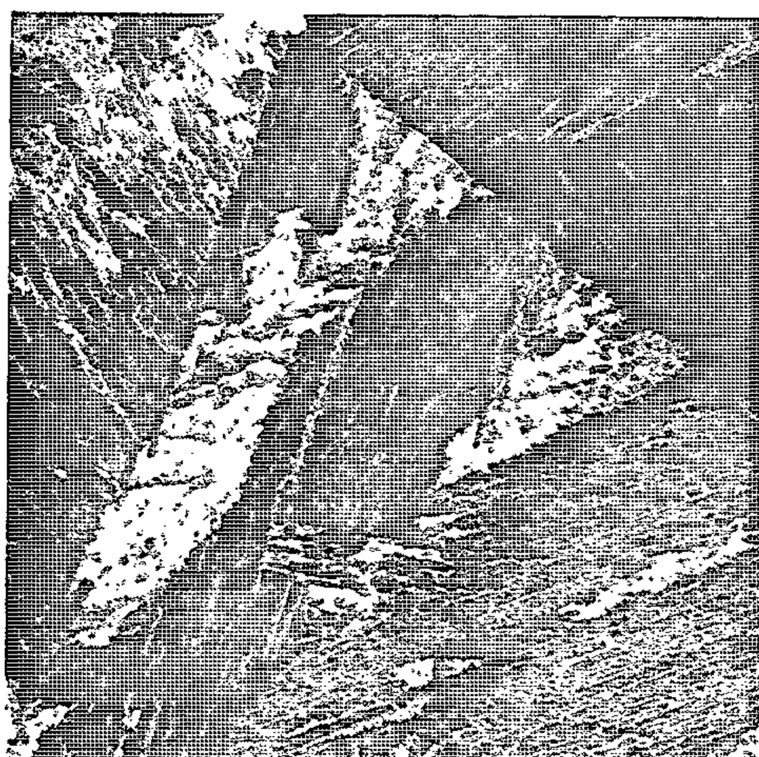


Fig. 1 *a*

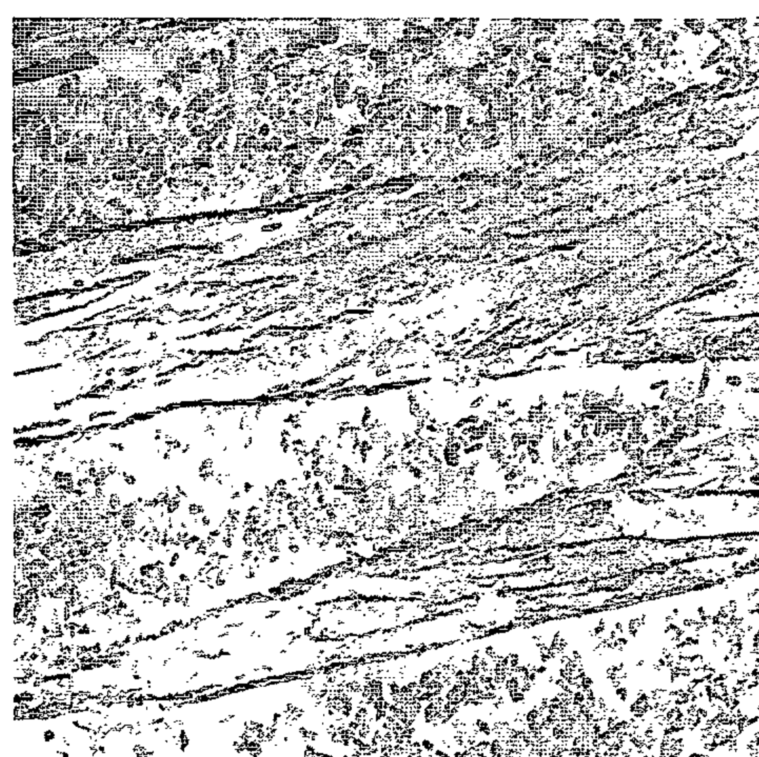


Fig. 1 *b*

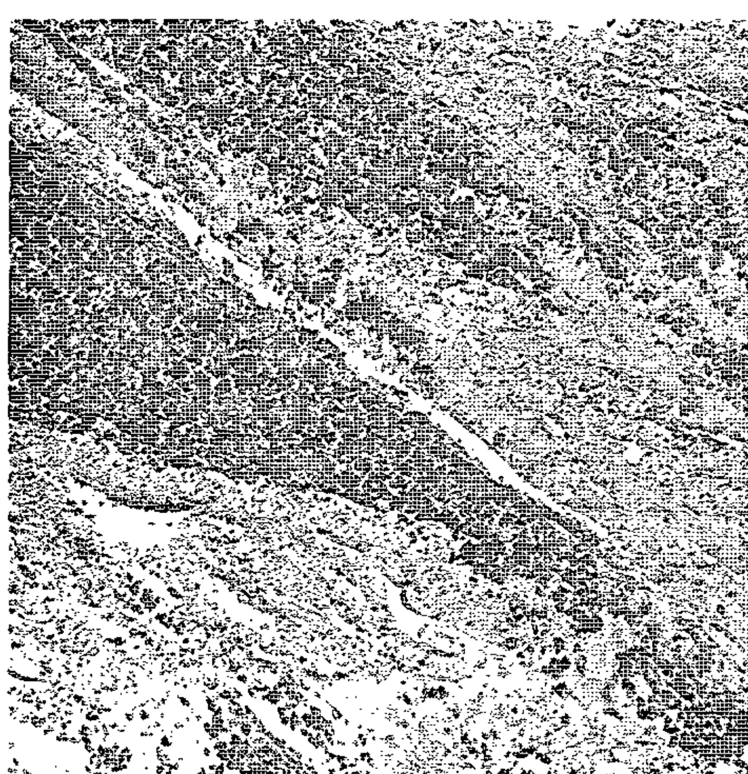


Fig. 1 *c*

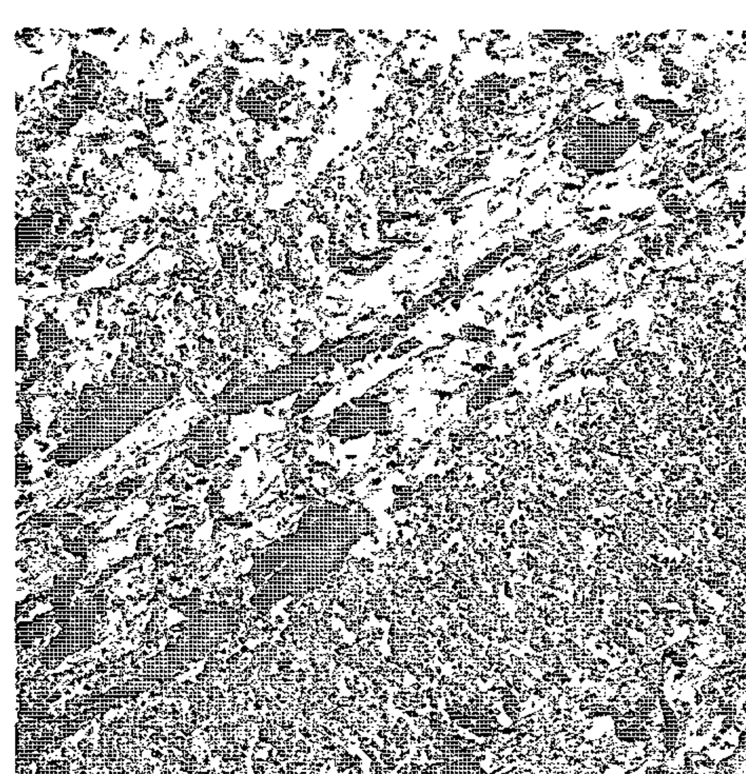


Fig. 1 *d*

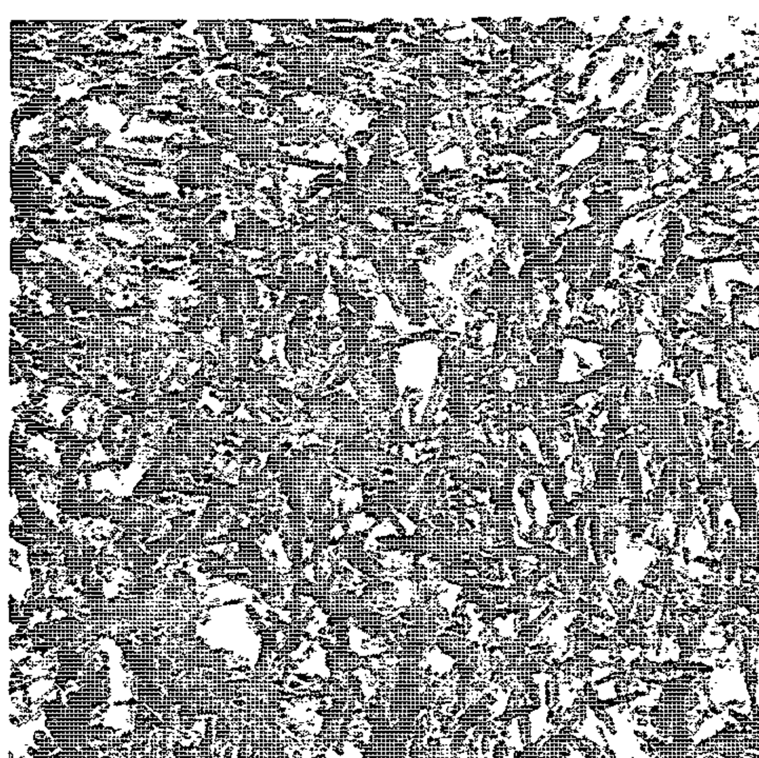


Fig. 1 *e*

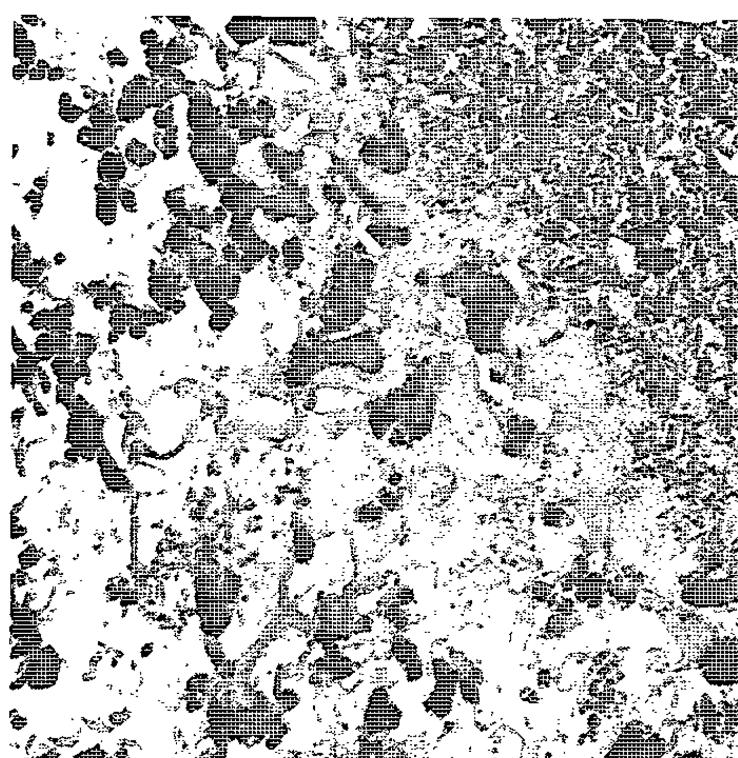


Fig. 1 *f*

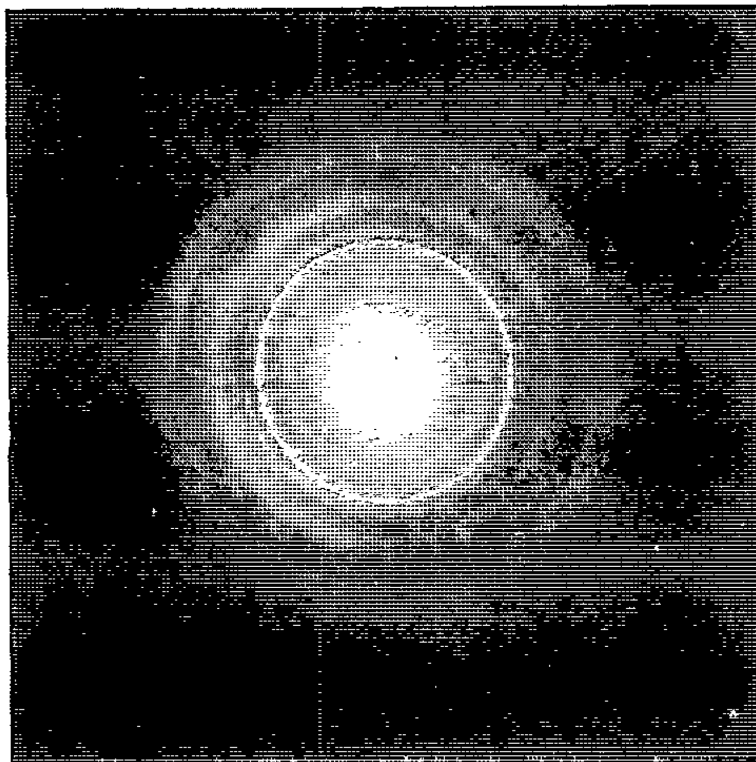


Fig. 2*a*

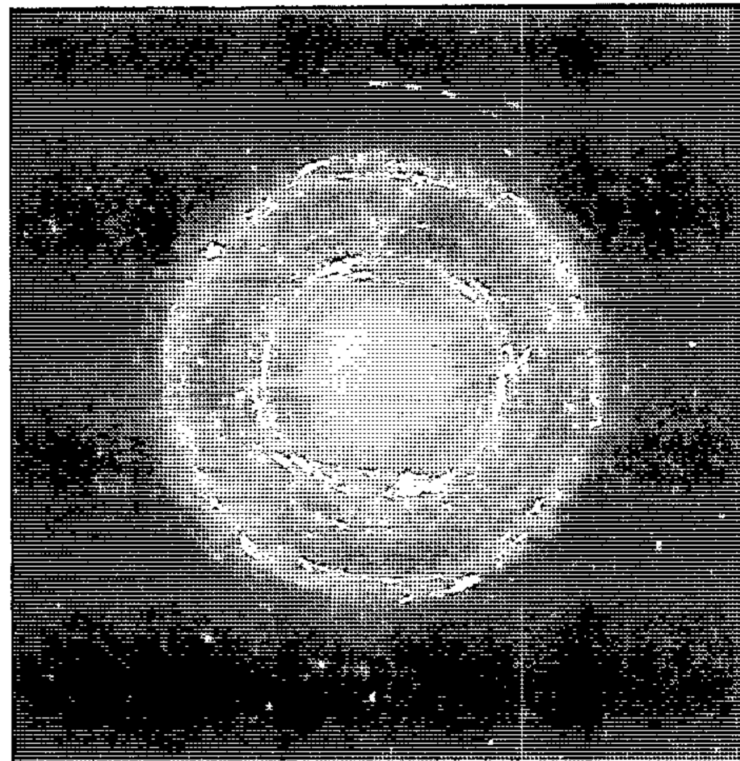


Fig. 2*b*

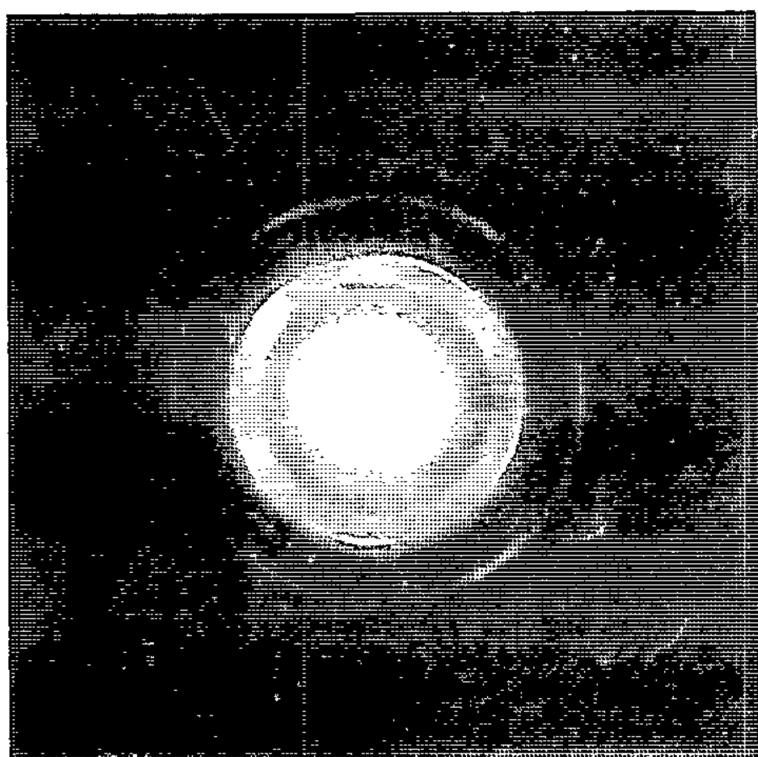


Fig. 2*c*

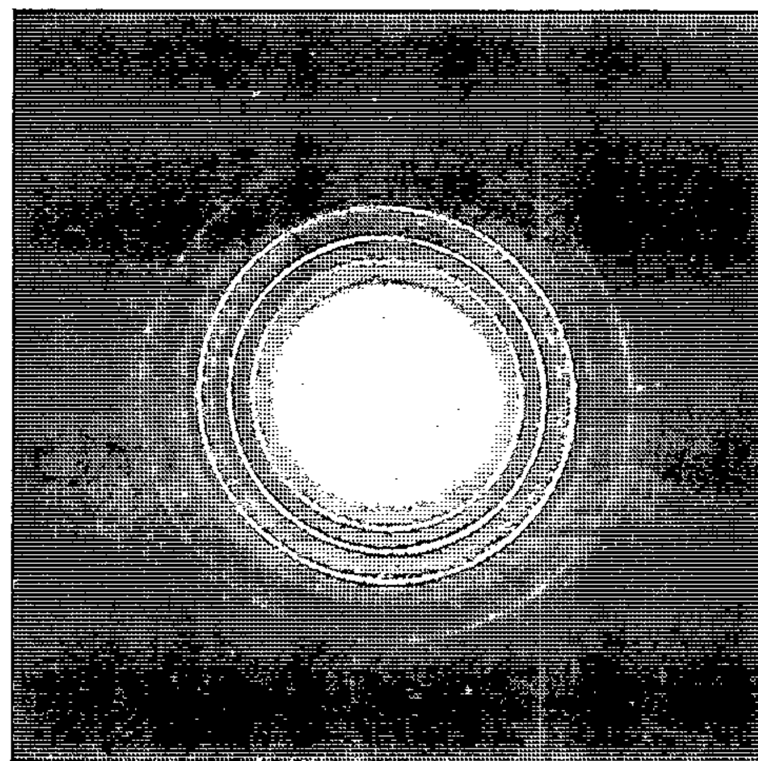


Fig. 2*d*

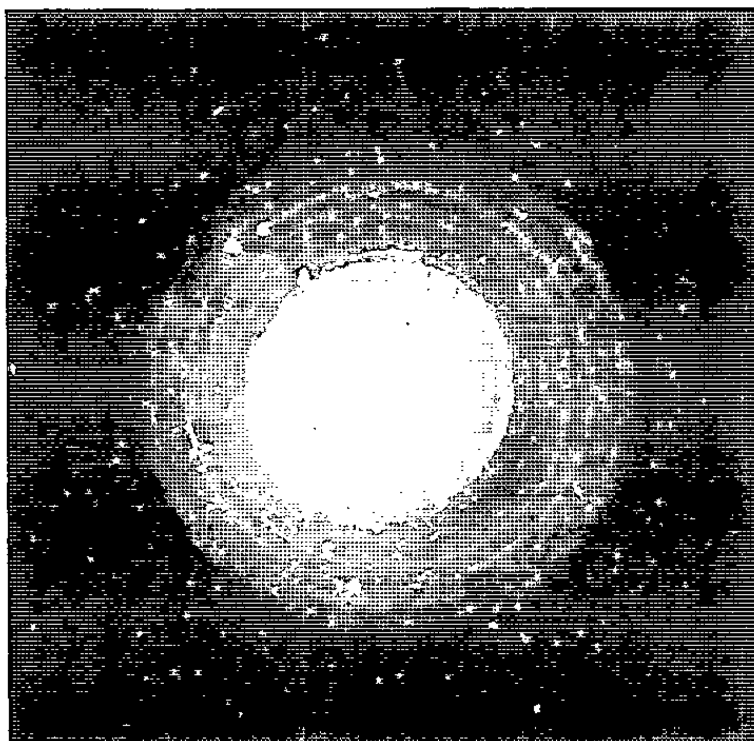


Fig. 2*e*

Fig. 2. — Clichés de microdiffraction des électrons.

Pour *a*, *b*, *d*, *e*, V = 100 kV; pour *c*, V = 75 kV.

a. Carbure de Hägg fin précipité au cours de la trempe (micrographie 1 *c*). *b. Carbure de Hägg lamellaire* précipité à 450°C dans les zones ferritiques (micrographie 1 *d*). *c. Carbure de molybdène* Mo_2C aciculaire (micrographie 1 *e*). *d. Carbure de molybdène* Mo_2C sphéroïdal. *e. Carbure mixte* $[x\mathrm{Fe}, (1 - x)\,\mathrm{Mo}]_6\mathrm{C}$ (micrographie 1 *f*).

peut extraire par le procédé de la double réplique au collodion (*fig.* 1*c*) et identifier par microdiffraction des électrons (*fig.* 2*a*). Ce carbure de Hägg, comme la cémentite de « self tempering » mise en évidence par Kurdjumov([2]) et Aborn ([3]) dans des aciers à bas carbone, se forme pendant la trempe. Dans les alliages Fe-C-Mo à plus de 0,5 % de carbone, cette précipitation ne se produit pas pendant la trempe, mais seulement au cours d'un revenu poussé jusqu'à 450°C ([4]).

— Les zones blanches (*fig.* 1*a*) sont constituées par une ferrite sursaturée en carbone et en molybdène qui a conservé un souvenir de sa fine structure martensitique originelle et dont les contours sont soulignés par un précipité de carbures très fins (*fig.* 1*b*). Les régions des répliques d'extraction qui correspondent à ces zones blanches sont vides de carbures (*fig.* 1*c*).

Le revenu en température croissant à raison de 150°C/h jusqu'à 450°C complète légèrement la précipitation de carbure de Hägg fin dans les zones martensitiques et provoque une précipitation de grosses lamelles de carbure de Hägg dans les plages ferritiques (*fig.* 1*d* et 2*b*).

Vers 500°C les deux formes de carbure de Hägg se redissolvent dans la matrice ferritique. Cette matrice rejette ensuite de très fines aiguilles de carbure de molybdène Mo_2C (*fig.* 1*e*) qui, à partir de 600°C, se transforment lentement en sphérules. L'analyse thermodilatométrique est particulièrement sensible à cette précipitation de Mo_2C et permettrait d'en faire une étude quantitative. Dans les alliages les plus pauvres en carbone et en molybdène (alliage A) on observe la précipitation intermédiaire de cémentite.

A partir de 750°C, le carbure mixte $[x\mathrm{Fe}, (1 - x)\,\mathrm{Mo}]_6\mathrm{C}$ (avec $x \neq 0,5$), de structure sphérulitique, se forme au détriment de Mo_2C.

— Au cours de cette étude nous n'avons jamais observé de carbures du type carbure « ε », de carbures mixtes du type $M_{23}C_6$ ou du type M_aC_b bien qu'un travail préliminaire ([4]) au cours duquel nous avons préparé ces carbures mixtes par cémentation gazeuse nous ait permis de mettre au point nos méthodes d'identification. La cémentite elle-même n'apparaît, comme terme intermédiaire entre le carbure de Hägg et Mo_2C, que dans les alliages les plus pauvres en carbone et en molybdène (alliage A).

— Aux teneurs étudiées dans cette Note, le molybdène apparaît comme un agent stabilisant du carbure de Hägg. Michel ([5]) a déjà montré que ce métal stabilise la cémentite. Il semble donc que l'effet du molybdène sur

les carbures de fer soit de déplacer leurs domaines de stabilité (ou de métastabilité) vers les températures élevées.

— On peut décrire l'évolution des carbures formés par revenu dans les alliages étudiés comme une suite d'échanges du fer et du molybdène entre la matrice métallique et la phase carbure : à basse température, on observe des carbures du type carbure de fer, entre 600 et 750°C des carbures du type carbure de molybdène et au-delà de 750°C des carbures mixtes.

— Il faut noter que seules la micrographie électronique et la microdiffraction des électrons permettent d'identifier les fines particules de carbure de Hägg et de carbure de molybdène formées aux températures inférieures à 700°C, mais que la diffraction des rayons X révèle parfaitement les sphérules de carbure mixte $[x\text{Fe}, (1-x)\,\text{Mo}]_6\text{C}$ formées aux températures élevées.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) Takei, *Kinzoku-no-Kenkyu*, 9, n° 97, 1932, p. 124.
(2) Kurdjumov, *I. Iron and Steel Institute*, 2, 1960, p. 26.
(3) Aborn, *Trans. Am. Soc. for metals*, 48, 1956, p. 51.
(4) Entringer, *Thèses* Nancy, 29 juin 1963.
(5) Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 1, 1961, p. 143.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences, E.N.S.M.I.M., Nancy* et *I.R.S.I.D., Saint-Germain-en-Laye.*)

CHROMATOGRAPHIE. — *Colonnes à polarité variable utilisables en chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de M. **Paul Chovin**, transmise par M. Henri Moureu.

La combinaison judicieuse de deux colonnes chromatographiques renfermant, l'une une phase fixe polaire, l'autre une phase fixe apolaire, permet de construire des « colonnes à polarité variable ». Plusieurs types de ces colonnes sont décrits et pour chacun sont discutés les principaux résultats de la théorie. Les premières vérifications expérimentales sont commentées.

On sait la place que les phases fixes polaires ont prise en chromatographie en phase gazeuse : leur faculté de retarder les solutés polaires par rapport aux solutés apolaires de propriétés physiques voisines est largement utilisée. Mais on est rarement maître des décalages observés et lorsqu'on change de phase dans l'espoir d'éviter une interférence indésirable entre deux constituants de l'échantillon examiné, il arrive bien souvent que celui des deux constituants qui s'est déplacé interfère à nouveau avec un troisième, ce qui est tout aussi gênant.

M'appuyant sur un principe qui sera exposé ci-après, j'ai pu pallier cet inconvénient en réalisant des colonnes dites « *à polarité variable* » grâce auxquelles il est possible de contrôler sur le chromatogramme la migration du pic d'une substance polaire. Dans les cas favorables, on peut donc amener ce pic à occuper une place libre où nul empiètement sur d'autres pics n'est à redouter.

Principe. — Supposons qu'en jetant un pont entre deux colonnes de même longueur L, l'une polaire, l'autre apolaire, on oblige le soluté à parcourir une longueur l de la première et $L - l$ de la seconde. La polarité apparente de l'ensemble dépendra du rapport $\lambda = l/L$ et se situera entre la polarité de la colonne apolaire (pour $\lambda = 0$) et celle de la colonne polaire (pour $\lambda = 1$) lorsque variera la position du pont (*fig.* 1*a*).

Deux types de colonnes peuvent être réalisés sur ce principe.

Colonnes à vernier. — On ne peut jeter un pont entre n'importe quels points de deux colonnes. Force est donc de les segmenter, par exemple en n éléments égaux, et de réaliser $n + 1$ jonctions permanentes, commandées par des robinets appropriés dont n seront fermés et un seul restera ouvert. Cependant, par ce moyen, avec $2n$ éléments pour les deux colonnes, on ne peut obtenir que $n + 1$ valeurs distinctes de la polarité apparente. On peut améliorer ce premier résultat en adjoignant aux deux colonnes principales une sorte de « vernier », conçu sur le même principe et constitué par un ensemble comprenant m éléments polaires et m éléments apolaires, mais tels que les m éléments polaires ou apolaires du vernier soient strictement équivalents à un seul élément polaire ou apolaire de la colonne principale.

Deux montages peuvent être réalisés selon que les éléments du vernier sont « *rassemblés* » en un bloc faisant suite à celui des colonnes principales (*fig.* 1*b*) ou, au contraire, selon qu'on fait « *éclater* » le vernier, de manière à permettre au soluté de parcourir d'abord la totalité des éléments polaires, puis la totalité des éléments apolaires choisis (*fig.* 1*c*).

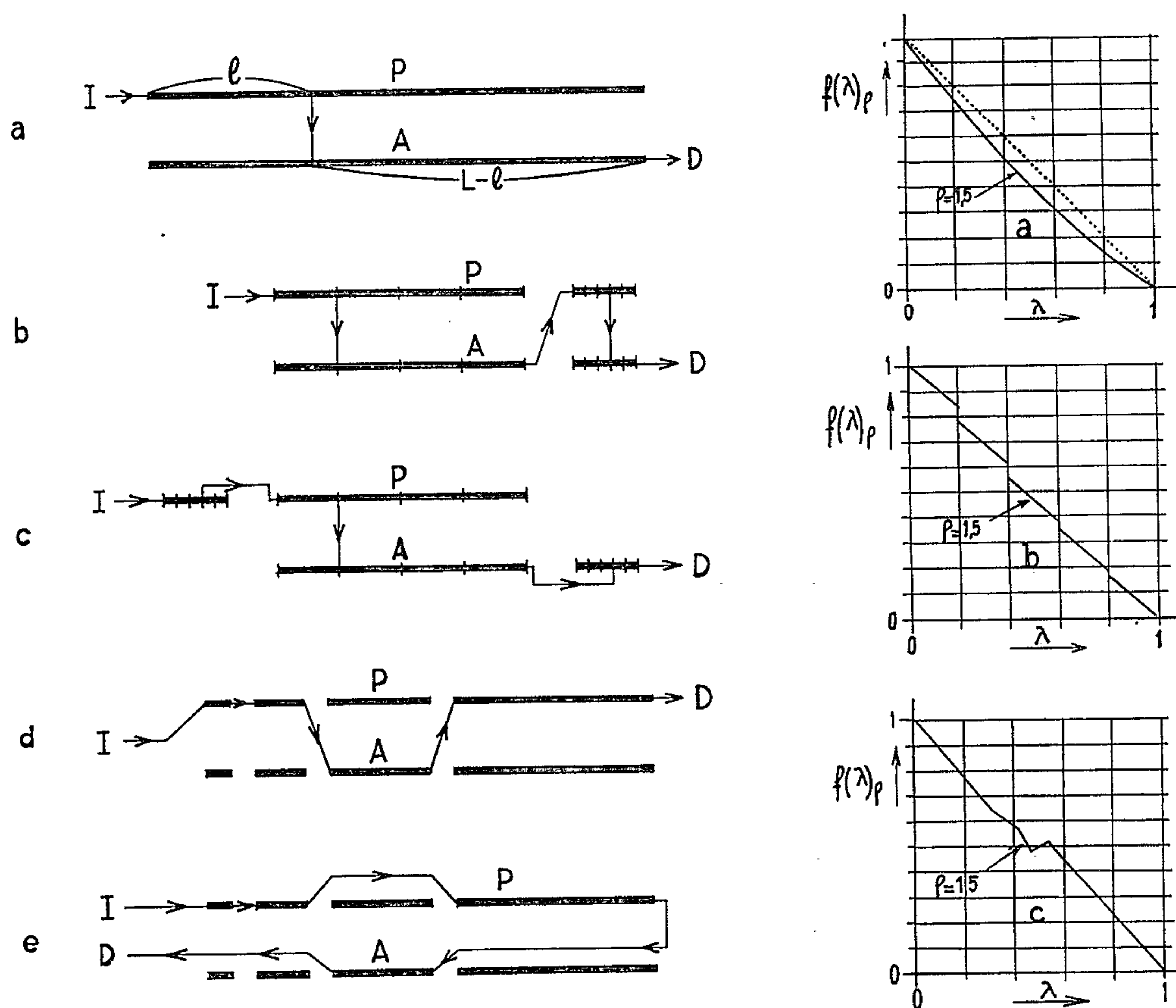


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Colonnes à polarité variable. *a*, principe; *b*, colonne à vernier rassemblé; *c*, colonne à vernier éclaté; *d*, colonne exponentielle première variante; *e*, colonne exponentielle deuxième variante.

Fig. 2. — Trois allures de la fonction $f(\lambda)$ pour $\rho = 1{,}5$. *a*, colonne à vernier éclaté et colonne exponentielle deuxième variante; *b*, colonne à vernier rassemblé; *c*, colonne exponentielle première variante.

Colonnes exponentielles. — En sommant divers termes pris une seule fois dans la suite 1, 2, 4, ..., 2^{n-1}, il est possible d'obtenir n'importe quel nombre inférieur à 2^n. On peut mettre à profit cette propriété en disposant comme précédemment de deux colonnes, l'une polaire, l'autre apolaire, mais dont les éléments, au lieu d'être égaux, ont des longueurs proportionnelles aux nombres de la suite précédente. Là encore, deux types de commutation sont possibles qui, avec $2n$ éléments au total autorisent 2^n valeurs distinctes de la polarité. Le premier (*fig.* 1*d*) consiste à prendre

les éléments polaires et apolaires dans l'ordre où on les rencontre, en sautant éventuellement d'une colonne à l'autre. Le second (*fig.* 1*e*) sélectionne d'abord tous les éléments polaires choisis, puis tous les éléments apolaires correspondant aux éléments polaires non choisis.

Théorie des colonnes à polarité variable. — L'existence d'un gradient de pression le long d'une colonne fait dépendre le temps de séjour d'un soluté dans un élément de celle-ci de la place qu'il occupe dans le montage. Il faut donc s'attendre à ce que les colonnes à vernier rassemblé et les colonnes exponentielles première variante, qui toutes deux voient se modifier l'ordre de succession des éléments polaires et apolaires lorsqu'on passe d'une valeur de λ à la suivante, délivrent des temps de rétention variant de manière irrégulière lorsqu'on fait croître λ régulièrement de 0 à 1.

La théorie, qui prévoit d'ailleurs cette singularité, consiste à calculer le temps de rétention d'un soluté dans une colonne composite caractérisée par un parcours polaire relatif λ. On doit d'abord calculer le temps que met un soluté pour aller, sur une colonne ordinaire, d'un point d'abscisse relative λ_1, à un point d'abscisse relative λ_2.

En appelant R le rapport frontal caractéristique du soluté sur la phase considérée, k le coefficient de perméabilité de la colonne, et ρ le rapport p_e/p_s des pressions d'entrée et de sortie, on peut établir la relation

$$(1) \qquad t_{\lambda_1}^{\lambda_2} = \frac{4L^2}{3Rkp_s(\rho^2-1)^2}\left\{\left[\rho^2-\lambda(\rho^2-1)\right]^{\frac{3}{2}}\right\}_{\lambda_2}^{\lambda_1}.$$

Il suffit alors d'appliquer cette relation à chacun des éléments polaires ou apolaires d'une colonne composite, dans l'ordre où on les rencontre, et de faire la somme de tous les termes obtenus. On tient compte de ce que le rapport frontal R_P du soluté dans la colonne polaire diffère de celui R_A dans la colonne apolaire. Finalement, si t_{R_A} et t_{R_P} sont les temps de rétention lorsque la colonne est, soit toute apolaire ($\lambda = 0$), soit toute polaire ($\lambda = 1$), on trouve qu'on peut, dans tous les cas, écrire

$$(2) \qquad t_R = \varphi(\rho, \lambda) = t_{R_P} - (t_{R_P} - t_{R_A})\, f(\rho, \lambda).$$

La fonction $f(\rho, \lambda)$ dépend du montage adopté. Sans entrer dans les détails qui feront l'objet d'une publication dans un autre recueil, on peut résumer comme suit les résultats de cette étude.

— Dans le cas des colonnes à vernier éclaté et des colonnes exponentielles deuxième variante, pour toute valeur donnée de ρ, la variation de la fonction $f(\lambda)_\rho$ est continue (*fig.* 2*a*). Il en est donc de même pour la fonction $t_R = \varphi(\lambda)_\rho$.

— En ce qui concerne les colonnes à vernier rassemblé, la fonction $f(\lambda)_\rho$ présente des discontinuités : elle admet deux valeurs distinctes pour chacune des n valeurs particulières de la variable λ données par $\lambda = (a+1)/(n+1)$, où a satisfait à la double inégalité $0 \leqq a \leqq n-1$

(*fig.* 2*b*). Il en résulte que la courbe $t_R = \varphi(\lambda)_\rho$ admet aussi les mêmes discontinuités.

— Enfin, pour les colonnes exponentielles première variante, la variation de la fonction $f(\lambda)_\rho$ est caractérisée par la présence de deux points singuliers symétriquement disposés de part et d'autre du point milieu de la courbe : entre ces points, la pente se modifie et peut même s'inverser, la fonction pouvant se mettre à croître pour décroître ensuite (*fig.* 2*c*). Ce comportement indésirable se retrouve naturellement dans celui de la fonction $t_R = \varphi(\lambda)_\rho$.

Vérification expérimentale. — Deux colonnes, l'une à vernier rassemblé, l'autre à vernier éclaté (L = 2,75 m) ont été construites avec les caractéristiques suivantes : $n = 4$, $m = 5$; phases de la première : squalane et β, β'-oxydipropionitrile; phases de la seconde : apiezon L et β-phénoxypropionitrile. Sur chacune de ces colonnes, en maintenant ρ constant et en faisant varier λ par fractions de 1/25, on a déterminé l'indice de rétention du benzène, grandeur moins sujette à d'éventuelles perturbations que de l'est le temps de rétention, et l'on a comparé cet indice à celui que l'on peut calculer en appliquant au benzène et à deux paraffines des formules telles que (2).

Un accord satisfaisant s'est manifesté entre les courbes expérimentales et les courbes calculées. Les discontinuités attendues ont bien été observées dans le cas de la colonne à vernier rassemblé. En revanche, des discontinuités non prévues ont été enregistrées avec la colonne à vernier éclaté. Elles sont vraisemblablement dues aux pertes de charges entre éléments de colonne dont la théorie ne tient pas compte et qui font que les *m* éléments du vernier statiquement équivalents à un élément principal, ne le sont plus dynamiquement.

L'expérimentation des colonnes exponentielles se poursuit. Mais, dès maintenant, il ressort de cette étude que les colonnes à polarité variable doivent trouver un double emploi : soit comme instrument d'utilisation courante, soit comme moyen d'investigation préliminaire grâce auquel sont calculables désormais les constantes de toute colonne que l'on se propose de construire en vue d'une séparation particulière donnée.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(*Laboratoire Municipal de Paris,* 39 *bis, rue de Dantzig, Paris.*)

POLAROGRAPHIE. — *Réduction polarographique des cations sulfonium α-carbonylés. Étude du bromure de méthylphénylphénacylsulfonium.* Note (*) de M. JEAN-MICHEL SAVEANT, transmise par M. Paul Pascal.

Le remplacement d'un radical alcoyle porté par l'atome de soufre par un radical aryle a pour effet un abaissement très sensible du potentiel de demi-vague et une faible variation du pK_A du cation sulfonium. Au-delà du pK_A apparaît une vague cinétique précédant la vague en forme de maximum.

Afin d'examiner l'influence que produit, sur la réduction polarographique des cations sulfonium α-carbonylés, le remplacement d'un radical alcoyle porté par l'atome de soufre par un radical aryle, nous avons pris comme exemple le bromure de méthyphénylphénacylsulfonium (I) en le comparant au bromure de diéthylphénacylsulfonium (II) dont nous avons effectué l'étude précédemment [1].

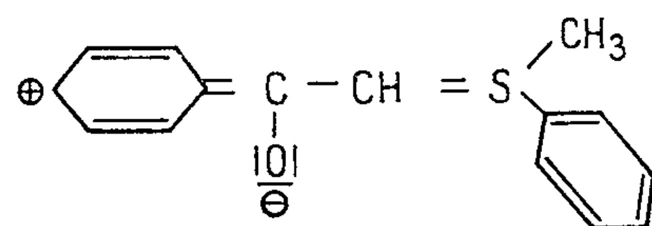
Les mesures polarographiques et spectrales [2] ont été faites dans les mêmes conditions [1]. Quelques mesures ont été reprises avec (II) afin de préciser la comparaison entre les deux sels.

Dans ses grandes lignes, le comportement polarographique du sel (I) est très semblable à celui du sel (II) : la première vague est biélectronique et correspond à la rupture de la liaison C—S. Elle est suivie de la vague de réduction de l'acétophénone formée. La variation linéaire, en milieu faiblement basique, du potentiel de demi-vague avec le pH correspond à un équilibre acidobasique qu'on observe également au cours de l'étude spectrale. Parallèlement à l'apparition de la forme basique se développe une vague en forme de maximum arrondi, accompagnée d'une diminution de la vague d'acétophénone.

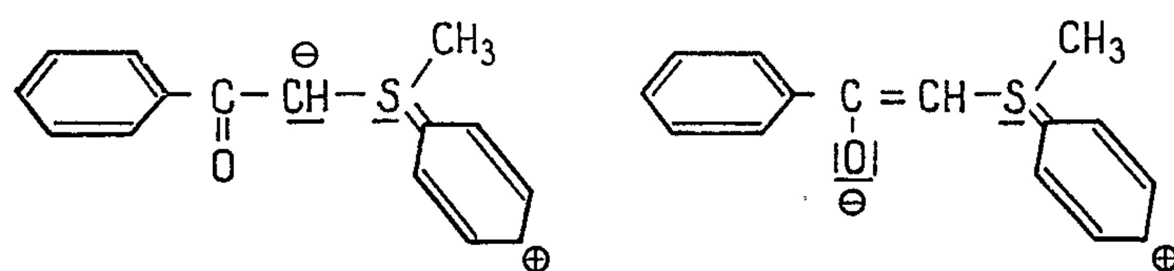
Cependant certaines différences sont à noter.

En premier lieu, le potentiel de demi-vague de (I) est nettement plus positif que celui de (II) (*fig.* 1). Si l'on admet que l'étape déterminant le potentiel de réduction est l'acquisition d'un électron par l'atome de soufre et que la facilité de ce gain d'électron est déterminé par l'énergie de la plus basse orbitale libre, on comprend que, cette énergie diminuant dans le cas de (I) par conjugaison des orbitales de l'atome de soufre (en particulier les orbitales 3*d*) avec les orbitales π du noyau benzénique, la facilité de la réduction s'en trouve accrue.

Le spectre de (I) en milieu basique (λ_{max} = 221 et 295 mμ, ε_{max} = 16 000 et 11100) indique une conjugaison plus forte pour (I) que pour (II). On peut interpréter cet accroissement de la conjugaison en écrivant, en plus des formes ylide, ylène, énolate et de la forme :



(et la forme ortho analogue) d'autres formes mésomères correspondant à la délocalisation de la charge positive sur le noyau benzénique fixé au soufre :



(et les formes ortho analogues). On peut aussi envisager une délocalisation du doublet libre de l'atome de soufre sur le noyau benzénique, dans les formes où les orbitales du soufre participent à une liaison avec l'atome de carbone central, par analogie à ce qui a lieu dans les sulfoxydes (3).

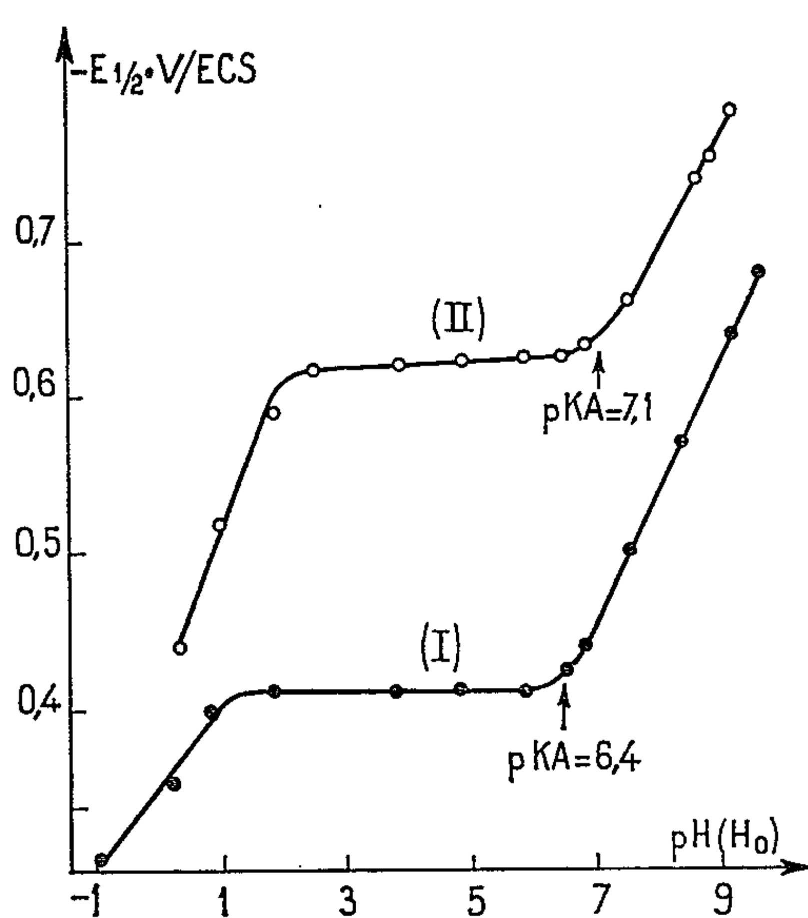


Fig. 1.

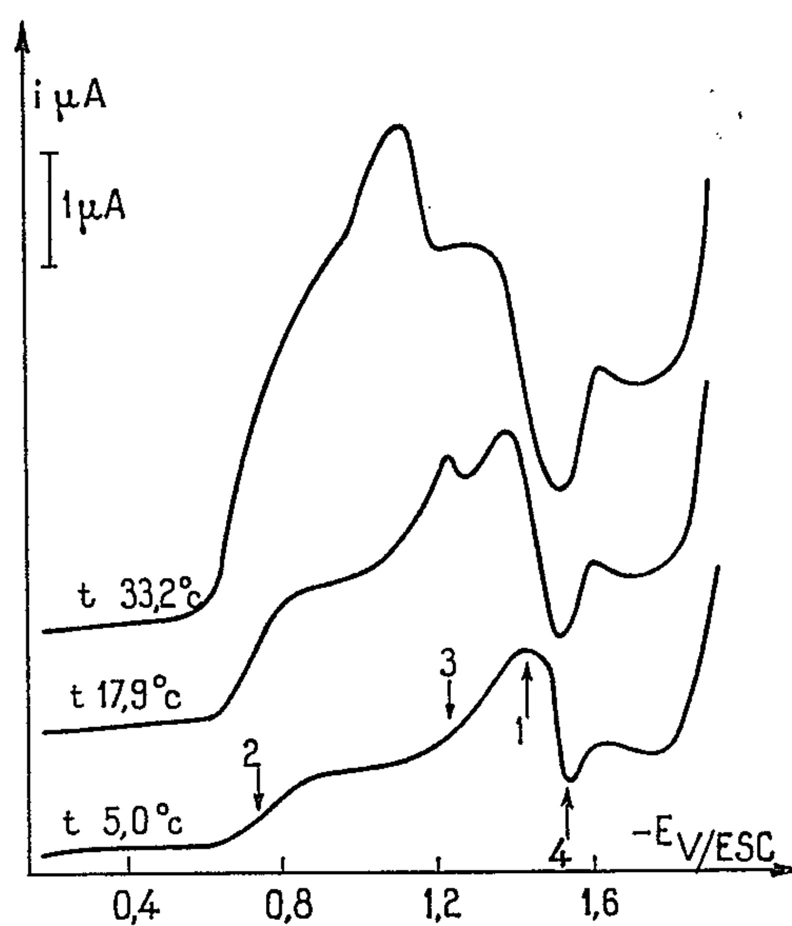


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du potentiel de demi-vague avec le pH.

Fig. 2. — Variation de la vague de $C_6H_5COCH_2—S^+\langle^{CH_3}_{C_6H_5}$, Br^- avec la température à pH 10,4 et $C = 3.10^{-4}$ M.

Le spectre en milieu acide, par contre, varie peu d'un sel à l'autre [$\lambda_{max} = 253$ mµ, $\varepsilon_{max} = 16\,400$ pour (I), et 252,5 mµ et 16 200 pour (II)], ce qui s'explique en considérant qu'entre (I) et (II) il n'y a variation que de l'effet inductif du groupe sulfonium sur le radical phénacyl, cet effet inductif étant moins prononcé dans le cas de (I) du fait de la délocalisation de la charge positive sur le noyau benzénique par l'intermédiaire des orbitales 3*d* du soufre.

Les pK_A de (I) et (II) déterminés par spectroscopie sont pratiquement identiques : 7,7 à 5°C [à 20°C on trouvait 7,5 pour (I)]. Ceci implique que les stabilisations des formes acide et basique se compensent mutuellement.

On constate par ailleurs que les pK_A qu'on peut déterminer par polarographie (*fig.* 1) ne sont pas exactement les mêmes que ceux qu'on mesure par voie spectrale. Cette différence indique une participation de l'adsorption à la réduction. Le même phénomène intervient probablement lorsqu'on passe de la réduction précédée d'un transfert protonique (variation linéaire de $E_{1/2}$ avec le pH en milieu acide) à la réduction indépendante du pH. En effet, d'une part, au cours de ce passage le courant ne présente aucun caractère cinétique, d'autre part, un raisonnement fondé sur l'effet inductif du groupe sulfonium sur le phénacyl, conduirait à prévoir des pH de passage inversés par rapport à ceux qu'on observe effectivement.

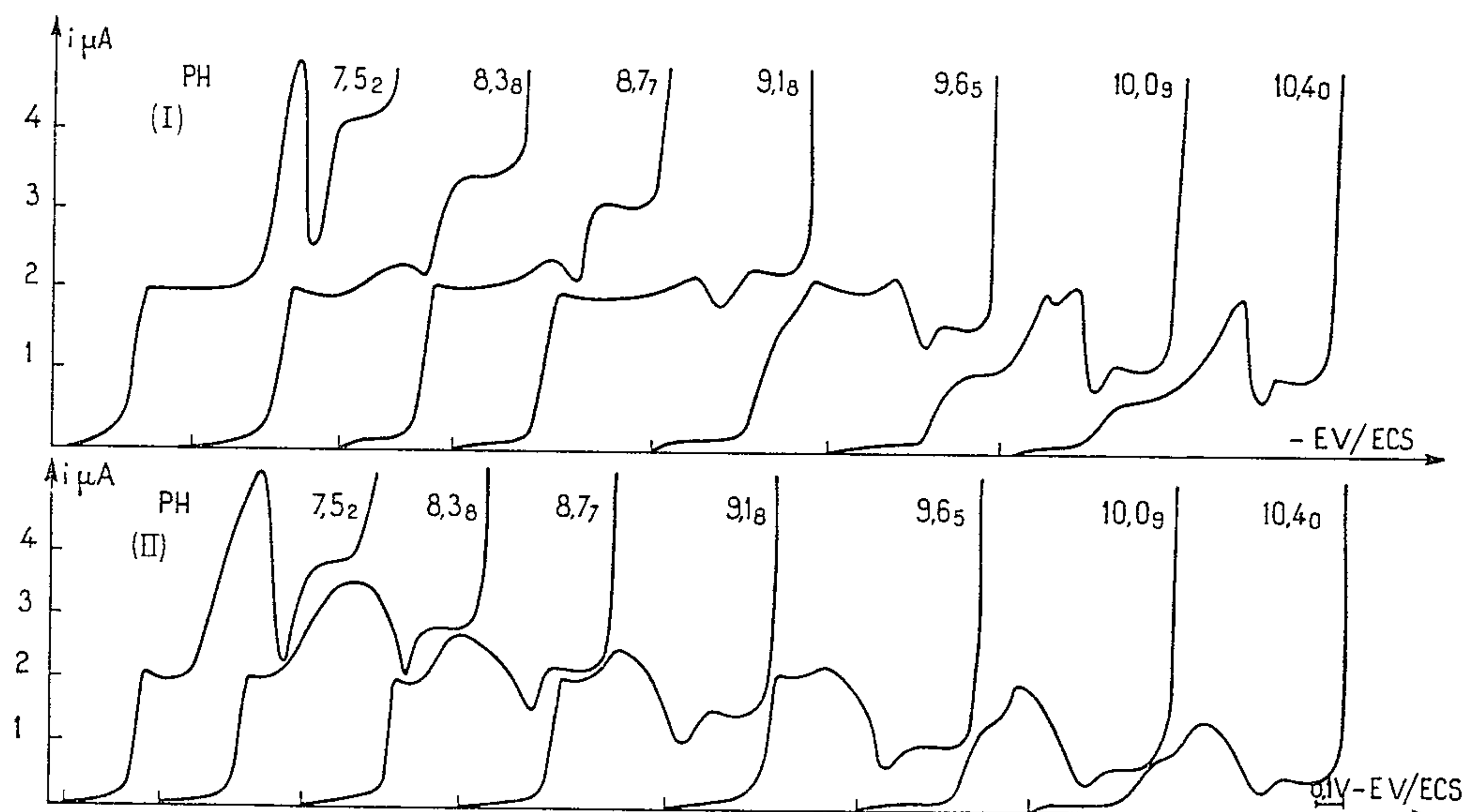


Fig. 3. — Évolution des polarogrammes avec le pH, $C = 3.10^{-4}$ M, $t = 5°C$.
Potentiel de départ de chaque polarogramme : 0,16 V pour (I), 0,32 V pour (II).

L'aspect des vagues au-delà du pK_A et son évolution avec le pH diffèrent de (I) à (II) (*fig.* 3). Le maximum est très marqué au pH 7,52 dans les deux cas et semble alors correspondre à un phénomène de convection de la solution autour de la goutte de mercure (4). Son importance diminue ensuite avec le pH, plus rapidement pour (I) que pour (II). Dans le même temps, le creux précédant la vague de l'acétophénone s'accentue et de manière plus marquée pour (II) que pour (I) [dans le cas de (II), la vague de l'acétophénone a pratiquement disparu à pH 11]. A pH 9,6 apparaît, avec le sel (I), une vague de caractère cinétique précédant une deuxième vague qui se déplace vers les potentiels négatifs lorsque le pH augmente. Ce phénomène n'apparaît, avec (II), que vers pH 10, et la séparation de la vague cinétique y est moins nette. Le caractère cinétique de la première vague est démontré par l'indépendance de son courant-limite d'avec la hauteur de la colonne de mercure et sa forte variation avec la température. L'élévation de température détermine, de plus (*fig.* 2), un rapprochement

des deux vagues, une augmentation du maximum, la chute du courant se produisant à un potentiel plus positif.

En résumé, les vagues anormales observées au-delà du pK_A semblent résulter de la superposition de quatre phénomènes : 1° Une convection autour de l'électrode à goutte (maximum); 2° une vague cinétique due à la réaction acidobasique au sein de la solution; 3° une vague cinétique de surface correspondant à la même réaction; 4° une désorption de la forme basique d'autant plus forte que le potentiel est plus négatif. Ces phénomènes (dont les manifestations sont numérotées dans le même ordre sur la figure 2) sont moins imbriqués dans le cas du sel (I) que dans le cas du sel (II).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) J. M. Saveant, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 448.

(2) Ces mesures ont été effectuées avec la collaboration technique de Mme D. Darrouzet.

(3) C. C. Price et S. Oae, *Sulfur Bonding*, New York, 1962, p. 142.

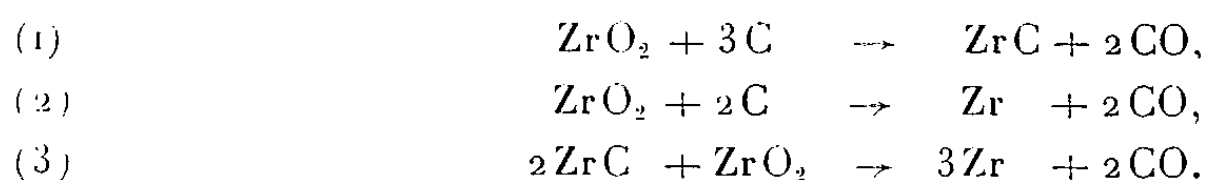
(4) Süe-Yan Tang et P. Zuman, *Coll. Czech. chem. Commun.*, 28, 1963, p. 1524-1534.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction sous vide de la zircone.*
Note (*) de MM. **Gérard Gosse**, **Louis Renucci**, **Philippe Albert** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette Note concerne la réduction de la zircone au four à bombardement électronique, par le carbone, le disiliciure de calcium et l'aluminium, en vue d'obtenir le zirconium sous forme ductile.

La réduction de la zircone par le carbone, pour obtenir le métal, avait déjà été tentée par divers auteurs [(1), (2)]. Les réactions suivantes sont à envisager :

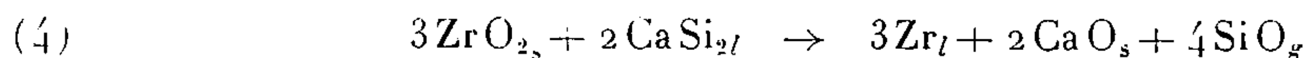


$$(1)\qquad ZrO_2 + 3C \rightarrow ZrC + 2CO,$$
$$(2)\qquad ZrO_2 + 2C \rightarrow Zr + 2CO,$$
$$(3)\qquad 2ZrC + ZrO_2 \rightarrow 3Zr + 2CO.$$

Elles ne deviennent possibles qu'à très hautes températures et sont favorisées par le vide. Si l'on opère à températures trop basses, seule se produit la première réaction et la réduction s'arrête au stade du carbure.

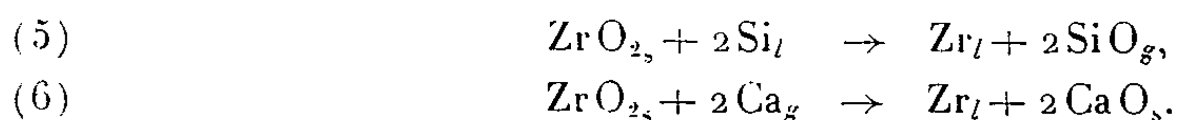
Dans nos essais au four à bombardement électronique, à des températures égales ou supérieures à 2 500°C, sous une pression de 10^{-4} mm de mercure, les réactions (2) et (3) deviennent effectives et permettent l'obtention du métal : en traitant des mélanges zircone-carbone, de teneur en carbone légèrement inférieure à la composition stœchiométrique ($ZrO_2 + 2C$), nous obtenons un zirconium, présentant une concentration très faible en carbone (100.10^{-6}), mais une proportion d'oxygène de l'ordre de 0,7 % en poids. L'oxygène résiduel peut être éliminé, au cours d'une fusion ultérieure, par suite de la distillation du monoxyde ZrO [(3), (4)] et conduire au métal ductile. L'emploi d'un excès de carbone vis-à-vis de la composition précitée conduit à un alliage biphasé, zirconium-carbure.

Dans la réduction de la zircone par le disiliciure de calcium, aux températures supérieures à 2 500°C, c'est la formation du monoxyde gazeux SiO qu'il faut considérer. La réaction globale s'écrit



$$(4)\qquad 3ZrO_{2_s} + 2CaSi_{2_l} \rightarrow 3Zr_l + 2CaO_s + 4SiO_g$$

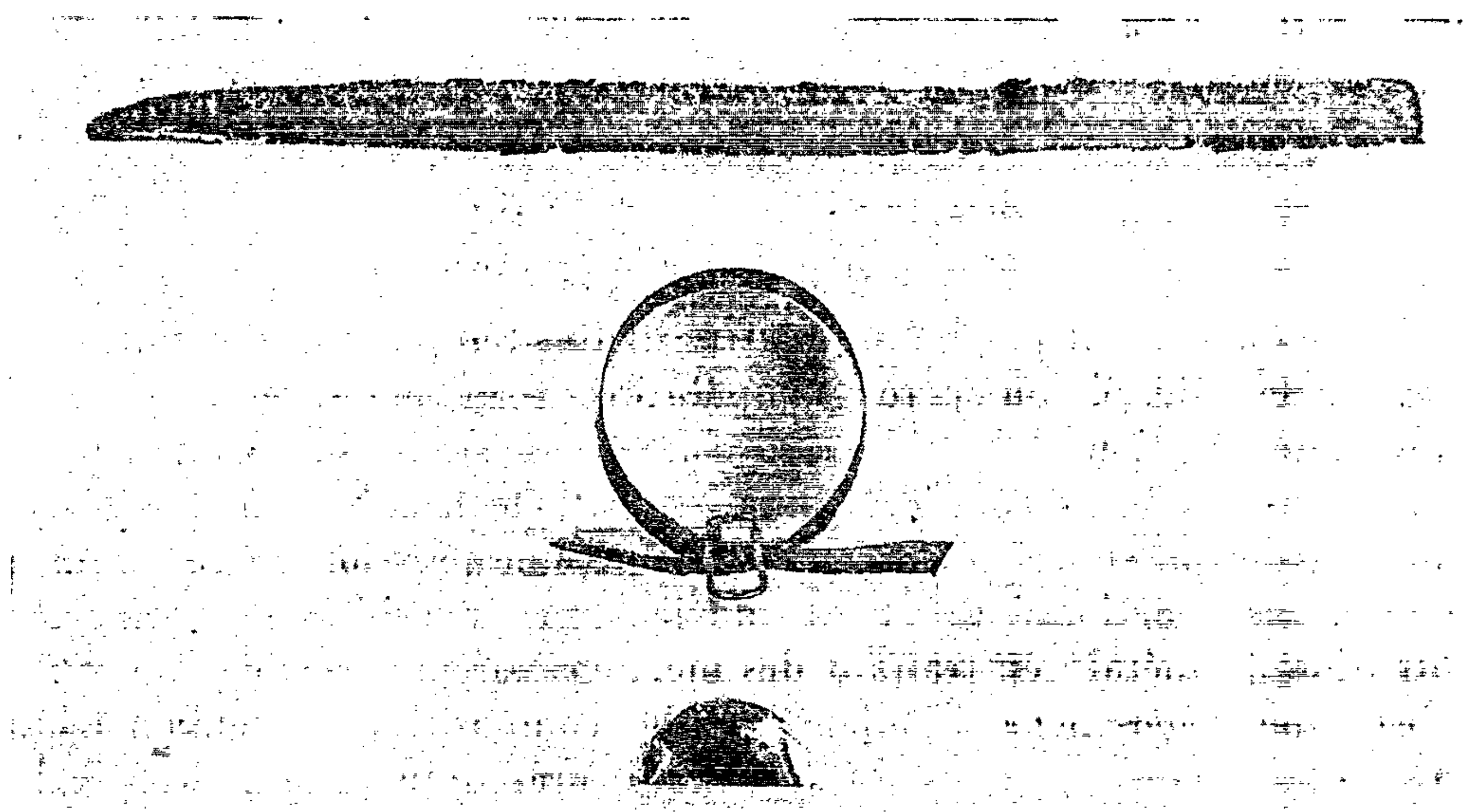
qu'on peut décomposer en deux réactions élémentaires :



$$(5)\qquad ZrO_{2_s} + 2Si_l \rightarrow Zr_l + 2SiO_g,$$
$$(6)\qquad ZrO_{2_s} + 2Ca_g \rightarrow Zr_l + 2CaO_s.$$

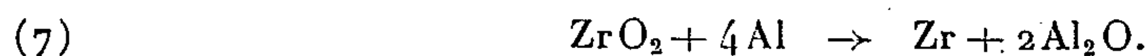
La réaction (5) ne devient possible qu'à 2 500°C, dans les conditions standard. Elle est favorisée par le vide par suite de l'élimination du monoxyde SiO. Au contraire, le pouvoir réducteur du calcium diminue lorsque la température croît et l'utilisation du vide contrecarre la réaction (6). Donc, la réaction (4) revient essentiellement à une réduction de la zircone par le silicium.

Le traitement de mélanges de composition stœchiométrique ($3ZrO_2 + 2CaSi_2$) conduit à des alliages biphasés, zirconium-zircone. Le zirconium seul n'est obtenu qu'en traitant des mélanges de composition légèrement inférieure à la composition $ZrO_2 + CaSi_2$. Les lingots, cependant, ne sont pas ductiles par suite de leurs teneurs en oxygène et en silicium trop élevées. Dans le cas de l'utilisation d'un excès de réducteur par rapport à cette composition on aboutit à des alliages biphasés zirconium-siliciure de zirconium. L'excédent de silicium ne peut être éliminé par une fusion ultérieure sous vide.



Zirconium obtenu en réduisant la zircone par l'aluminium.

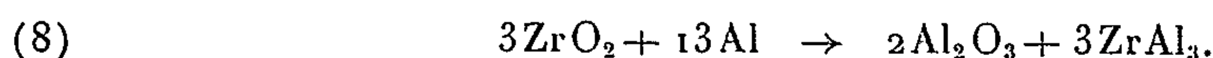
Quant à la réduction de la zircone par l'aluminium, à très hautes températures la formation de sous-oxydes d'aluminium du type Al_2O ou AlO est à envisager. Lorsqu'on forme Al_2O, la réaction s'écrit



(7) $$ZrO_2 + 4Al \rightarrow Zr + 2Al_2O.$$

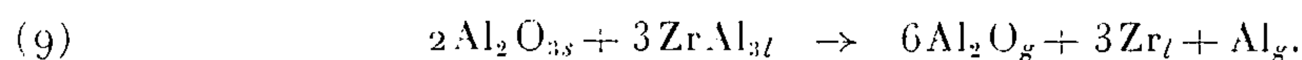
Elle devient possible dès 2100°C, dans les conditions normales [5]. Mais afin d'éviter une volatilisation prématurée sous vide du réducteur, nous effectuons l'opération en deux stades séparés :

Dans un premier stade, des mélanges de composition ($ZrO_2 + 5Al$) sont traités sous pression atmosphérique d'argon, à températures moyennes. L'expérience montre que la réaction entre la zircone et l'aluminium débute vers 900°C. A 1150°C, elle est complète en 1 h et aboutit à un mélange de phases partiellement frittées et identifiées par rayons X, comme étant l'alumine α et le composé intermétallique $ZrAl_3$. La réaction correspondante s'écrit



(8) $$3ZrO_2 + 13Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3ZrAl_3.$$

Le second stade consiste en un traitement de ces constituants à plus haute température et sous vide, au four à bombardement électronique. On obtient alors des lingots de zirconium pur, qui peuvent être laminés à froid d'un taux de réduction de 95 % (*figure*). La réaction relative à ce second stade peut s'écrire



(9) $$2\,Al_2O_{3s} + 3\,ZrAl_{3l} \rightarrow 6\,Al_2O_g + 3\,Zr_l + Al_g.$$

Cette réaction est favorisée par l'utilisation du vide qui entraîne la distillation du sous-oxyde et de l'aluminium. Les distillats recueillis sur les parois froides de la lingotière sont des mélanges d'aluminium et d'alumine α, comme en témoignent leurs diagrammes de rayons X et l'analyse chimique.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) W. J. KROLL et A. W. SCHLECHTEN, *J. Electrochem. Soc.*, 93, 1948, p. 247.
(2) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, IX, 1963, p. 293.
(3) PH. ALBERT, L. RENUCCI et P. LEHR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 2091.
(4) L. RENUCCI, PH. ALBERT et P. LEHR, *Mém. Scient. Rev. Métal.*, 60, p. 829, 1963.
(5) M. OLETTE et M. F. ANCEY-MORET, *Rev. Mét.*, 6, 1963, p. 569.

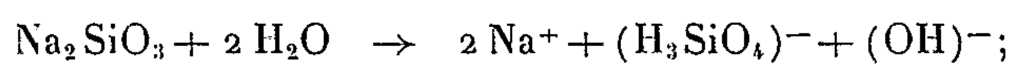
(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse hydrothermale du chrysocole* $CuSiO_3.n\text{-}H_2O$ *et de deux nouveaux germanates de cuivre.* Note (*) de M. **Pierre Tarte**, présentée par M. Georges Chaudron.

On n'a jamais réussi, ni à synthétiser un silicate de cuivre anhydre, ni à reproduire en laboratoire les silicates de cuivre naturels, qui sont tous des composés hydratés.

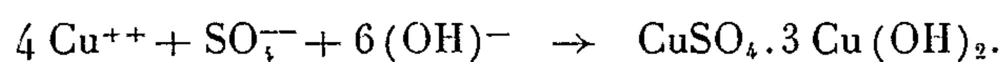
Nous décrivons dans cette Note quelques tentatives de synthèse, et l'identification des substances obtenues par spectrométrie infrarouge.

A. *Réactions de double décomposition.* — Le spectre infrarouge du précipité obtenu par mélange de solutions aqueuses de Na_2SiO_3 et $CuSO_4$ montre qu'on obtient par cette méthode un mélange de silice hydratée et de sulfate basique de cuivre $CuSO_4.3Cu(OH)_2$. Ce résultat s'explique immédiatement par : 1° l'hydrolyse très importante des solutions aqueuses de Na_2SiO_3 :



$$Na_2SiO_3 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Na^+ + (H_3SiO_4)^- + (OH)^-;$$

2° l'extrême facilité avec laquelle se forme le sulfate basique de cuivre :



$$4\,Cu^{++} + SO_4^{--} + 6\,(OH)^- \rightarrow CuSO_4.3\,Cu(OH)_2.$$

L'aisance avec laquelle la plupart des sels de cuivre donnent des composés basiques nous a fait renoncer à cette méthode de double décomposition.

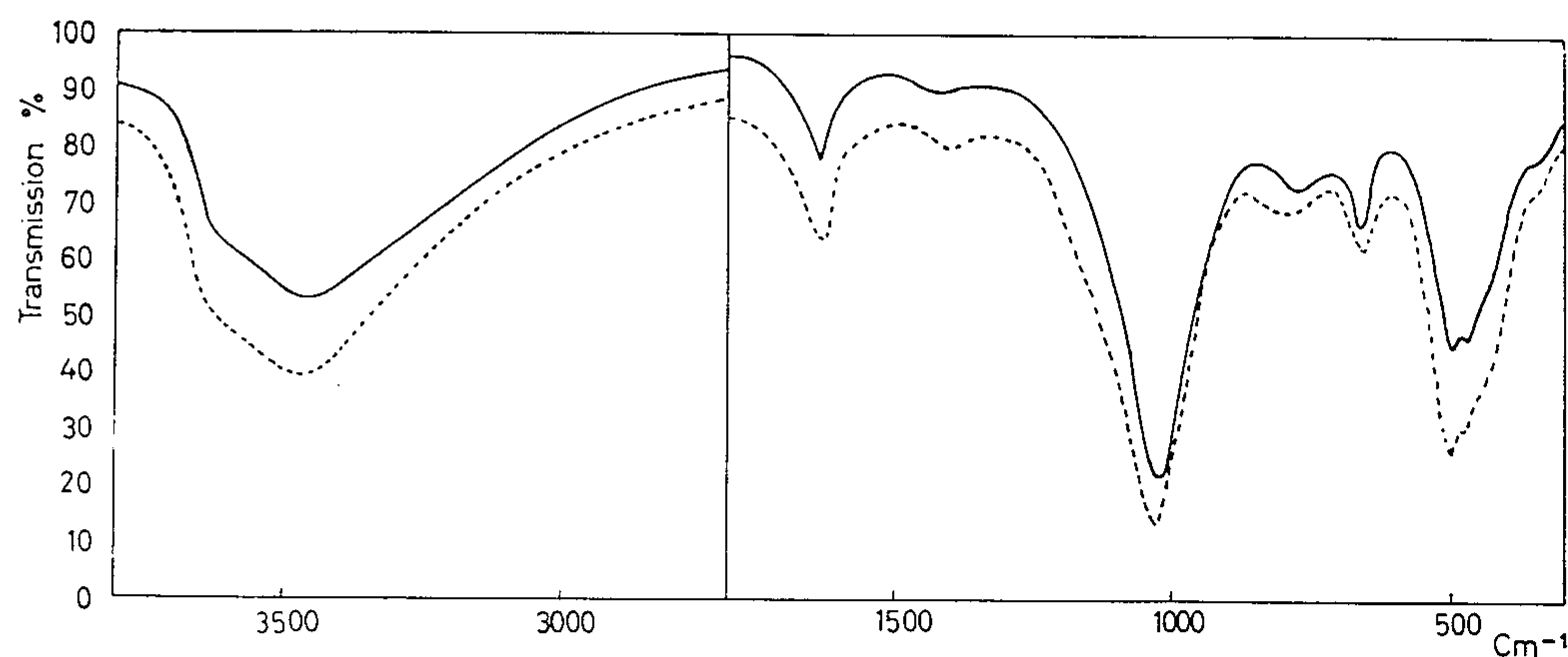
B. *Réaction d'addition entre les constituants.* — Des expériences antérieures indiquant que les silicates de cuivre naturels se décomposent à des températures modérées (200-300°) [1], même semble-t-il en présence d'eau [2], nous avons opéré à la température relativement basse de 120°.

On abandonne à cette température, en tube scellé, une suspension de silice et d'oxyde de cuivre hydratés (rapport molaire 1/1) dans de l'eau distillée additionnée d'une petite quantité d'acétate ammonique.

Pendant deux ans environ, l'aspect du mélange ne s'est pas modifié; mais après ce laps de temps, il est apparu dans la masse noire quelques taches bleues à partir desquelles la réaction s'est progressivement étendue à tout le contenu du tube : cette transformation s'est opérée en une année environ.

Le précipité bleu obtenu a l'apparence d'un gel. Il donne un spectre infrarouge caractéristique, différent du spectre des substances de départ, mais pratiquement identique à celui du chrysocole naturel (*figure*). Nous avons, d'autre part, montré que les différents silicates de cuivre naturels (chrysocole, planchéite, shattuckite, dioptase) possèdent des spectres infrarouges hautement spécifiques, permettant une identification immédiate [3]. Il ne subsiste donc aucun doute quant à la nature de la substance synthétique que nous avons obtenue.

Signalons pour terminer que, dans les mêmes conditions expérimentales de température, un mélange de CuO, GeO_2 et H_2O réagit en quelques *jours* pour donner des germanates de cuivre dont la composition dépend des proportions de CuO et GeO_2 dans le mélange initial. Jusqu'à présent, deux germanates définis ont été isolés et caractérisés par leurs spectres infrarouges; ces derniers sont différents du spectre du seul germanate de cuivre actuellement connu ($CuGeO_3$) préparé par voie sèche ([4]). La composition et les propriétés de ces nouveaux germanates de cuivre sont en cours d'investigation.



Spectre infrarouge du chrysocole naturel (trait continu) et du silicate de cuivre synthétique (trait interrompu).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) H. G. HEIDE et coll., *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 425.

([2]) J. TOUSSAINT, *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 80, 1956-1957, p. B 287.

([3]) P. TARTE, *Bol. Acad. Nac. Ciencias Cordoba*, 43, 1962, p. 55.

([4]) Y. GINETTI, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 63, 1954, p. 209.

(*Université de Liège, Institut de Chimie générale, Liège, Belgique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline des sulfures de lutécium et d'ytterbium* Lu_2S_3 *et* Yb_2S_3. Note (*) de MM. **Jean Flahaut**, **Louis Domange** et Mlle **Marie-Paule Pardo**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les sulfures L_2S_3 d'ytterbium et de lutécium cristallisent dans un réseau rhomboédrique de groupe d'espace R $\bar{3}$ *c*, avec la structure du corindon. Les atomes métalliques occupent les positions (*c*) avec $u = 0{,}35$, et les atomes de soufre les positions (*e*) avec $v = 0{,}54$.

Nous avions précédemment indiqué que le sulfure d'ytterbium Yb_2S_3 [1] et celui de lutécium Lu_2S_3 [2] possèdent le même type cristallin, que nous décrivions dans un réseau hexagonal. Les sulfures des autres terres rares, et ceux d'yttrium et de scandium possèdent des types cristallins différents [2]. Ces sulfures ont été obtenus par action d'un courant d'hydrogène sulfuré sur les oxydes, vers 1300°C. Dans le cas de l'ytterbium, et par suite du passage facile de l'état 3^+ à l'état 2^+, on obtient ainsi le composé Yb_3S_4, qu'il est donc nécessaire de resulfurer dans un deuxième temps, vers 1000°C.

En reprenant l'étude des diagrammes de diffraction de rayons X de ces composés nous avons tout d'abord constaté que toutes les raies peuvent recevoir des indices $h\,k$ et l tels que $\pm\,(h - k) + l = 3\,n$, n étant un nombre entier, et qu'en conséquence le véritable réseau doit être rhomboédrique. Les paramètres des composés ci-dessus ont pour valeurs, dans les deux représentations équivalentes hexagonale (H) et rhomboédrique (R) :

$$Yb_2S_3.\left\{\begin{array}{lll} \text{H.}: & a = 6{,}772\,\text{Å}, & c = 18{,}28\,\text{Å} \quad \left(\frac{c}{a} = 2{,}699\right); \\ \text{R.}: & a = 7{,}240\,\text{Å}, & \alpha = 55^\circ 46'. \end{array}\right.$$

$$Lu_2S_3.\left\{\begin{array}{lll} \text{H.}: & a = 6{,}730\,\text{Å}, & c = 18{,}21\,\text{Å} \quad \left(\frac{a}{c} = 2{,}706\right); \\ \text{R.}: & a = 7{,}207\,\text{Å}, & \alpha = 55^\circ 40'. \end{array}\right.$$

L'analyse des réflexions observées sur les diffractogrammes de rayons X conduit à l'un des deux groupes d'espace R $\bar{3}$ *c* ou R 3 *c*. En effet, en notation hexagonale, on a toujours pour les raies $h\,k\,l$, $l = 3\,n$ et pour les raies $h\,o\,l$, $l = 2\,n$. De plus les raies $h\,k\,l$ admettent un indice l pair, à l'exception d'un petit nombre de raies généralement faibles (113, 119, 127 parmi les vingt premières raies). L'ensemble de ces faits nous a conduits à envisager pour ces composés une structure du type corindon. Dans une telle structure, les atomes métalliques occupent les quatre positions (*c*) des tables internationales (en notation rhomboédrique) :

$$u, \quad u, \quad u; \qquad \bar{u}, \quad \bar{u}, \quad \bar{u};$$
$$u + \frac{1}{2}, \quad u + \frac{1}{2}, \quad u + \frac{1}{2}; \qquad \frac{1}{2} - u, \quad \frac{1}{2} - u, \quad \frac{1}{2} - u;$$

Les atomes métalliques occupent les six positions (*e*) :

$$v,\ \frac{1}{2}-v,\ \frac{1}{4};\qquad \frac{1}{2}-v,\ \frac{1}{4},\ v;\qquad \frac{1}{4},\ v,\ \frac{1}{2}-v;$$

$$\bar{v},\ \frac{1}{2}+v,\ \frac{3}{4};\qquad \frac{1}{2}+v,\ \frac{3}{4},\ \bar{v};\qquad \frac{3}{4},\ \bar{v},\ \frac{1}{2}+v;$$

Les calculs, effectués sur le sulfure de lutécium, conduisent à un excellent accord entre les intensités calculées et les intensités expérimentales pour les valeurs :

$$u = 0,350, \qquad v = 0,55.$$

Le premier coefficient peut être évalué avec précision, à $\pm$ 0,005 près. L'évaluation du second est plus difficile et n'est possible qu'à partir de certaines raies de faibles intensités, ou des raies non visibles. Il est donné à $\pm$ 0,01 près.

Le tableau suivant permet de comparer les intensités observées I_o et calculées I_c, à l'aide des termes $F_o = \sqrt{I_o}$ et $F_c = \sqrt{I_c}$, pour les vingt premières raies visibles du diagramme de poudre.

Lu_2S_3.

Indices rhomb.	F_o.	F_c.	Indices rhomb.	F_o.	F_c.
111	0	0	$\bar{2}11$		
001	0	0	$\bar{1}\bar{1}4$	66	65
011	63	60	133		
112	100	100	023	?	7
$\bar{1}01$	93	93	$\bar{1}22$	0	0
122	0	0	224	10	11
222	33	27	334	46	46
012	45	33	234		
$\bar{1}11$	0	0	$\bar{2}02$	36	36
002	25	21	124		
022	60	62	033	33	31
223	0	0	114		
113	0	0	$\bar{1}13$	?	10
123	87	82	$\bar{2}32$	?	9
$\bar{1}02$	0	8	344	0	0
$\bar{1}12$	27	23	$\bar{1}03$	24	26
233	24	20	134		
333	0	0	244	32	33
013	64	63	444	35	40
			$\bar{1}23$		

Les raies pour lesquelles la valeur F_o est remplacée par un point d'interrogation ont une intensité difficile à mesurer.

Le facteur $\sum |(F_o)^2 - (F_c)^2| \Big/ \sum (F_o)^2$ est inférieur à 0,09.

L'existence d'une structure du type corindon pour Yb_2S_3 et Lu_2S_3 établit la coordinence 6 pour les derniers éléments des terres rares. Rappelons

qu'avec les sulfures L_2S_3 des premiers éléments, du lanthane au dysprosium, la structure du type Th_3P_4 conduit à une coordinence égale à 8 pour le métal.

Signalons enfin que nous présentons ici le premier exemple de sulfures L_2S_3 possédant une structure du type corindon, assez répandue par contre chez les oxydes.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard et J. Loriers, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 102.

(2) J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard, M. P. Pardo et M. Patrie, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1530.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcools et amines 9-substitués du cis-bicyclo-*[5.4.0] *undécane.* Note (*) de MM. **Robert Granger, Henri Orzalesi** et **Jean-Pierre Chapat**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux cis-bicyclo-[5.4.0] undécanols-9 et les deux amino-9 cis-bicyclo-[5.4.0] undécanes ont été isolés et reliés stériquement deux à deux.

La stéréochimie des alcools et amines en série décalinique (position 2) et, à un degré moindre cependant, en série perhydrindanique (position 5), a fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2)]. Il n'en est pas de même de la série cis-bicyclo-[5.4.0] undécanique, pour laquelle les composés intéressant la position 9 du cycle hexanique n'ont jamais été signalés, tout comme d'ailleurs le carbure dont ils dérivent.

La voie d'accès de cette série est la cis-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9, dont la synthèse et la détermination de la structure ont fait l'objet d'un précédent travail (3). La présente Note a pour objet de décrire l'obtention des cis-bicyclo-[5.4.0] undécanols-9 et des amino-9 cis-bicyclo-[5.4.0] undécanes stéréoisomères.

La stéréochimie n'étant pas précisée, les deux séries seront distinguées par les indices *a* et *b*.

1. Alcool et amine de configuration *a*. — 1° *Acide cis-bicyclo-*[5.4.0] *undécane carboxylique-*9 *a* (V*a*). — La cyanhydrine (II) de la cis-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (I) donne, par déshydratation, un mélange de nitriles (Δ-8 et Δ-9) éthyléniques (III) (Rdt 80 %).

Ce mélange, soumis à l'action de la potasse alcoolique, conduit à partir de l'un des nitriles éthyléniques, à l'acide cis-bicyclo-[5.4.0] undécène carboxylique-9 (IV) (Rdt 70 %) caractérisé par son amide (VII) F 131-132° (λ_m = 2 140 Å, ε = 3 060). Le deuxième nitrile éthylénique ne subit, par contre, qu'une hydrolyse partielle en cis-bicyclo-[5.4.0] undécène carbonamide-9 (VI) F 118° (λ_m = 2 175 Å, ε = 10 490) (Rdt 15-20 %).

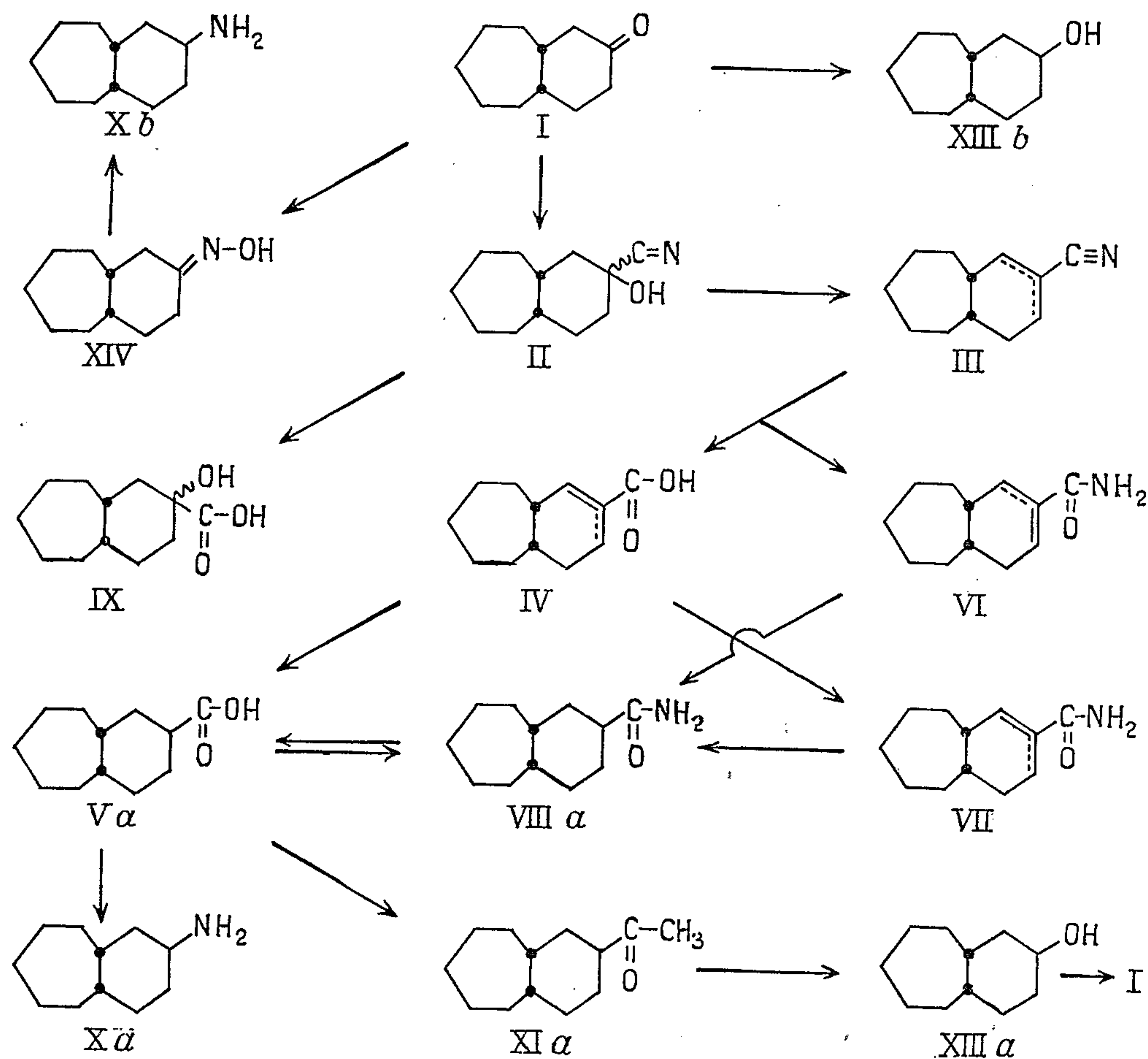
Par hydrogénation à l'aide du platine en milieu acétique, de l'acide cis-bicyclo-[5.4.0] undécène carboxylique-9 (IV), on obtient l'un des acides stéréoisomères cis-bicyclo-[5.4.0] undécane carboxylique-9 (V*a*) de configuration *a* (Rdt 93 %).

L'action, sur cet acide, du chlorure de thionyle et de l'ammoniaque à froid, conduit à la cis-bicyclo-[5.4.0] undécane carbonamide (VIII *a*) F 184° de même configuration *a*. D'ailleurs, la désamination nitreuse de cette amide, régénère le même acide (V*a*).

Cette amide (VIII*a*) F 184°, résulte également de l'hydrogénation en présence de platine en milieu acétique, de chacune des deux amides éthyléniques isomères [(VI) et (VII)].

Les tentatives d'épimérisation de l'acide par le chlorure de thionyle ou de son ester méthylique par le méthoxyde de sodium, demeurent sans résultat.

Enfin, nous avons constaté que, par hydrolyse chlorhydrique de la cyanhydrine (II), n'apparaît qu'un seul acide cis-bicyclo-[5.4.0] undécanol-9 carboxylique-9 (IX) F 108° (Rdt 90 %), comme cela a été observé dans des cas analogues [(4), (5)].



2° *Amino*-9 *cis-bicyclo*-[5.4.0] *undécane a* (X *a*). — La dégradation de Schmidt, appliquée à l'acide (V *a*) précédent, produit l'amine *a* (X *a*) (benzamide F 152°) (Rdt 80 %).

3° *Cis-bicyclo*-[5.4.0] *undécanol*-9 *a* (XIII *a*). — L'action du méthyllithium sur l'acide (V *a*) aboutit à la formation d'un mélange d'éthylone-9 cis-bicyclo-[5.4.0] undécane (XI *a*) et d'éthylol-9 cis-bicyclo-[5.4.0] undécane, d'où résulte uniquement, à la suite d'oxydation chromique, la cétone *a* (XI *a*) (dinitrophénylhydrazone F 108°) (Rdt 75 %).

Par réaction de Baeyer-Villiger (Rdt 75 %) et hydrolyse de l'acétate ainsi formé (Rdt 85 %), on obtient le cis-bicyclo-[5.4.0] undécanol-9 *a* (XIII *a*) (phényluréthanne F 146°) (Rdt 84 %).

L'oxydation chromique de cet alcool régénère la cis-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (I).

2. ALCOOL ET AMINE DE CONFIGURATION *b*. — 1° *Amino-9 cis-bicyclo-*[5.4.0] *undécane b* (X *b*). — L'oxime (XIV) de la cis-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (I), hydrogénée tant par voie catalytique à l'aide du platine en milieu acétique, que par l'alcool et le sodium, donne l'amino-9 cis-bicyclo-[5.4.0] undécane *b* (X *b*) (benzamide F 169°).

2° *Cis-bicyclo-*[5.4.0] *undécanol-9 b* (XIII *b*). — L'hydrogénation de la cétone (I) par voie catalytique (platine-acide acétique), par l'alcool-sodium ou par l'hydrure double d'aluminium et de lithium, conduit au cis-bicyclo-[5.4.0] undécanol-9 *b* (XIII *b*) F 63° (phényluréthanne F 110°).

En conclusion, les deux amines et les deux alcools stéréoisomères ont été isolés; chaque amine a été reliée stériquement à l'alcool correspondant. Toutefois, la configuration de chaque groupe amine-alcool n'a pu être encore élucidée.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) W. HÜCKEL et G. STELZER, *Ber.*, 88, 1955, p. 984.
(2) W. G. DAUBEN et E. HOERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1504.
(3) R. GRANGER, H. ORZALESI et J.-P. CHAPAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 190.
(4) Mlle B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 160.
(5) R. GRANGER, P. F. G. NAU et Mme J. NAU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3467.

(*Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

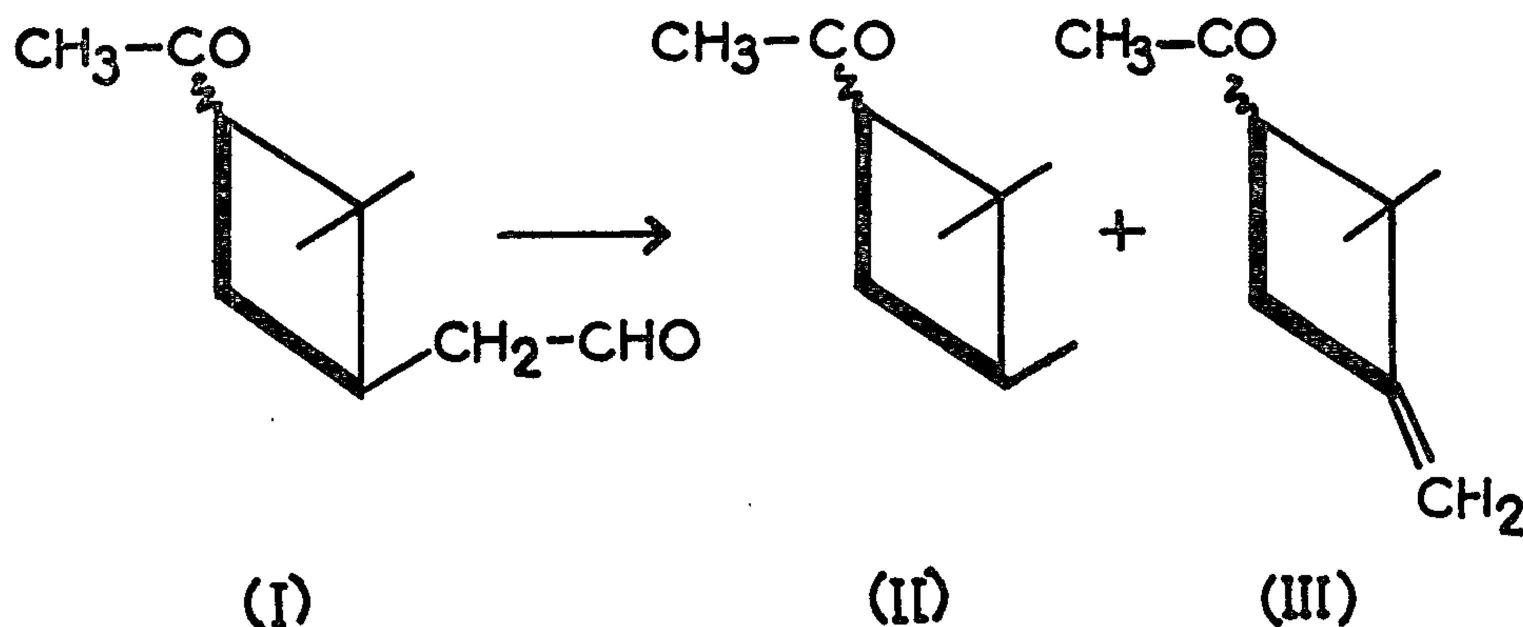
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la pinonone obtenue dans la décarbonylation de l'aldéhyde pinonique.* Note (*) de Mlle **Colette Faget**, MM. **Jean-Marie Conia** et **Émil H. Eschinazi**, présentée par M. Marcel Delépine.

La pinonone (acétyl-1 triméthyl-2.2.3 cyclobutane) (II) obtenue par décarbonylation de l'aldéhyde pinonique (I) par le palladium à 200° est, en fait un mélange de (II) (*cis* + *trans*) et de la cétone insaturée : la pinonénone (acétyl-1 diméthyl-2.2 méthylène-3 cyclobutane) (III). Celle-ci est ozonisée en cyclobutanone correspondante (IV). Tous ces composés sont optiquement actifs.

Il a été récemment signalé que la pinonone (acétyl-1 triméthyl-2.2.3 cyclobutane) (II), est aisément accessible par décarbonylation de l'aldéhyde pinonique (I) au moyen du palladium à environ 200° ([1]). Cette cétone (II) est un composé de départ intéressant, par exemple, pour la synthèse des irones ([1]), ou pour l'obtention de la triméthyl-2.2.3 cyclobutanone optiquement active ([2]), dont la stéréochimie, et celle des cyclobutanones dérivées, ont été étudiées ([3]).

Des anomalies ayant été constatées dans les propriétés de la pinonone (II) ainsi préparée, on a réétudié la décarbonylation de l'aldéhyde (I) et les produits obtenus ont été examinés en chromatographie de vapeur [pour une étude détaillée de la dégradation thermique de l'aldéhyde pinonique, avec ou sans palladium, *voir* ([4])].

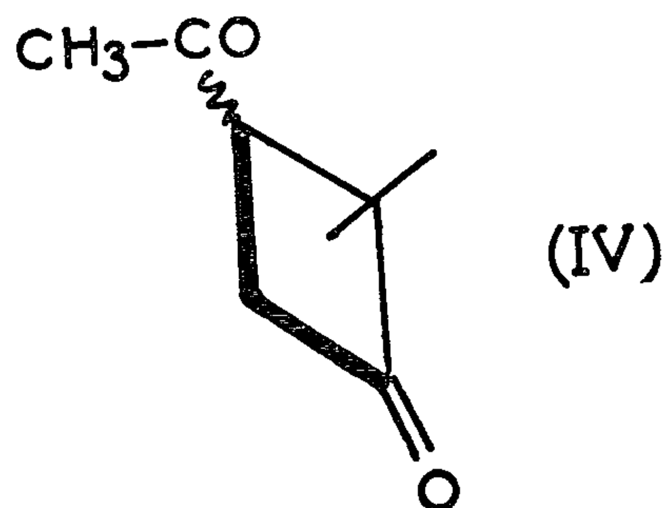
Partant d'un aldéhyde pinonique (I) $É_{0,2}$ 81°; n_D^{22} 1,4620; $[\alpha]_D^{23}$ — 16° dans CH_3OH, préparé par ozonisation d'α-pinène $[\alpha]_D^{23}$ — 35°, selon ([5]), il a été constaté que la décarbonylation au moyen du palladium, à 200-220° à la pression ordinaire, conduit en fait, à côté d'autres cétones en quantité beaucoup plus faible (10 %), à un produit $É_{13}$ 61°; $[\alpha]_D^{25}$ — 17° qui est un mélange de *pinonone* (II) et de la cétone insaturée, la *pinonénone* (acétyl-1 diméthyl-2.2 méthylène-3 cyclobutane) (III), dans les proportions approximatives de 60 et 40 % respectivement. Pinonone et pinonénone sont inséparables par distillation, mais le mélange a pu être résolu par chromatographie de vapeur, sur colonne de silicone SE-30 de 5 m, à 175°, avec H_2 comme gaz porteur (la pinonénone est éluée la première).



La *pinonone* ([6]) (II) a les constantes ci-après : $É_{11}$ 58°; n_D^{23} 1,4362; λ_{max} 289 mμ (ε 36) (cyclohexane); ν (C=O) (film) 1715 cm^{-1}. En dichroïsme circulaire ([7]), elle accuse un effet Cotton négatif : dans le cyclohexane, à 295 mμ, [θ] = — 2,72.10^3. Elle est constituée d'un mélange en proportions peu différentes des isomères *cis* et *trans*, qu'on n'a pu séparer par chromatographie de vapeur mais que le spectre RMN ([8]) met en évidence : C $(CH_3)_2$ à τ 9,21 (s) et τ 8,77 (s); CO—CH_3 à τ 8,07 et τ 8,04 (pic méthyle perturbé); le méthyle de CH—CH_3 donne *deux* doublets correspondant aux deux isomères *cis* et *trans* à τ 9,04 (J = 8 c/s) et à τ 8,97 (J = 11,5 c/s). Mais seule une *DNP* de point de fusion net F 202-203°, déjà décrite ([1]) a pu être obtenue.

La *pinonénone* (III) a les constantes suivantes : $É_{11}$ 58°; n_D^{23} 1,4510; λ_{max} 202 mμ (ε 3 000) et 286 mμ (ε 47) (cyclohexane); ν (C=O) (film) 1704 cm^{-1}; ν (C=C) 1673 cm^{-1}; δ (=C—H) 870 cm^{-1}; R. M. N. : $C(CH_3)_2$ à τ 8,98 (s) et τ 8,66 (s); CO—CH_3 à τ 7,97 (s); C=CH_2 à τ 5,26 (m); elle est optiquement active et accuse aussi un effet Cotton négatif : dans le cyclohexane, à 294 mμ, [θ] = — 2,33.10^3. *DNP*, F 182-183°.

Par la méthode d'oxydation directe par l'ozone en présence de pyridine selon ([9]), la pinonénone (III) donne l'*acétyl*-3 *diméthyl*-2.2 *cyclobutanone* (IV) (Rdt 75 %) [ou par ozonisation du mélange obtenu par décarbonylation de l'aldéhyde pinonique, la pinonone étant alors aisément récupérée et séparée de la dione (IV)]. Cette dernière a : $É_{12}$ 91°; n_D^{23} 1,4500; λ_{max} 289 mμ (ε 60) (cyclohexane); ν (C=O) (film) 1780 et 1705 cm^{-1}. R. M. N. : C $(CH_3)_2$ à τ 8,97 (s) et τ 8,65 (s); CO—CH_3 à τ 7,84 (s). Le dichroïsme circulaire de la dione montre aussi un effet Cotton négatif (faible) : dans le cyclohexane, à 290 mμ, [θ] = — 0,48.10^3. *Mono-DNP*, F 190-191°; ν (C=O) 1780 cm^{-1}. *Bis-DNP*, F 228°.



(IV)

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) H. E. ESCHINAZI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2905 et U. S. n° 3.019.263 (2 avril 1962); *Chem. Abstr.*, 57, 1962, p. 696.

([2]) J. M. CONIA et J. GORE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 735.

([3]) J. M. CONIA et J. GORE, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1379.

([4]) J. M. CONIA et C. FAGET, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

([5]) H. E. ESCHINAZI, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3075.

(6) Les analyses de tous les composés décrits dans cette Note ont donné des valeurs satisfaisantes. Les constantes se rapportent à des produits chromatographiquement purs.

(7) Les dichroïsmes circulaires ont été mesurés avec un dichrographe Jouan-Roussel par Mlle H. Hermann, Institut de Chimie de Strasbourg. Ils sont décrits en termes d'ellipticités moléculaires : $[\theta] = 3\,300\ \Delta\varepsilon$ selon (10).

(8) Les spectres de R. M. N. ont été pris avec un Varian A-60, dans CCl_4, avec $SiMe_4$ comme référence interne; les pics sont donnés en unités τ; (s) (singulet), (m) (multiplet) (F. Hemmert, Strasbourg).

(9) J. M. Conia et P. Leriverend, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1078.

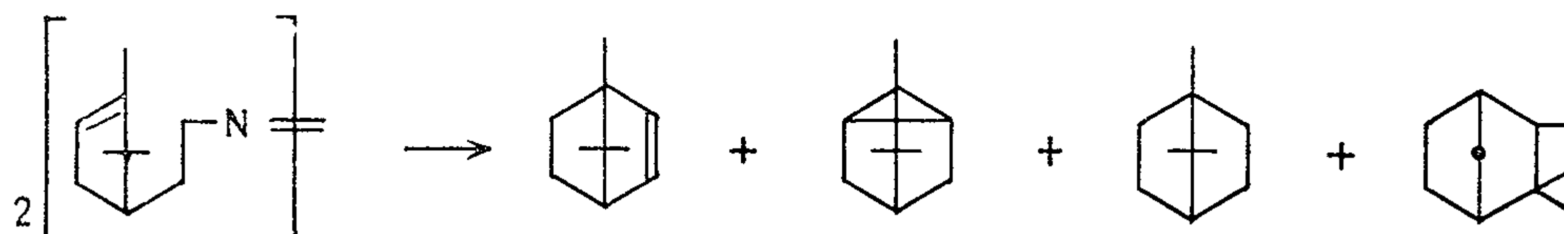
(10) C. Djerassi et E. Bunneberg, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 299.

(Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Caen et *The Givaudan Corporation, Delawanna, N. J., U. S. A.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation radicalaire de l'aldéhyde α-campholénique.*
Note (*) de M. **Raymond Dulou**, Mme **Yvonne Chrétien-Bessière** et M. **Henri Desalbres**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'aldéhyde α-campholénique, traité par le peroxyde d'acétyle, donne un mélange contenant 90 à 95 % de camphre (III) et 5 à 10 % de dihydrocamphénone (IV).

Les réactions radicalaires cyclisantes sont peu nombreuses. Par décomposition radicalaire de composés azomonocycliques, il se forme des hydrocarbures bicycliques ([1]) :



Une étude systématique a été faite par M. Julia et coll. [([2]), ([3]), ([4])] sur la cyclisation radicalaire des esters α-cyanés éthyléniques.

Kharasch ([5]) a additionné des aldéhydes sur des oléfines en présence de radicaux libres fournis par la décomposition de peroxydes organiques. Ces réactions homolytiques conduisent à des cétones, mais on ne connaît pas de réactions cyclisantes de ce type.

Nous avons donc traité un aldéhyde δ-ε-éthylénique alicyclique, l'aldéhyde α-campholénique (I) avec du peroxyde d'acétyle. Le produit obtenu est un mélange de 90 à 95 % de camphre (III) et de 5 à 10 % de dihydrocamphénone (IV). Ces deux cétones résultent de condensations radicalaires intramoléculaires, le radical $>\dot{C}O$ réagissant sur l'un ou l'autre des deux atomes de carbone de la double liaison.

Étude du mélange réactionnel. — Nous traitons pendant 48 h une solution de 40 g d'aldéhyde α-campholénique [provenant de l'isomérisation de l'oxyde d'α-pinène ([6])] dans 500 ml d'hexane à ébullition, par 20 g d'une solution de peroxyde d'acétyle à 20 % dans le phtalate de méthyle. On distille 32 g du mélange (A) qui contient :

1° *Aldéhyde campholénique* (I). — Le spectre infrarouge du mélange (A) présente :

— deux pics dans la région correspondant aux carbonyles : 1725 et 1740 cm^{-1};

— deux pics dans la région correspondant aux liaisons carbone-hydrogène : 2 740 (C—H du groupe aldéhyde) et 3 030 cm^{-1} $\left(—CH{=}C\langle\right)$.

Les pics à 1725, 2 740 et 3 030 cm^{-1} s'expliquent par la présence d'aldéhyde α-campholénique non transformé.

Le chromatogramme (D. E. G., appareil F et M) du mélange (A) ne présente que deux pics : l'aldéhyde α-campholénique a le même temps de rétention que le produit élué en premier. Il représente environ 40 à 50 % du mélange (A). Le taux de la transformation dans les conditions réalisées est donc de 30 à 40 %.

2° *Camphre* (III). — Le pic à 1740 cm^{-1} correspond à la vibration d'un carbonyle de cyclopentanone.

En chromatographie en phase vapeur (D. E. G.) le camphre a le même temps de rétention que le produit élué en second dans le mélange (A).

En éliminant du mélange réactionnel l'aldéhyde α-campholénique, par oxydation sulfochromique ([7]) et séparation de la fraction acide, on obtient une fraction neutre qui cristallise [mélange (B)]. Après recristallisation dans le méthanol aqueux, le point de fusion est de 110° environ. On chromatographie alors sur une colonne d'alumine. Les premières fractions les plus importantes sont réunies et sublimées, F 170-173°.

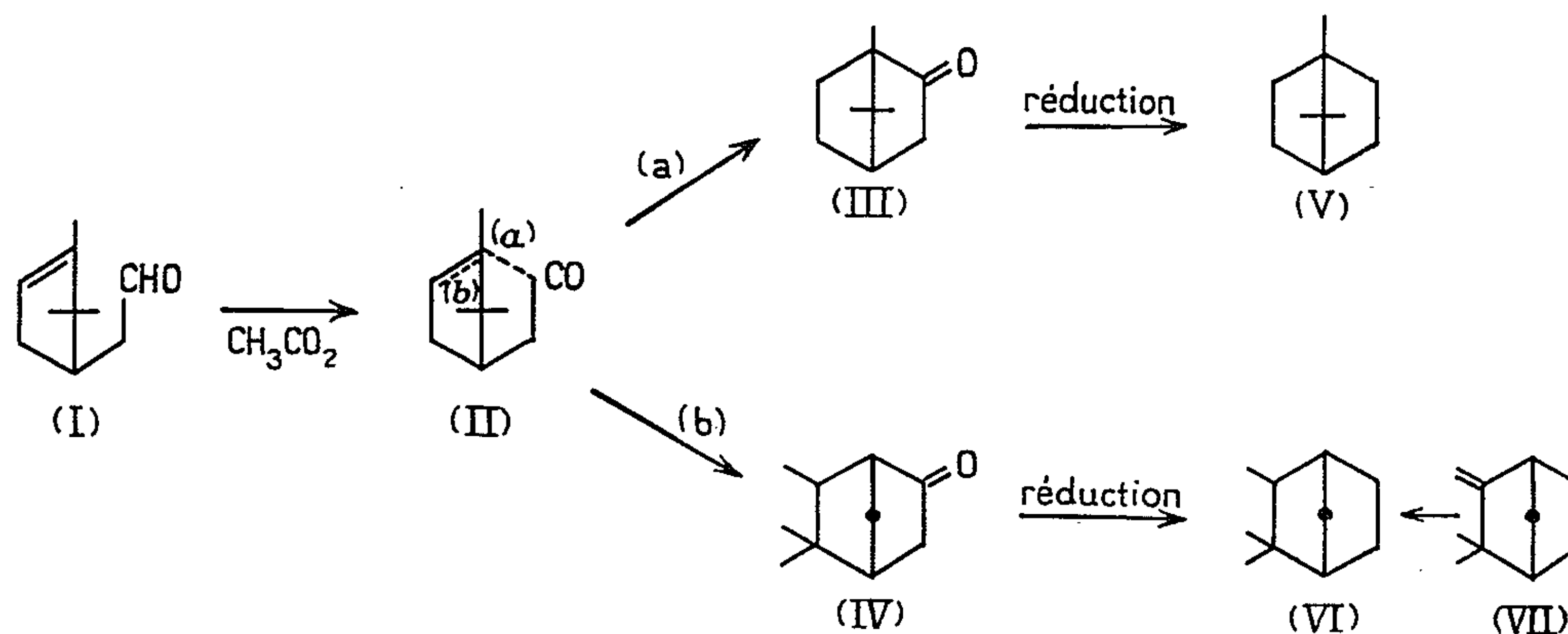
Mélange avec le camphre naturel, F 169-172°.

Semicarbazone, F 228-230°. Mélange de la semicarbazone avec celle du camphre, F 227-230°.

Analyse de la semicarbazone, $C_{11}H_{19}ON_3$, calculé %, C 63,11; H 9,15; N 20,08; trouvé %, C 63,31; H 9,08; N 19,98.

Cependant la réduction selon Wolff-Kishner de la semicarbazone du mélange (B) donne deux hydrocarbures (deux pics en chromatographie gazeuse, colonne de silicone). Le premier, qui représente 90 à 95 % du mélange (évaluation de l'aire du pic), est élué en même temps que le camphane (V) obtenu par réduction de la semicarbazone du camphre.

Le camphre représente donc 90 à 95 % des produits transformés. La présence du camphre correspond à l'attaque du radical (II) sur la double liaison cyclopenténique, du côté du carbone le plus substitué (schéma *a*).



3° *Dihydrocamphénone* (IV). — Une deuxième possibilité (schéma *b*) est l'attaque du même radical (II) sur la double liaison du côté du carbone le moins substitué. On aurait alors la dihydrocamphénone (IV) que nous avons identifiée d'une façon indirecte.

Dans le mélange des deux hydrocarbures provenant de la réduction selon Wolff-Kishner du mélange (B) le carbure élué en second a le même temps de rétention que l'isocamphane (VI) préparé par hydrogénation du camphène (VII) en présence de platine d'Adams.

Nous avons de plus préparé la dihydrocamphénone selon une méthode décrite dans la littérature [(8), (9), (10)]. Nous avons confirmé que cette cétone n'est pas séparée du camphre dans les chromatographies en phase vapeur sur colonne de D. E. G. ou d'Hyprose.

Conclusion. — Nous avons donc effectué une réaction homolytique cyclisante avec l'aldéhyde α-campholénique. Elle représente une nouvelle synthèse du camphre (partiellement racémisé, $[\alpha]_{578}$ + 42°) à partir de l'α-pinène, $[\alpha]_{578}$ — 45°. Cette réaction, généralisée, pourrait servir à la synthèse de cétones cycliques et bicycliques.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) J. A. Berson, C. J. Olsen et J. S. Walia, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3337.

(2) M. Julia, J. M. Surzur et L. Katz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1030.

(3) L. Katz, *Thèse*, Paris, 1962.

(4) M. Julia et F. Le Goffic, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 714.

(5) M. S. Kharasch, W. H. Urry et B. M. Kuderna, *J. org. Chem.*, 14, 1949, p. 248.

(6) A. J. Durbetaki, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1666.

(7) H. C. Brown et C. P. Garg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2952.

(8) Nametkin et Zabrodina, *Ann. Chem.*, 441, 1925, p. 125.

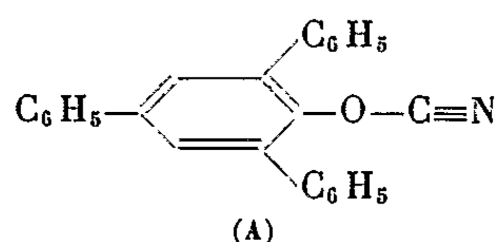
(9) Nametkin et Zabrodina, *Ann. Chem.*, 441, 1925, p. 181.

(10) Nametkin et Zabrodina, *Chem. Ber.*, 69, 1936, p. 1789; *J. gen. Ch. U. S. S. R.*, 6, 1936, p. 1666.

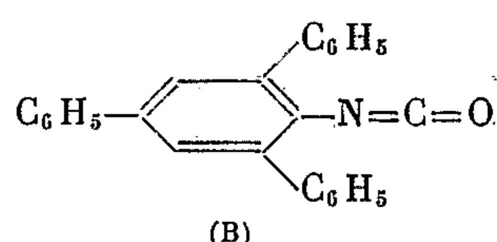
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyanate et isocyanate de triphényl-2.4.6 phényle.* Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation du cyanate vrai et de l'isocyanate de triphényl-2.4.6 phényle et comparaison de leurs propriétés chimiques.
Étude spectrophotométrique dans l'infrarouge de ces deux isomères.

Dans une Note précédente nous avons exposé, entre autres, le mode de préparation et quelques propriétés de l'ester cyanique du diphényl-2.6 phénol (1). Poursuivant cette étude, nous avons examiné le comportement vis-à-vis des halogénures de cyanogène du dérivé sodé d'un phénol plus encombré, le triphényl-2.4.6 phénol. Ayant obtenu l'ester cyanique cherché ou cyanate vrai de triphényl-2.4.6 phényle (A), nous avons comparé quelques-unes de ses propriétés chimiques et son spectre d'absorption dans l'infrarouge à ceux de l'isocyanate isomère (B) qui se forme par action de l'oxychlorure de carbone sur la triphényl-2.4.6 aniline.



(A)



(B)

Cyanate de triphényl-2.4.6 phényle : le triphénylphénol de départ est préparé en trois temps : nitration du triphényl-1.3.5 benzène au moyen d'acide nitrique fumant, réduction en amine du dérivé mononitré par le chlorure stanneux, passage de l'amine au phénol par décomposition du sel de diazonium et recristallisation du phénol dans l'acide acétique glacial F 149-150°C (2).

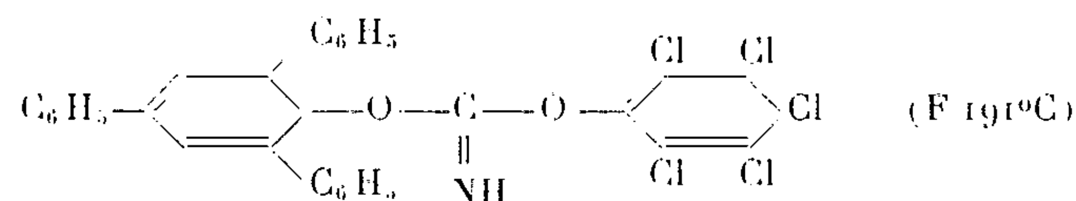
On introduit 0,1 mol-g de ce phénol dans 200 ml d'ammoniac liquide et l'on y ajoute sous forte agitation 0,1 atome-g de sodium, une coloration verte, intense, se développe rapidement; on continue à agiter pendant 1 h, puis on élimine lentement la totalité de l'ammoniac par chauffage. Le dérivé sodé incolore est mis en suspension dans l'éther anhydre et additionné petit à petit en agitant énergiquement et sous atmosphère d'azote, d'un peu plus de 0,1 mol-g de bromure de cyanogène en solution dans 50 ml d'éther. On agite pendant 2 h à température ordinaire, puis le précipité de bromure de sodium est filtré et la solution éthérée est évaporée à sec. Le produit obtenu, recristallisé dans l'éther de pétrole (É 45-70°), se présente sous la forme de microcristaux incolores fondant à 110°C. Il est très soluble dans les solvants aromatiques, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme.

Analyse pour le cyanate de triphényl-2.4.6 phényle (A) : $C_{25}H_{17}NO$, calculé %, C 86,41 ; H 4,94 ; N 4,04 ; trouvé %, C 85,6 ; H 5,15 ; N 4,09.

Masse moléculaire : calculé, 347,4 ; trouvé, 351 (par cryoscopie dans le benzène).

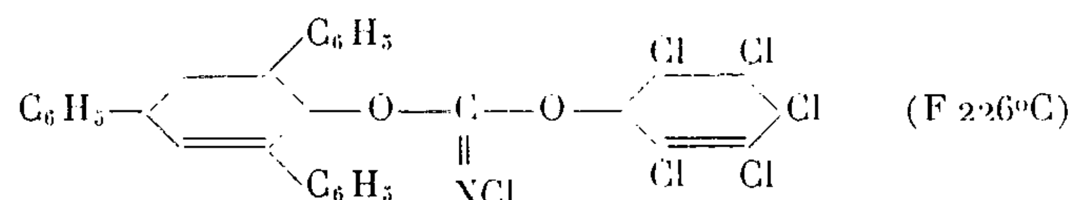
Notons que le triphénylphénol sodé peut aussi être préparé par action d'une solution de méthanolate de sodium dans l'alcool méthylique anhydre sur le phénol, opération suivie de l'évaporation de l'alcool et d'un séchage prolongé sous vide à 120°C.

Le cyanate de triphényl-2.4.6 phényle est scindé par les solutions hydroalcooliques de potasse caustique à ébullition en régénérant le triphényl-2.4.6 phénol. Chauffé avec une solution benzénique de pentachlorophénol, il conduit aisément à l'iminocarbonate mixte correspondant :



Analyse : $C_{31}H_{18}Cl_5NO_2$, calculé %, C 60,67 ; H 2,96 ; Cl 28,90 ; N 2,29 ; trouvé %, C 61,0 ; H 3,0 ; Cl 28,84 ; N 2,32.

Cet iminocarbonate, traité en solution tétrachlorocarbonique par la quantité stoœhiométrique d'hypochlorite de butyle tertiaire, à température ordinaire, se transforme avec des rendements quantitatifs en son dérivé N-chloré, composé qui réagit instantanément et quantitativement avec les solutions neutres ou acides d'iodures alcalins, avec mise en liberté d'iode et reformation de l'iminocarbonate de départ :



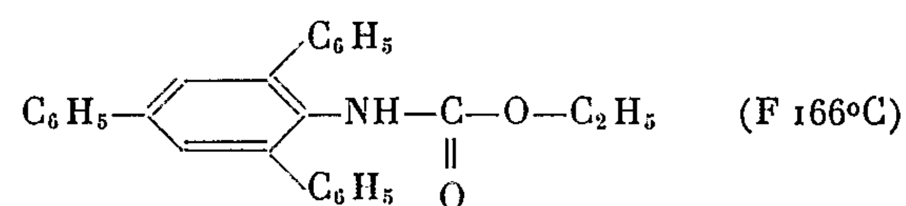
Analyse : $C_{31}H_{17}Cl_6NO_2$, calculé %, C 57,44 ; H 2,64 ; Cl 32,81 ; N 2,16 ; trouvé %, C 57,3 ; H 2,70 ; Cl 32,88 ; N 2,18.

Nous avons essayé, mais sans y parvenir, de préparer l'iminocarbonate de bis-triphényl-2.4.6 phényle par addition du triphénylphénol sur son cyanate. Le fait que cette addition ne se produit pas peut être dû, à la fois à l'encombrement stérique du phénol et à sa faible acidité.

Isocyanate de triphényl-2.4.6 phényle : nous avons préparé l'isocyanate de triphényl-2.4.6 phényle par action d'une solution benzénique de triphényl-2.4.6 aniline sur un excès d'oxychlorure de carbone en solution à 20 % dans le toluène. L'isocyanate après recristallisation dans l'éther de pétrole (É 45-70°) se présente sous la forme de fines aiguilles blanches fondant à 134°C, très solubles dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme.

Analyse : $C_{25}H_{17}NO$, calculé %, C 86,41 ; H 4,94 ; N 4,04 ; trouvé %, C 86,35 ; H 5,01 ; N 4,03.

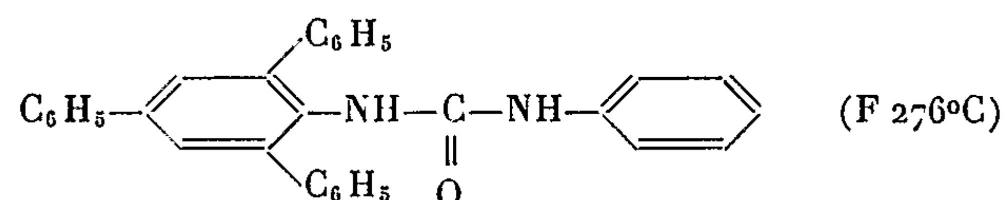
Traité par des solutions hydroalcooliques de soude caustique, il est scindé normalement avec régénération de la triphénylaniline et il réagit avec l'alcool éthylique absolu à ébullition en donnant naissance à l'uréthanne correspondant :



Analyse : $C_{27}H_{23}NO_2$, calculé %, C 82,50; H 5,90; N 3,56; trouvé %, C 82,33; H 5,70; N 3,60.

Les essais de préparation de l'hexaphényl-2.4.6.2'.4'.6' diphénylurée symétrique et de la triphényl-2.4.6 nitro-4' diphénylurée par action sur l'isocyanate, respectivement de la triphényl-2.4.6 aniline et de la paranitraniline sont restés sans résultats.

Par contre, l'isocyanate en solution dans l'éther de pétrole (É 90-110°) réagit avec la quantité stœchiométrique de l'aniline, en donnant l'urée asymétrique correspondante avec des rendements quantitatifs :



Analyse : $C_{31}H_{24}N_2O$, calculé %, C 84,51; H 5,50; N 6,36; trouvé %, C 84,35; H 5,6; N 6,38.

Cette différence de réactivité de l'isocyanate de triphényl-2.4.6 phényle vis-à-vis des trois amines examinées est probablement due essentiellement à la différence de basicité de ces amines.

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge de solutions dans le tétrachlorure de carbone du cyanate vrai et de l'isocyanate de triphényl-2.4.6 phényle présentent, outre les vibrations caractéristiques du noyau benzénique, des bandes situées pour les deux isomères à 2 240-2 270 cm^{-1}. Seul le cyanate présente en plus une bande à 6 μ qui existe aussi dans les spectres des cyanates vrais de diphényl-2.6 phényle et de ditertiobutyl-2.6 paracrésyle.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) M. Hedayatullah et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4029.

(2) K. Dimroth, G. Brauniger et G. Neubauer, *Ber.*, 90, 1957, p. 1634-1637; K. Dimroth, F. Falk et G. Neubauer, *Ber.*, 90, 1957, p. 2068.

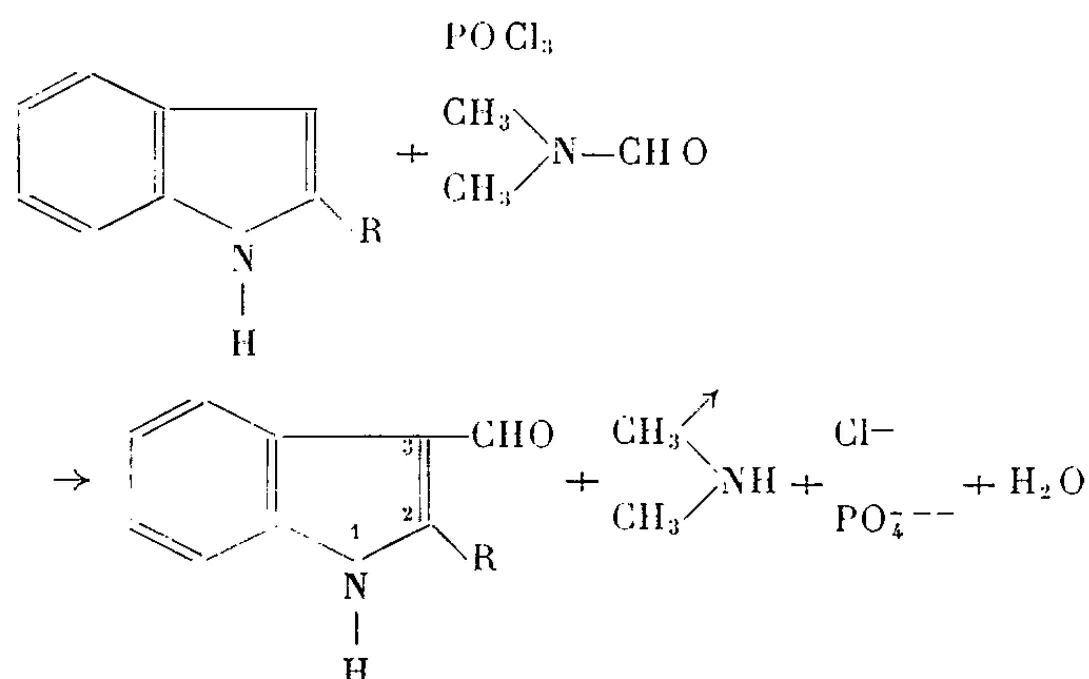
(*Laboratoire de Chimie tinctoriale, Conservatoire National des Arts et Métiers,* 292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques dérivés indoliques.* Note (*) de MM. **Armand Calvaire** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs utilisent les formamides substitués en présence d'oxychlorure de phosphore pour l'obtention d'indoles aldéhyde-3, et décrivent les composés suivants : hydroxyméthyl-3 β-naphtyl-2 indole, aminométhyl-3 indoles, condensations de nitroparaffines sur les aldéhydes indoliques, ainsi qu'une série de tri-3-indolylméthanes.

L'utilisation de l'acide polyphosphorique comme agent de cyclisation dans la réaction de Fischer [1] permet d'obtenir des indoles substitués en α, à partir de phénylhydrazones de cétones aliphatiques, arylées ou hétérocycliques.

Par action de formamides substitués en présence d'oxychlorure de phosphore, selon la méthode de formylation de Vilsmeier et Haack [2], il a été préparé les indoles aldéhyde-3 correspondants, suivant le schéma réactionnel :



Les formyl-3 indoles : *p*-chlorophényl-2 indole-aldéhyde-3 (I), *p*-bromophényl-2 indole aldéhyde-3 (II), *p*-iodophényl-2 indole aldéhyde-3 (III), *p*-diphényl-2 indole aldéhyde-3 (IV), *m*-nitrophényl-2 indole aldéhyde-3 (V), *o*-hydroxyphényl-2 indole aldéhyde-3 (VI), α-naphtyl-2 indole aldéhyde-3 (VII), β-naphtyl-2 indole aldéhyde-3 (VIII), obtenus avec des rendements de 55 à 80 %, sont présentés dans le tableau I :

TABLEAU I.

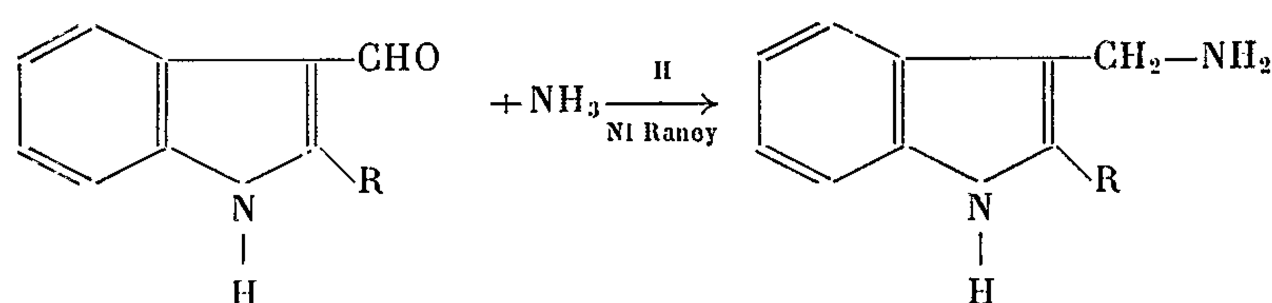
	R.	Formule brute.	F (°C).	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	N % calc.	N % tr.	Oxime F (°C).
(I)......	p-C_6H_4—Cl	$C_{15}H_{10}NOCl$	261	70,45	70,47	3,91	3,82	5,47	5,50	228
(II)......	p-C_6H_4—Br	$C_{15}H_{10}NOBr$	270	60,00	60,12	3,33	3,50	4,66	4,34	225
(III).....	p-C_6H_4—Cl	$C_{15}H_{10}NOI$	277 (déc.)	51,82	51,59	2,93	2,92	4,03	4,08	205 (déc.)
(IV).....	p-C_6H_4—C_6H_5	$C_{21}H_{15}NO$	314	84,84	84,75	5,05	4,92	4,71	4,82	235
(V)......	m-C_6H_4—NO_2	$C_{15}H_{10}N_2O_3$	244	67,59	67,31	3,75	3,88	10,52	10,87	198
(VI).....	o-C_6H_4—OH	$C_{15}H_{11}NO_2$	210	75,94	75,84	4,64	4,59	5,90	5,65	182
(VII)....	α-$C_{10}H_7$	$C_{19}H_{13}NO$	250	84,13	84,48	4,79	4,84	5,16	5,23	180
(VIII)....	β-$C_{10}H_7$	$C_{19}H_{13}NO$	255	84,13	84,02	4,79	4,56	5,16	5,30	182

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge de ces aldéhydes indoliques donnent une bande caractéristique du groupement CHO à 1630-1640 cm^{-1} (6,18-6,2 mμ) et une bande NH à 3140-3150 cm^{-1} (3,15-3,2 mμ).

La réduction du β-naphtyl-2 indole aldéhyde-3 (VIII) par l'hydrure double de bore et de sodium conduit, avec un rendement de 60 %, à l'hydroxyméthyl-3 β-naphtyl-2 indole (IX). F 146-147°. Analyse : $C_{19}H_{15}NO$, calculé %, C 83,51, H 5,49, N 5,12; trouvé %, C 83,43, H 5,43, N 5,19.

Ce composé est très sensible à l'hydrolyse; en présence d'eau, il régénère le β-naphtyl-2 indole.

Par la méthode de Mignonac ([3]), c'est-à-dire l'hydrogénation catalytique d'une imine en présence de nickel de Raney, il a été obtenu avec des rendements de 60 %, les amino méthyl-3 indoles suivants :

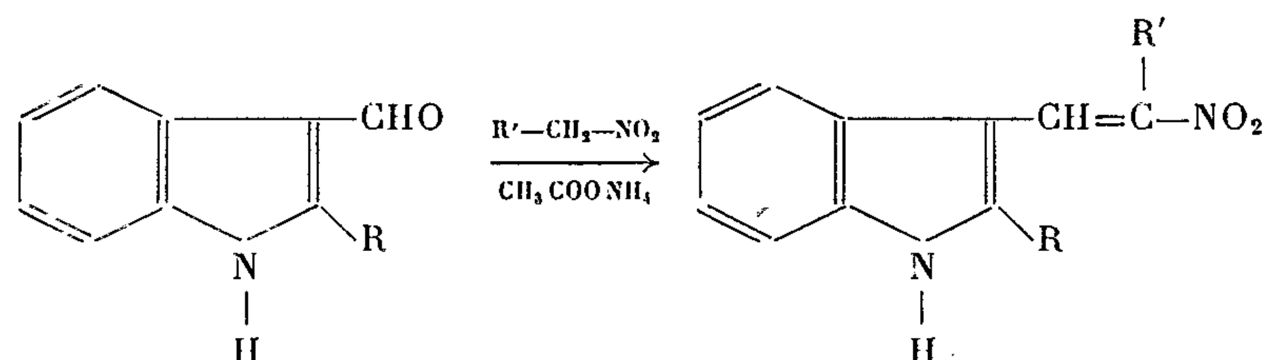


Aminométhyl-3 méthyl-2 indole (X), aminométhyl-3 phényl-2 indole(XI), aminométhyl-3 β-naphtyl-2 indole (XII).

TABLEAU II.

	R.	Formule brute.	F (°C).	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	N % calc.	N % tr.
(X).....	$-CH_3$	$C_{10}H_{12}N_2$	125-126	75,00	74,80	7,50	7,38	17,50	17,42
(XI)....	$-C_6H_5$	$C_{15}H_{14}N_2$	156-157	81,08	81,19	6,30	6,25	12,61	12,75
(XII)...	$-\beta-C_{10}H_7$	$C_{19}H_{16}N_2$	165-166	83,82	83,72	5,88	5,35	10,29	10,08

Par action des nitroparaffines sur les aldéhydes indoliques, en présence d'acétate d'ammonium, il a été préparé avec d'excellents rendements, les composés de condensations suivants :



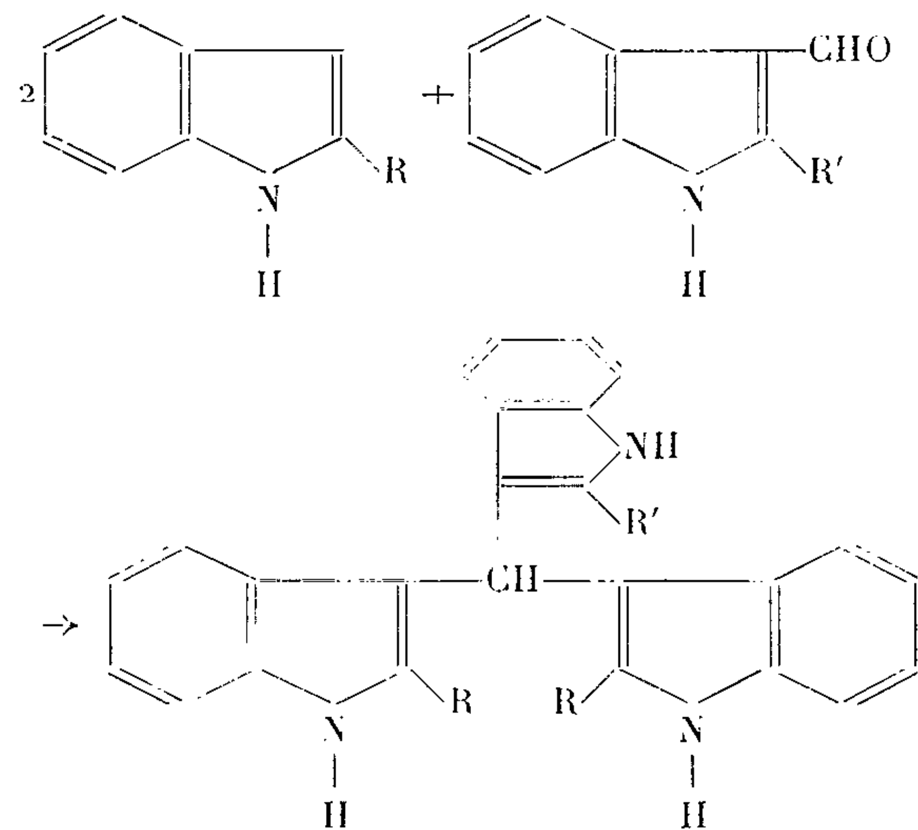
Avec le nitrométhane; le nitro-2' vinyl-3 phényl-2 indole (XIII), le nitro-2' vinyl-3 β-naphtyl-2 indole (XIV); avec le nitroéthane : le nitro-2' méthyl-2' vinyl-3 méthyl-2 indole (XV), le nitro-2' méthyl-2' vinyl-3 phényl-2 indole (XVI), le nitro-2' méthyl-2' vinyl-3 β-naphtyl-2 indole (XVII).

TABLEAU III.

	R.	R'.	Formule brute.	F (°C).	N % calc.	N % tr.	Spectre ultraviolet λ_{max} (mμ) (log ε).
(XIII).....	$-C_6H_5$	$-H$	$C_{16}H_{12}N_2O_2$	225	10,60	10,65	242 (4,43) 297,5 (4,30) 418 (4,29)
(XIV).....	β-$C_{10}H_7$	$-H$	$C_{20}H_{14}N_2O_2$	293	8,91	8,87	276 (3,57) 316 (3,57) 424 (3,54)
(XV)......	$-CH_3$	$-CH_3$	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	161	12,96	12,84	281 (4,00) 287 (3,98) 418 (4,10)
(XVI).....	$-C_6H_5$	$-CH_3$	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	232	10,07	10,23	237 (4,30) 305 (4,30) 416 (3,85)
(XVII).....	β-$C_{10}H_7$	$-CH_3$	$C_{21}H_{16}N_2O_2$	165	8,53	8,55	238 (4,67) 322 (4,38) 420 (3,96)

L'hydrogénation de ces composés de condensations à l'aide de l'hydrure double d'aluminium et de lithium, suivie d'un barbottage d'acide chlorhydrique gazeux sec dans la solution éthérée finale, permet d'obtenir les chlorhydrates de tryptamines substituées correspondants.

Enfin, des tri-3-indolylméthanes sont préparés, en condensant en solution alcoolique et en présence d'acide acétique, à un pH compris entre 2 et 3, deux mol d'indole ou de méthyl-2 indole avec 1 mol d'indole aldéhyde-3 ou de méthyl-2 indole aldéhyde-3



Les tri-indolméthane (XVIII), 3-indolyl bis-(méthyl-2 3-indolyl) méthane (XIX), méthyl-2.3-indolyl bis-(3-indolyl) méthane (XX) et tri-(méthyl-2 3-indoyl) méthane (XXI) sont obtenus avec des rendements de 60 %.

TABLEAU IV.

	R.	R'.	Formule brute.	F (°C).	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	N % calc.	N % tr.	Spectre ultraviolet λ_{max} (mμ) (log ε).
(XVIII)...	—H	—H	$C_{25}H_{19}N_3$	250	74,43	74,29	4,73	4,91	20,84	20,75	285 (4,44) 291,5 (4,47)
(XIX).....	—H	—CH₃	$C_{26}H_{21}N_3$	265	74,82	74,74	5,03	4,97	20,14	19,82	284 (4,28) 291 (4,24)
(XX)......	—CH₃	—H	$C_{27}H_{23}N_3$	297	75,17	75,23	5,33	5,15	19,49	19,37	284,5 (4,35) 291,5 (4,13)
(XXI).....	—CH₃	—CH₃	$C_{28}H_{25}N_3$	320 (déc.)	75,50	75,15	5,61	5,30	18,88	18,62	284 (2,91) 291,5 (2,89)

Tous les composés précédemment décrits, à notre connaissance, n'ont jamais été mentionnés dans la littérature.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) A. CALVAIRE et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3194.

(2) VILSMEIER et HAACK, *Ber.*, 60, 1927, p. 119.

(3) MIGNONAC, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 223.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du triéthylsilane sur les γ et δ-lactones et réactions de cyclisation de dérivés disiloxylés.* Note (*) de MM. **Émile Frainnet**, **Raymond Calas** et **André Berthault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent que le triéthylsilane réagit avec les γ et δ-lactones, en présence de chlorure de zinc comme catalyseur, en conduisant à des dérivés disiloxylés; il se forme également, mais en plus faible proportion, un siloxane et un hétérocycle de type furannique ou pyrannique que les auteurs ont obtenus, avec des rendements généralement élevés, par pyrolyse des composés disiloxylés précédents.

Nous avons observé que le triéthylsilane réagit avec les γ et δ-lactones (I), en présence de faibles proportions de chlorure de zinc; il y a formation d'un dérivé disiloxylé (II) selon le schéma réactionnel général :

$$\Sigma\left\langle\begin{matrix}C=O\\ |\\ O\end{matrix}\right. + 2\,HSiR_3 \xrightarrow{ZnCl_2} \Sigma\left\langle\begin{matrix}CH_2-O-SiR_3\\ O-SiR_3\end{matrix}\right.$$
(I) (II)

[dans les essais réalisés ([1]) : $\Sigma = -(CH_2)_n-$ avec $n = 3$ ou 4;

$$CH_2\!\left\langle\begin{matrix}CH_2-\\ CH-\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right.$$
(γ-valérolactone)

$$\varphi\left\langle\begin{matrix}\diagup\\ CH_2\diagup\end{matrix}\right.$$
(phtalide)

et $R = C_2H_5$].

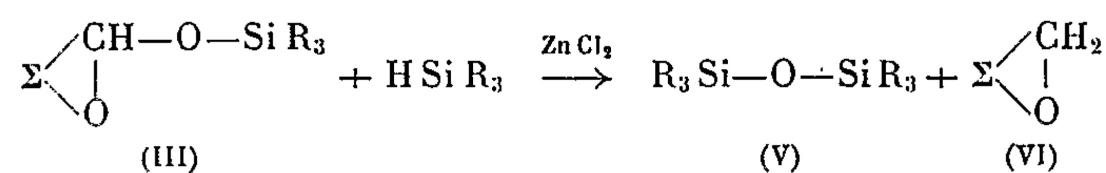
Ce qu'on sait de l'action des trialcoylhydrogénosilanes sur les cétones ([2]) et sur les acétals ([3]) nous incite à envisager comme possible le mécanisme réactionnel suivant. Dans une première phase il y aurait addition de l'hydrogénosilane sur le groupe $>C=O$ de la lactone (I) avec passage à une forme du type acétal (III), puis interviendrait une scission conduisant au dérivé (II) observé :

$$\Sigma\left\langle\begin{matrix}C=O\\ |\\ O\end{matrix}\right. \xrightarrow[(ZnCl_2)]{HSiR_3} \Sigma\left\langle\begin{matrix}CH-O-SiR_3\\ |\\ O\end{matrix}\right. \xrightarrow[(ZnCl_2)]{HSiR_3} \Sigma\left\langle\begin{matrix}CH_2-O-SiR_3\\ O-SiR_3\end{matrix}\right.$$
(I) (III) (II)

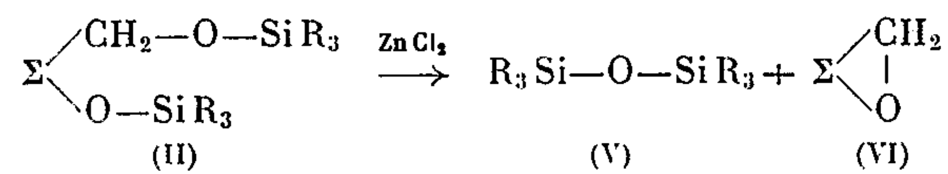
Le mécanisme précédent nous paraît plus vraisemblable que celui qui ferait intervenir dans la première phase de la réaction une scission de (I) conduisant à l'aldéhyde silicié (IV), suivie de l'addition d'hydrogénosilane sur le groupe carbonyle de la fonction aldéhyde, car certains d'entre nous ([4]) ont trouvé peu réalisable, dans les conditions employées ici, ce dernier type de réaction.

$$\Sigma\left\langle\begin{matrix}C=O\\ |\\ O\end{matrix}\right. \xrightarrow[(ZnCl_2)]{HSiR_3} \Sigma\left\langle\begin{matrix}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}\\ O-SiR_3\end{matrix}\right. \xrightarrow[(ZnCl_2)]{HSiR_3} \Sigma\left\langle\begin{matrix}CH_2-O-SiR_3\\ O-SiR_3\end{matrix}\right.$$
(I) (IV) (II)

A côté du dérivé disiloxylé (II), on trouve deux composés : un siloxane (V), et un dérivé hétérocyclique (VI). Les dérivés (V) et (VI) peuvent être dus à deux réactions différentes. Tout d'abord, avec le mécanisme précédemment retenu pour la formation des dérivés disiloxylés (II), il suffit que, dans la deuxième étape de la réaction, la scission envisagée de l'acétal (III) soit concurrencée par la seconde scission possible pour qu'apparaissent les deux composés (V) et (VI) :



Par ailleurs nous avons montré, dans chaque cas, qu'une autre origine de ces dérivés (V) et (VI) pouvait être retenue; la pyrolyse, en présence de chlorure de zinc, des dérivés disiloxylés (II) conduit, avec des rendements souvent élevés, aux dérivés (V) et (VI) :



γ-butyrolactone, 0,1 mole; $HSi(C_2H_5)_3$, 0,2 mole; $ZnCl_2$, 0,007 mole; 16 h de chauffage au bain d'huile à 120-130°. On obtient, à côté de $(C_2H_5)_6Si_2O$ (10 %) et de tétrahydrofuranne,



$$(C_2H_5)_3Si—O—(CH_2)_4—O—Si(C_2H_5)_3$$

(Rdt 76 %; $É_1$ 127°; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,881; trouvé R. M., C %, H %, Si %, en bon accord avec $C_{16}H_{38}O_2Si_2$). Ce dérivé a, d'une part, été scindé par le chlorure de p-nitrobenzoyle, à 150-180° sous $p = 28$ mm de mercure, en $(C_2H_5)_3SiCl$ et en diparanitrobenzoate du butanediol-1.4 [Rdt 84 %; F 175° ([5])] et, d'autre part, a été synthétisé par action de $HSi(C_2H_5)_3$ sur $HO—(CH_2)_4—OH$ ([6]); les constantes et le spectre infrarouge sont les mêmes que précédemment. La pyrolyse de ce composé, en présence de $ZnCl_2$ (7 % en mole) est effectuée à 200°, durant 24 h; elle conduit à $(C_2H_5)_6Si_2O$ et au tétrahydrofuranne (Rdt 80 %).

γ-valérolactone et $HSi(C_2H_5)_3$ dans des conditions analogues aux précédentes, 4 h de chauffage (réaction énergique vers 100-110°), conduisent, à côté de $(C_2H_5)_6Si_2O$ (30 %) et de méthyl-2 tétrahydrofuranne, à $(C_2H_5)_3Si—O—(CH_2)_3—CH(CH_3)—O—Si(C_2H_5)_3$ (Rdt 51 %; $É_2$ 140°; n_D^{20} 1,4428; d_4^{20} 0,880; R. M., C %, H %, Si % en bon accord avec $C_{17}H_{40}O_2Si_2$). Ce dérivé a été scindé par le chlorure de *p*-nitrobenzoyle en $(C_2H_5)_3SiCl$ et diparanitrobenzoate du pentanediol-1.4 [Rdt 81 %; F 150-151° ([7])]; sa pyrolyse, dans les conditions déjà citées, conduit à $(C_2H_5)_6Si_2O$ et au méthyl-2-tétrahydrofuranne (Rdt 80 %).

Phtalide et $HSi(C_2H_5)_3$, dans les conditions précédentes, 48 h de chauffage, conduisent, à côté de phtalanne [Rdt 17 %; $É_{18}$ 82-83°; n_D^{25} 1,5438; spectre infrarouge analogue à celui publié par J. Entel et coll. ([8])], de

$(C_2H_5)_6Si_2O$ (22 %), et de phtalide de départ, à $C_6H_4[—CH_2—O—Si(C_2H_5)_3]_2$, ortho, (Rdt 47 % ; $É_{0,9}$ 150-151° ; n_D^{20} 1,4854 ; d_4^{20} 0,948 ; R. M., C %, H %, Si % en bon accord avec $C_{20}H_{38}O_2Si_2$). La scission de ce dernier dérivé par le chlorure de *p*-nitrobenzoyle conduit au diparanitrobenzoate de l'alcool orthophtalique (F 170°), et sa pyrolyse, dans les conditions déjà précisées, permet d'obtenir, à côté de $(C_2H_5)_6Si_2O$, du phtalanne ; mais ici les rendements sont faibles et l'on obtient d'importants résidus.

δ-valérolactone et $HSi(C_2H_5)_3$, dans les conditions précédentes, 24 h de chauffage, conduisent, à côté de $(C_2H_5)_6Si_2O$ et de tétrahydropyranne, à $(C_2H_5)_3Si—O—(CH_2)_5—O—Si(C_2H_5)_3$ (Rdt 47 % ; $É_{1,5}$ 142° ; n_D^{20} 1,4450 ; d_4^{20} 0,884 ; R. M., C %, H %, Si % en bon accord avec $C_{17}H_{40}O_2Si_2$). Ce dérivé a, d'une part, été scindé (Rdt > 90 %) par le chlorure de *p*-nitrobenzoyle en $(C_2H_5)_3SiCl$ et en diparanitrobenzoate du pentanediol-1.5 [F 104° (5)], et d'autre part a été synthétisé par action de $HSi(C_2H_5)_3$, 0,1 mole sur $HO—(CH_2)_5—OH$, 0,05 mole, en présence de 0,1 g de sodium (Rdt 70 % ; les constantes et le spectre infrarouge sont les mêmes que pour le dérivé précédent) ; sa pyrolyse, dans les conditions déjà précisées, conduit à $(C_2H_5)_6Si_2O$ et au tétrahydropyranne (Rdt 90 %).

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) A. BERTHAULT, *Thèse Physicochimie structurale*, Bordeaux, décembre 1962.
(2) R. CALAS, É. FRAINNET et J. BONASTRE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2987.
(3) É. FRAINNET et C. ESCLAMADON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1814.
(4) J. BONASTRE, É. FRAINNET et R. CALAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1533.
(5) W. H. CAROTHERS et F. J. VAN NATTA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 323.
(6) B. N. DOLGOV, N. P. KHARITONOV et M. G. VORONKOV, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 24, 1954, p. 1178 ; *Chem. Abstr.*, 49, 1954, 12.275 *b*.
(7) L. P. KYRIDES et F. B. ZIENTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1385.
(8) J. ENTEL, C. H. RUOF et H. HOWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 441.

(*Laboratoire de Chimie organique*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de l'anthrarufine.*
Note (*) de M. **Jean Guilhem**, présentée par M. Paul Pascal.

La 1.5-dihydroxyanthraquinone (anthrarufine, *fig.* 1), isomère de l'alizarine, cristallise dans le système monoclinique. Les dimensions de la maille élémentaire, qui contient deux molécules, sont :

$a = 6{,}02 \pm 0{,}01$ Å, $b = 5{,}31 \pm 0{,}01$ Å, $c = 15{,}74 \pm 0{,}01$ Å, $\beta = 94 \pm 0°{,}1$.

Les extinctions pour $l \neq 2n$ sur $h0l$ et $k \neq 2n$ sur $0k0$ indiquent que le groupe spatial est $P\,2_1/c$. Ce groupe admettant quatre positions générales, les molécules sont centrées, leurs centres coïncidant avec l'origine et le centre de la maille.

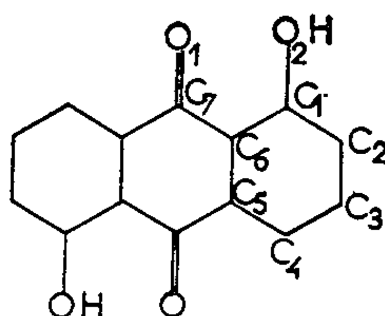


Fig. 1.

La position des neuf atomes de l'unité asymétrique a été déterminée sur les projections xOz et Oyz par l'examen de la fonction de Patterson,

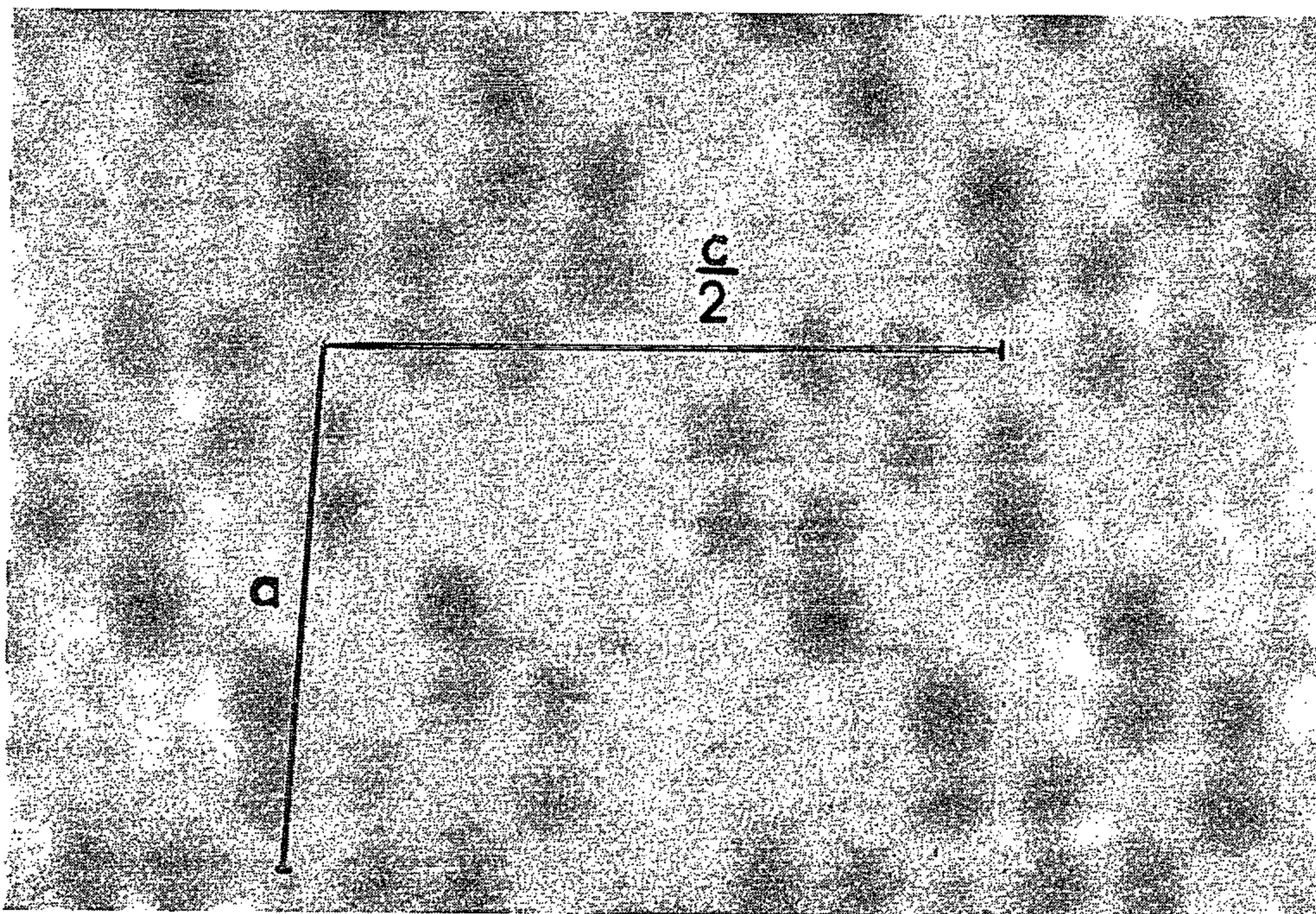


Fig. 2. — Projection xOz.

et raffinée par itération. Les développements en série de Fourier ont été effectués au moyen du photosommateur de von Eller (*fig.* 2 et 3).

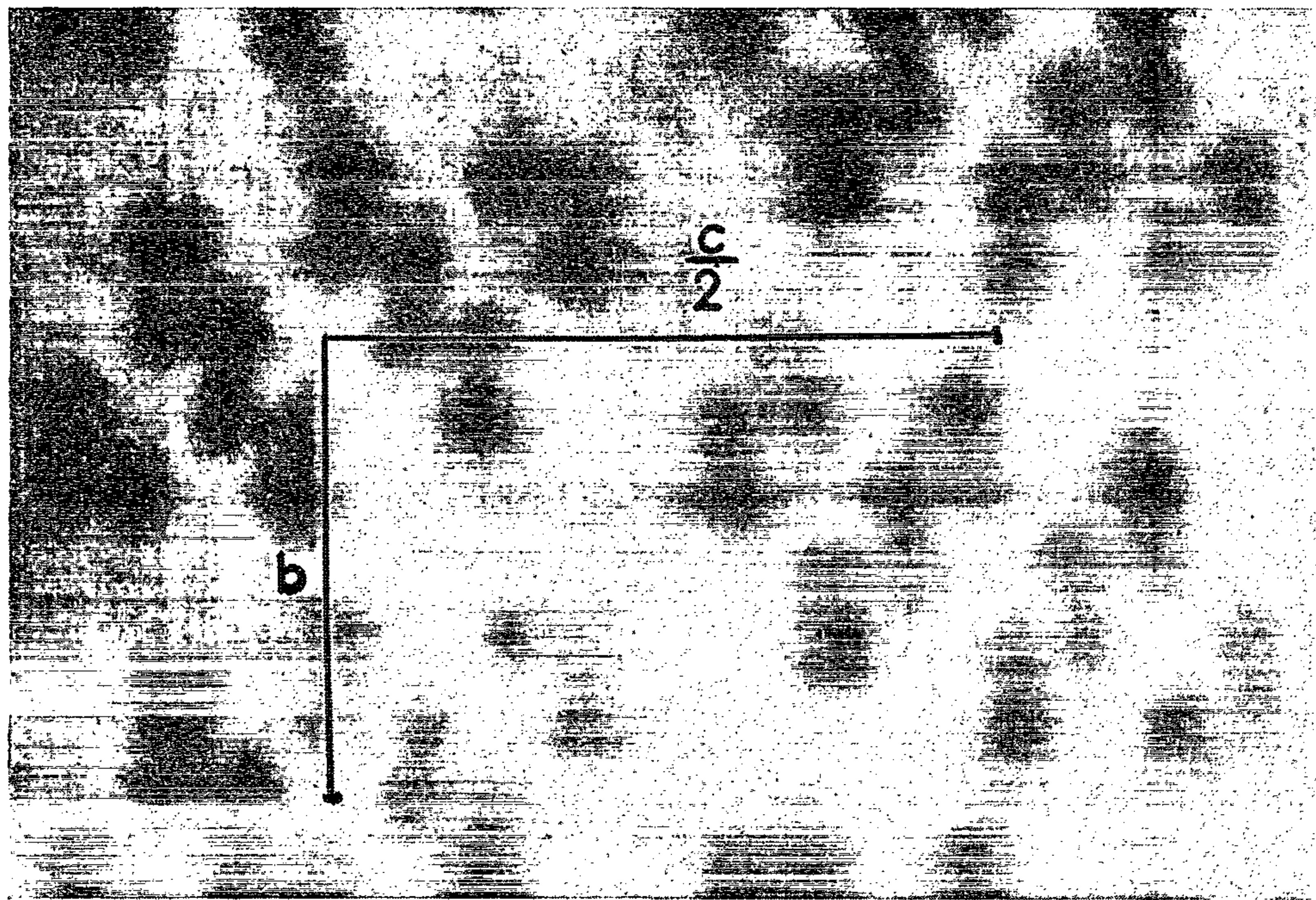


Fig. 3. — Projection Oyz.

Le tableau donne les coordonnées numériques obtenues :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C_1	0,327	—0,016	—0,123
C_2	0,327	0,148	—0,192
C_3	0,152	0,352	—0,194
C_4	—0,003	0,352	—0,139
C_5	0,001	0,188	—0,071
C_6	0,181	—0,027	—0,063
C_7	0,154	—0,179	0,010
O_1	0,324	—0,355	0,016
O_2	0,500	—0,204	—0,114

Ces coordonnées déterminent la position des atomes à 0,05 Å près environ, ce qui ne permet pas de donner des distances interatomiques précises. Cependant, on peut déjà noter des distances oxygène-oxygène intermoléculaires très courtes (2,7 et 2,9 Å), ce qui n'exclut pas l'existence de liaisons hydrogène externes.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(*Laboratoire de Cristallochimie, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du α-naphthoquinone.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

Le α-naphthoquinone de formule chimique $C_{10}O_2H_6$ cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres de maille sont les suivants :

$$a = 8,27 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 7,76 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad c = 11,71 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 99°30', \quad V = 741 \text{ Å}^3,$$
$$d_{\text{théorique}} = 1,417, \quad d_{\text{mesurée}} = 1,42.$$

Nombre de molécules par maille : 4.

Groupe de symétrie : P $2_1/c$.

Les intensités diffractées ont été mesurées par comparaison visuelle sur des rétigrammes de De Jong.

La structure a été déterminée par l'étude de la fonction de Patterson : projections suivant Ox, Oy, Oz; projections généralisées suivant Ox; sections perpendiculaires à Ox; et affinée automatiquement par la méthode des moindres carrés sur ordinateur I. B. M. 1620. L'affinement a porté sur 478 plans indépendants de l'espace réciproque et a donné pour facteur

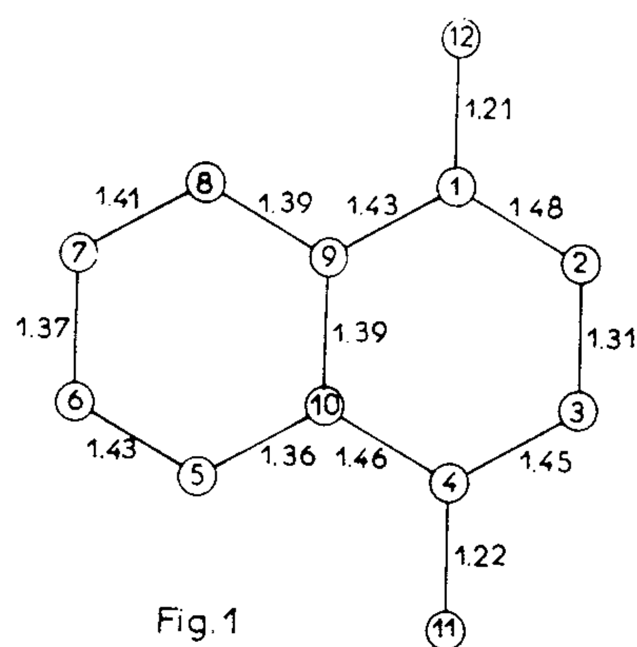


Fig. 1

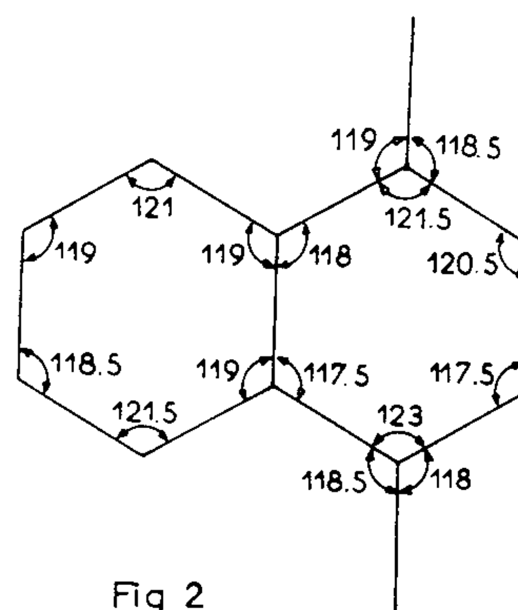


Fig 2

0.882
0.666
0.665 0.213
0.233
0.664
0.635
0.944

Fig 3

de reliabilité final R = 0,14; le coefficient moyen d'agitation pour l'ensemble des atomes est trouvé égal à B = 3,47 Å².

Les coordonnées atomiques finales sont les suivantes :

Atomes.	*x*.	*y*.	*z*.
C_1	0,3436	−0,0934	0,1536
C_2	0,2800	−0,2715	0,1554
C_3	0,1759	−0,3325	0,0680
C_4	0,1316	−0,2230	−0,0327
C_5	0,1478	0,0555	−0,1337
C_6	0,2165	0,2229	−0,1417
C_7	0,3253	0,2845	−0,0496
C_8	0,3591	0,1842	0,0520
C_9	0,2984	0,0173	0,0561
C_{10}	0,1935	−0,0471	−0,0395
O_1	0,0381	−0,2808	−0,1150
O_2	0,4312	−0,0387	0,2387

La molécule obtenue est pratiquement plane, les longueurs de liaison en angströms et les angles font l'objet des figures 1, 2.

Il est intéressant de comparer ces résultats aux indices de liaison obtenus [1] par application de la méthode des orbitales moléculaires L.C.A.O. et représentés par la figure 3.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) J. DESCHAMPS, *Thèse*, Bordeaux, 1958.

(*Laboratoire de Cristallographie physique, Talence, Gironde.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence de* Fallotaspis *et* Daguinaspis, *Trilobites marocains, dans le Cambrien inférieur de Californie, et ses conséquences.* Note (*) de MM. **Clem A. Nelson** et **Pierre Hupé**, présentée par par M. Pierre Pruvost.

L'existence simultanée de deux espèces de *Fallotaspis* et la présence de *Daguinaspis* permet d'établir le synchronisme, dans ces deux régions, du moment où apparaissent les premiers Trilobites. D'autres corrélations sont discutées.

Des Trilobites appartenant aux genres *Fallotaspis* et *Daguinaspis*, considérés jusqu'ici comme uniquement marocains, ont été récoltés récemment par l'un de nous (C. A. Nelson), puis par A. R. Palmer, dans le Cambrien inférieur des Inyo Mountains de la Californie orientale, c'est-à-dire dans la région classique de Waucoba, étudiée au début du siècle par C. D. Walcott [1] et dont le Cambrien inférieur nord-américain tire son appellation de Waucobien (Waucoban).

Les Inyo Mountains montrent [2], reposant en discordance sur une série d'argilites, de grès quartzitiques, de siltstones et de calcaires oolithiques, attribuables au Précambrien supérieur, un ensemble de couches concordantes, totalisant environ 4 000 m et passant vers le haut au Cambrien moyen.

Entre la discordance et le Cambrien moyen, cet ensemble peut se subdiviser de la façon suivante :

1. Une série de base comportant trois termes : au-dessus de la discordance, la Reed Dolomite (650 m), en partie oolithique, avec Algues douteuses, surmontée par la formation de Deep Spring (500 m de calcaires et quartzites), à laquelle succède la formation des Grès de Campito (1 150 m de grès quartzitiques foncés à grain fin, avec intercalations de siltstones et de schistes), subdivisée en un « Andrews Mountain member » à la base et un « Montenegro member » au sommet.

2. Une série supérieure, le « Silver Peak group », à Archæocyathes et Olenellides.

C'est dans l'Andrews Mountain member, à quelque 1 600 m au-dessus de la discordance, que se rencontrent les premiers Tribolites de cette série. Il s'agit de *Fallotaspis* absolument comparables à *F. tazemmourtensis* de l'Anti-Atlas marocain.

Plus haut, dans le Montenegro member, ont été récoltés, avec des Archæocyathes, d'autres *Fallotaspis* appartenant sans aucun doute à l'espèce marocaine *F. longa*, et deux espèces de *Daguinaspis* différant des formes actuellement connues au Maroc.

Plus haut, toujours dans le Montenegro member, s'observent d'autres Trilobites des genres *Nevadia* et *Holmia*.

Dans la formation de Poleta (400 m, surtout calcaire), qui surmonte les Grès de Campito, se rencontrent le Trilobite *Nevadella*, des Scolithes et d'abondants Archæocyathes.

C'est seulement vers la base de la formation suivante (de Harkless) qu'apparaissent les premiers *Olenellus*.

La découverte de Fallotaspis et de Daguinaspis dans le Waucobien est d'une importance capitale en ce qui concerne le problème de l'apparition des premiers Trilobites et celui des corrélations intercontinentales du Cambrien inférieur.

Il est tout d'abord très remarquable qu'en Californie comme au Maroc, on voie apparaître d'abord *Fallotaspis tazemmourtensis*, puis ensuite des

Daguinaspis coexistant avec *F. longa*. Cette coïncidence dans l'ordre de succession d'espèces et de genres différents exclut une simple homotaxie ([3]) et suffit à démontrer le synchronisme des faunules américaines et nord-africaines, en dépit des quelque 13 000 km qui les séparent actuellement.

Il en résulte que, dans l'Ouest des États-Unis comme dans le Sud du Maroc, les premiers Trilobites, apparus sensiblement au même moment, sont des représentants du genre *Fallotaspis* qui avait été considéré, pour des raisons morphologiques, comme très primitif ([4]), plus primitif en particulier que *Nevadia*. Cette déduction, qui avait été critiquée ([5]), trouve maintenant une confirmation stratigraphique, *Nevadia* ne se rencontrant qu'au-dessus des niveaux à *Fallotaspis longa*.

Il en résulte aussi que le Cambrien inférieur ne peut plus être assimilé à la biozone d'*Olenellus*, puisque ce genre apparaît nettement plus tard que les premiers *Fallotaspidæ*.

Au Maroc, où le Cambrien inférieur a été subdivisé ([6]) en deux étages, l'Issafénien au sommet et, à la base, le Soussien (lui-même scindé de haut en bas en trois sous-étages, le Timghitien, l'Amouslekien et l'Assadasien), *Fallotaspis tazemmourtensis* définit la zone inférieure de l'Amouslekien, ou zone I., tandis que les *Daguinaspididæ*, associés à diverses espèces de *Fallotaspis*, caractérisent les deux autres subdivisions de ce sous-étage (zone II et III).

Dans la coupe classique du bord sud de la plaine du Sous, le Cambrien inférieur totalise 1300 à 1400 m et la zone I se situe à peu près à son tiers inférieur. En Californie, d'après les nombres donnés plus haut, l'homologue de cette zone occuperait un niveau relatif sensiblement plus élevé, mais la nature différente des dépôts sous-jacents au niveau à *F. tazzemmourtensis* (calcaires dans l'Anti-Atlas, en grande partie détritiques en Californie) pourrait expliquer cette différence apparente. Il est à noter toutefois que la divergence devient à peu près nulle si l'on inclut dans le Cambrien inférieur anti-atlasique la Série lie-de-vin de G. Choubert sous-jacente à l'Assadasien, épaisse de plusieurs centaines de mètres, en partie détritique et de caractère transgressif ([7]).

Il est donc finalement assez plausible que la transgression de la Reed Dolomite et celle de la Série lie-de-vin soient à mettre en parallèle, sans les considérer pour autant comme absolument contemporaines.

Dans l'état actuel des recherches, il est malheureusement impossible, faute de Trilobites communs à la Californie et à l'Anti-Atlas, de situer exactement dans la stratigraphie marocaine les diverses formations des Inyo Mountains plus récentes que les Grès de Campito et de préciser, en particulier, le moment correspondant à l'apparition du genre *Olenellus*, si caractéristique du Cambrien inférieur en Amérique du Nord, au Groenland et en Écosse. C'est probablement par la comparaison des Archæocyathes du Maroc, étudiés par F. Debrenne ([8]), avec ceux des Inyo Mountains,

que sera trouvée la solution de cet important problème. Il paraît cependant dès maintenant certain que la biozone d'*Olenellus* débute, au plus tôt avec le Timghtien, peut-être même avec l'Issafénien inférieur.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) SMITHS, *Misc. Coll.*, 53, n° 6, 1910, p. 302.

(2) C. A. NELSON, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 73, 1962, p. 139-144.

(3) P. HUPÉ, *Bull. trimestr. Serv. Information géol. B. R. G. M.*, n° 49, 1960, p. 11.

(4) P. HUPÉ, *Colloques C. N. R. S.*, LXXVI, 1957, p. 29.

(5) CHR. POULSEN, *Colloques C. N. R. S.*, LXXVI, 1957, p. 29.

(6) P. HUPÉ, *C. R. Congr. Géol. Intern., Copenhague*, Part VIII, 1960, p. 78.

(7) G. CHOUBERT, *Colloques C. N. R. S.*, LXXVI, 1957, p. 159. L'auteur considère cette série comme essentiellement continentale, mais cette opinion est controversée (*cf.* P. HUPÉ *loc. cit.*, p. 161-162 et 167-168).

(8) *Mém. Serv. Géol. Maroc* (sous presse).

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'Aptien et d'Albien fossilifères sur le versant oriental du synclinal d'Autrans (Vercors)*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Girod** et **Jean-Pierre Thieuloy**, transmise par M. Léon Moret.

La nouvelle route forestière qui prolonge celle du hameau de l'Achard, près de l'extrémité Nord du synclinal d'Autrans, pour s'élever sur son flanc oriental, permet l'observation d'une série de coupes, avec affleurements frais et fossilifères des dépôts aptiens et albiens, qui recouvrent les puissantes assises urgoniennes formant l'ossature du synclinal.

Situées sur un axe Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est, dont la longueur n'excède pas 2 km, les coupes présentent, dans leur détail, une grande variété de constitution et les trois profils décrits offrent une illustration de la variabilité des conditions de sédimentation, à cette époque, dans ce cadre géographique aussi limité.

La coupe du premier gisement [Grenoble n° 7 (1/20 000); $x = 854,7$; $y = 351,4$; $z = 1380$ m] est la suivante :

— Surface supérieure des calcaires urgoniens, corrodée et criblée de perforations dues à des organismes lithophages. Ce calcaire bioclastique à Rudistes, Polypiers et Nérinées contient de nombreuses Orbitolines : *O. lenticularis*, dont l'appareil embryonnaire rappelle ceux des formes du groupe I défini par Hofker [1];

— Couche transgressive argilo-détritique, rousse, (2 m). Elle contient, outre des rognons d'un calcaire bioclastique sableux, une belle faune d'Ammonites. L'absence d'Orbitolines y est caractéristique;

— « Lumachelle » (22 m), calcaire bioclastique roux ou calcarénite à Bryozoaires et Encrines; la stratification y est nettement entrecroisée et lenticulaire;

— Grès tendres, glauconieux, fauves, pétris d'une riche faune albienne (80 cm);

— Sables verts dont l'affleurement ne permet pas de fixer l'épaisseur.

Le niveau argilo-détritique transgressif sur les calcaires urgoniens doit être considéré comme un équivalent latéral des « couches marneuses à Orbitolines » décrites par Jacob [2] au Briac et au Rimey. Mais si l'on se réfère aux faunes citées dans ces gisements, nous devons bien admettre qu'elles sont insuffisantes pour donner une indication précise de niveau. Par contre, les Ammonites découvertes dans cet horizon, au Nord d'Autrans, sont en faveur *d'un âge bédoulien*; en effet, outre quelques formes dont la répartition verticale est douteuse, un certain nombre de *Cheloniceras* du gr. *cornuelianum* et de *Deshayesites* cf. *deshayesi* [3] *confirme la présence des zones à deshayesi et bowerbanki*.

La surface érodée des calcaires urgoniens témoigne d'une lacune et le rabotage de l'une des faces des Céphalopodes semble indiquer que ce dépôt provient du démantèlement sous-marin et côtier d'assises argileuses primitivement plus épaisses, analogues à celles décrites par Paquier [4] aux Plagnieux, près d'Autrans. Les représentants les plus volumineux

de la faune se trouvent alors secondairement concentrés à la surface de l'Urgonien en quelques points privilégiés dont nous venons de préciser l'un des gisements.

L'âge bédoulien de la faune, le caractère primitif des nucléoconques des Orbitolines et les caractères sédimentologiques définis ci-dessus sembleraient signifier qu'il faille attribuer *un âge barrémien à la partie supérieure des calcaires urgoniens ou à l'extrême rigueur un âge bédoulien basal*, ce qui s'accorde d'ailleurs parfaitement avec le *Deshayesites* du gr. *weissi* cité par L. Moret et P. Deleau [5], au sommet des calcaires urgoniens des environs d'Annecy.

A quelques centaines de mètres au Sud [$x = 855{,}1$; $y = 331{,}2$; $z = 1420$m] le profil suivant présente cette succession :

— Surface des calcaires urgoniens à Orbitolinidés divers;

— Couche lenticulaire (40 cm) formée de rognons du calcaire sous-jacent, noyés dans un ciment argileux riche en Orbitolines;

— « Lumachelle » (19 m), dont la partie supérieure devient fortement sableuse et contient quelques rares nodules phosphatés bruns;

— Béton glauconieux à nodules phosphatés, granules de quartz roulés et faune albienne abondante (20 cm). Les épontes de cette mince couche sont formées d'un grès glauconieux à dragées de quartz et nodules phosphatés. Le toit passe progressivement aux calcaires bioclastiques blancs du « Sénonien » du Vercors.

La patine brune et vernie des fossiles albiens, le mode de gisement de ce béton phosphaté, témoignent du remaniement d'un Albien fossilifère à la base du Crétacé supérieur.

Le troisième profil rassemble enfin tous les éléments de la série stratigraphique du Barrémien supérieur à l'Albien [$x = 855{,}2$; $y = 330$; $z = 1450$ m].

— Calcaires urgoniens à Rudistes, Polypiers, Bryozoaires et Échinides;

— Marnes bleuâtres à patine jaunâtre, riches en Orbitolinidés (3 m);

— Récurrence du faciès urgonien à Rudistes et Orbitolines (2 m);

— Marnes grisâtres, dont la population d'Orbitolinidés est exceptionnellement abondante (4 m);

— Calcaires urgoniens supérieurs (15 m).

Les Rudistes semblent faire défaut mais certains organismes à structure de Stromatopores sont fréquents en maints niveaux. Les coniques y sont toujours présents : *Orbitolina lenticularis*, *Orbitolinopsis flandrini*. Hormis quelques bancs épais, la stratification en bancs minces de 10 à 20 cm est inhabituelle pour ce faciès calcaire dauphinois.

— Marnes sombres à passées d'argiles bleues, plastiques, très riches en Orbitolinidés (8 à 10 m);

— « Lumachelle » (25 m), dont le sommet se charge en glauconie et en quartz;

— Béton argilo-glauconieux à nombreux fossiles albiens clairs, (40 cm), entouré de part et d'autre par de minces cordons de grès glauconieux à ciment calcaire.

L'étude approfondie des faunes des marnes à Orbitolines supérieures ou de leurs équivalents, sera susceptible de modifier l'opinion de Jacob,

selon laquelle ces formations seraient d'âge gargasien; et il est souhaitable de les *inclure, désormais, au moins localement, dans le Bédoulien.*

D'autre part, les cinq gisements découverts d'Albien fossilifère sont les *jalons les plus septentrionaux* de cet étage dans le massif du Vercors et réduisent le hiatus qui existait entre les gisements du bassin de la Bourne et ceux de Chartreuse. Le matériel abondant recueilli, de conservation généralement médiocre, est caractérisé par l'association des *Douvilleiceras mammillatum, Leymeriella tardefurcata* et *Desmoceras latidorsatum.* L'inventaire des nombreuses espèces fera l'objet d'une publication ultérieure et nous permettra de comparer ces faunes à celles des gisements des Prés et de la Balme de Rencurel.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) J. Hofker, *Thèse*, Leiden, 1963.

(2) Ch. Jacob, *Bull. Soc. géol. Fr.*, [4], 4, 1904; *Thèse*, Grenoble, 1907.

(3) R. Casey, *Pal. Soc.*, 115 et 117, 1961-1963.

(4) V. Paquier, *Bull. Soc. géol. Fr.*, [4], 6, 1906.

(5) L. Moret et P. Deleau, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 36, 1960.

(Laboratoire Géologie Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.)

RADIOGÉOLOGIE. — *Sur la relation entre les teneurs en uranium et les teneurs en silice dans les roches cristallines.* Note (*) de M. **René Coppens**, transmise par M. Marcel Roubault.

On a toujours admis que, dans les roches cristallines et volcaniques, les teneurs en uranium et en silice variaient dans le même sens. De nombreuses mesures montrent que cette relation ne peut être généralisée. Le rapport U/SiO_2 varie parfois brusquement d'une espèce pétrographique à l'autre. Pour des roches de même espèce, il peut même changer de sens. Il dépendrait plus de la Pétrographie que de la Chimie.

L'étude de la relation entre les teneurs en uranium et les teneurs en silice dans les roches cristallines et volcaniques a fait l'objet de nombreux travaux [1]. Les auteurs ont généralement cherché à représenter les variations des teneurs en uranium en fonction des teneurs en silice pour un éventail de roches assez étendu, la teneur en silice allant, par exemple de 40 à 80 %.

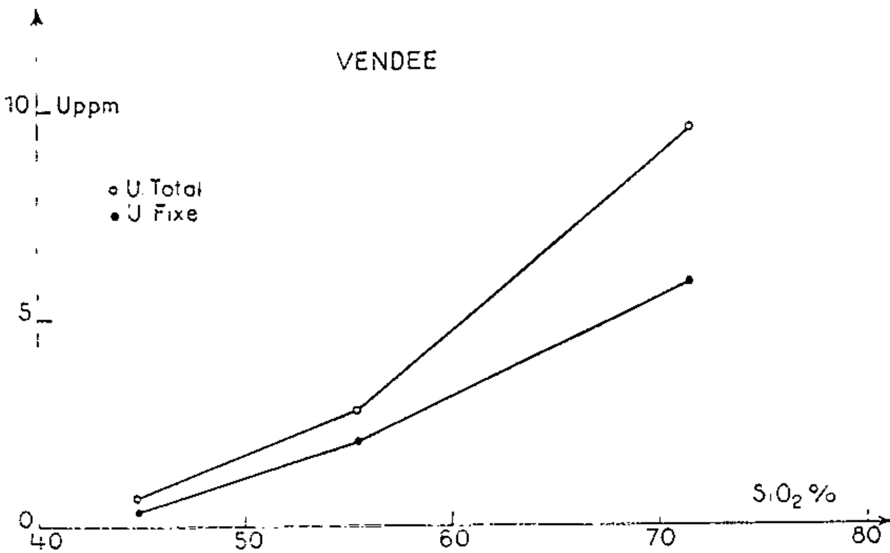
On admet généralement que la teneur en uranium croît avec la teneur en silice. C'est ainsi que les roches acides (granites, rhyolites) ont, dans l'ensemble, une teneur en uranium supérieure à celle des roches basiques (diorites, basaltes, etc.). Ceci, évidemment, ne peut être déduit que des résultats d'un grand nombre de mesures car deux roches ayant la même teneur en silice peuvent contenir des proportions d'uranium nettement différentes. Il devient donc nécessaire de considérer des moyennes.

Nous avons fait de nombreuses mesures en Vendée [2] et les résultats correspondent à la règle générale. On note, en effet, pour 248 échantillons :

	Moyennes.		
	Silice.	Uranium total (*).	Uranium fixé (*).
Roches basiques ($SiO_2 < 52$ %)	44,83	0,65	0,38
Roches intermédiaires (52 % $\leq SiO_2 < 65$ %)	55,42	2,78	2,02
Roches acides ($SiO_2 \geq 65$ %)	71,53	9,54	5,93

(*) L'uranium total est celui trouvé dans un échantillon brut. L'uranium fixé est celui qui reste, après lessivage à HCl dilué, dans l'échantillon pulvérisé. L'uranium mobile a alors disparu.

Ces résultats sont reportés sur le graphique I.



Graphique I.

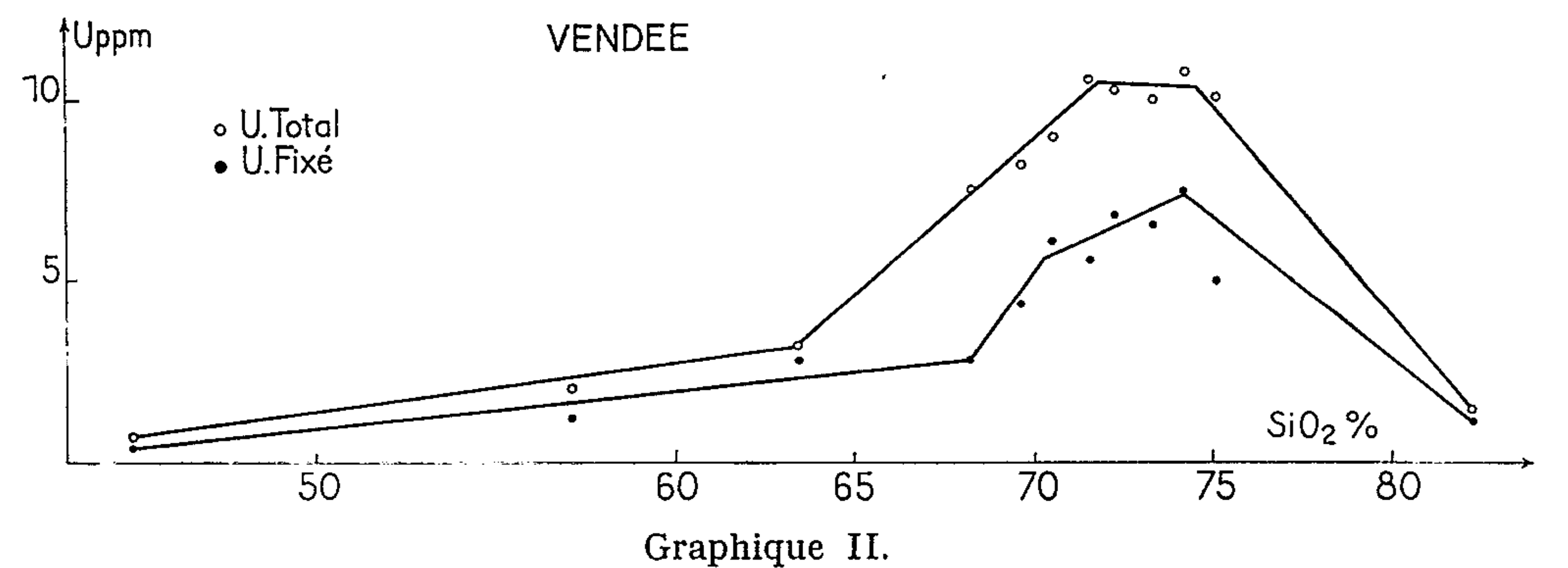
Si l'on ne considère que des roches appartenant à une même famille, famille des granites par exemple, avec des teneurs en silice allant de 67 à 75 %, on devrait s'attendre à une augmentation progressive de la teneur en uranium en fonction de la teneur en silice.

C'est le résultat trouvé par Inghamet Keevil ([1]). C'est également celui que nous avions trouvé en Vendée ([2]). En fait, il n'y avait pas proportionnalité entre les teneurs en uranium et les teneurs en silice, mais on pouvait remarquer que les fortes teneurs en uranium se trouvaient généralement dans les roches les plus acides et que les roches les moins acides avaient de faibles teneurs en uranium ([3]).

En reprenant le problème et en classant les roches en fonction de leur teneur en silice et en calculant pour chaque tranche les moyennes des teneurs en silice, en uranium total et en uranium fixé, on obtient les résultats suivants :

Silice comprise entre	Nombre d'échantillons.	Moyennes. Silice.	Uranium total.	Uranium fixé.
40 et 50 %	10	44,83	0,65	0,38
50 » 60 »	8	57,10	2,00	1,16
60 » 67 »	9	63,41	3,20	2,75
67 » 69 »	7	68,19	7,48	2,78
69 » 70 »	23	69,55	8,19	4,36
70 » 71 »	33	70,44	9,01	6,04
71 » 72 »	47	71,50	10,50	5,59
72 » 73 »	64	72,22	10,30	6,80
73 » 74 »	47	73,24	10,00	6,52
74 » 75 »	22	74,21	10,81	7,51
75 » 76 »	6	75,00	10,03	4,94
≧80 %	3	82,3	1,44	1,12

Ces résultats sont reportés sur le graphique II.



Graphique II.

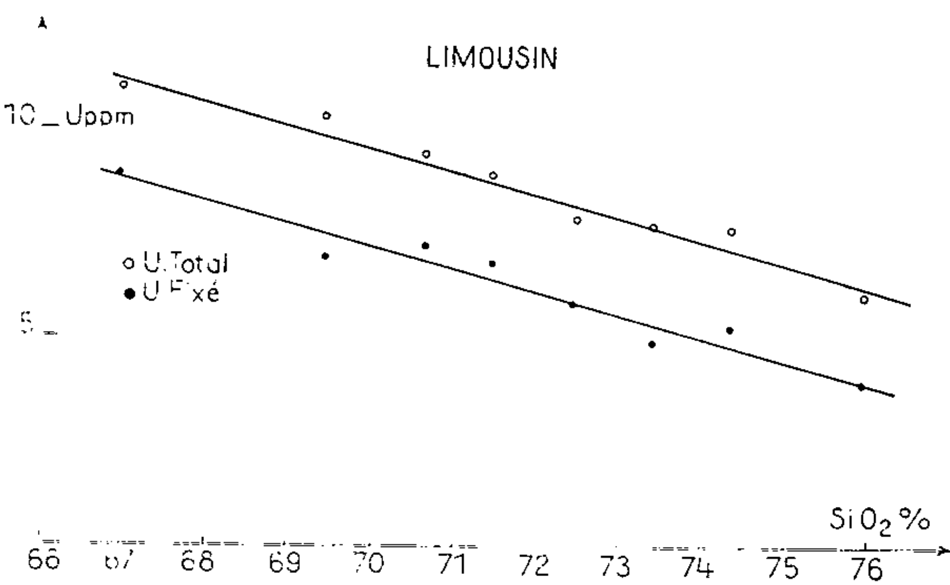
L'examen de ce graphique conduit aux remarques suivantes : Le rapport moyen U/SiO_2 reste pratiquement constant dans des intervalles de teneur en silice assez bien déterminés, mais il subit de brusques variations pour certaines valeurs (63,5, 71,5 et 75 % de silice pour l'uranium total, 68, 70,5

et 74 % de silice pour l'uranium fixé). Ce rapport, positif ou nul jusqu'à la dernière coupure décroît ensuite brusquement.

Par ailleurs, d'autres mesures faites dans le massif granitique du Limousin ([2]) (192 échantillons) ont donné les résultats suivants :

Silice comprise entre	Nombre d'échantillons.	Moyennes. Silice.	Uranium total.	Uranium fixé.
< 69 %	6	66,97	10,99	8,93
69 et 70 %	5	69,46	10,32	6,91
70 » 71 »	15	70,64	9,35	7,17
71 » 72 »	55	71,45	8,90	6,77
72 » 73 »	53	72,46	7,81	5,75
73 » 74 »	36	73,41	7,64	4,90
74 » 75 »	14	74,34	7,58	5,22
≥ 75 %	8	75,95	5,97	3,98

Ces résultats sont reportés sur le graphique III.



Graphique III

On constate donc, dans ce cas, une diminution de la teneur en uranium lorsque la teneur en silice augmente.

En résumé, on peut remarquer que, dans une même région, les variations brusques dans le rapport U/SiO_2 semblent être en relation avec la nature de la roche (roches basiques et intermédiaires, granites, granites calco-alcalins, etc.). Il semble donc qu'on ne passe pas insensiblement d'un type de roche à un autre mais, au contraire, par une saltation brusque ne concernant peut-être que des éléments mineurs.

En outre, pour deux granites d'origine différente (Vendée et Limousin) ayant, au premier abord, des compositions analogues, on remarque entre uranium et silice, une corrélation positive pour l'un et négative pour l'autre. Il semble donc que, s'il existe parfois une relation entre les teneurs en uranium et en silice dans les roches cristallines, cette relation n'est qu'apparente et doit dépendre plutôt des caractères pétrographiques que de la composition chimique.

D'autre part, les différences entre les coupures des rapports U total/SiO_2 et U fixé/SiO_2 semblent prouver que l'uranium fixé et l'uranium susceptible d'être facilement lessivé appartiennent à des minéraux différents. Ceci confirme des observations faites antérieurement (4).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) W. N. Ingham et N. B. Keevil, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 62, 1951, p. 131-148; J. A. S. Adams, *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 8, nos 1-2, 1954, p. 74; H. Brown et L. T. Silver, *U. S. geol. Survey Bull.*, 300, 1955, p. 93; E. S. Larsen Jr, G. Phair, D. Gottfried et W. L. Smith, *Conf. Intern. Utilis. Pac. Energ. Atom.*, VI, P/17, 1955, p. 275-285; G. J. Neuerburg, *Conf. Intern. Utilis. Pac. Energ. Atom.*, VI, P/16, 1955, p. 264-274; A. P. Buttler Jr, *Semi-annual report Geol. Survey*, Washington, T. E. I. 690, juillet 1957, p. 546; E. S. Larsen Jr et Gottfried, *Semi-annual report Geol. Survey*, Washington, T. E. I. 690, juillet 1957, p. 546; D. Gottfried et E. S. Larsen Jr, *Semi-annual report Geol. Survey*, Washington, T. E. I. 740, juin 1958, p. 282; D. Gottfried, *Semi-annual report Geol. Survey*, Washington, T. E. I. 750, décembre 1958; M. Goldsztein et S. Guillermo, *Bull. Soc. franç. Min. et Crist.*, 84, nos 6-8, 1961.

(2) Les analyses des éléments majeurs des roches ont été faites au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (C. N. R. S.).

(3) M. Roubault et R. Coppens, 31e *Congr. Géol. Intern.*, Part XV, 1960, p. 78-97.

(4) P. Baillet, *Thèse* 3e *cycle*, Nancy, 1963, p. 106.

(Centre de Recherches radiogéologiques, Nancy.)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Ages absolus du Précambrien guyanais.* Note (*) de M. **Boris Choubert**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le lever de la carte géologique de la Guyane française à l'échelle du 1/100 000 a permis de préciser, pour la région concernée, la stratigraphie des séries sédimentaires ainsi que les différentes étapes de l'activité magmatique [1]. La succession des événements ayant abouti à la formation du bouclier guyanais nous paraît être la suivante :

Les roches les plus anciennes ont été plusieurs fois recristallisées et il est impossible de déceler avec certitude leur nature primitive. A ce groupe peuvent être rattachées des orthoamphibolites, qui forment des migmatites complexes.

Les terrains de la Série de l'île de Cayenne, également métamorphiques, sont un peu plus jeunes.

La période hyléenne de granitisation (granodiorites, diorites quartziques, etc.) a traversé cet ensemble. Puis s'est déposée la puissante série de Paramaca dont la partie inférieure est essentiellement sédimentaire et la partie supérieure en grande majorité volcanique. Ces terrains sont plissés et ont été affectés par la granitisation guyanaise (granites akéritiques, granodiorites).

Ensuite viennent les sédiments détritiques de la série de Bonidoro, suivis d'une nouvelle transgression qui entraîna le dépôt de la série de l'Orapu, entièrement schisteuse. La granitisation caraïbe, qui a connu deux paroxysmes, a métamorphisé ces terrains : ses effets se sont superposés à ceux des phases précédentes.

Des recherches ont montré que la principale venue aurifère de la Guyane est en relation avec les granites caraïbes. Les pegmatites, qui accompagnent les deux phases, contiennent des columbo-tantalates légèrement radioactifs, des minéraux, du lithium, du mica, du béryl, etc.

L'âge réel des terrains du bouclier guyanais est resté inconnu jusqu'à ces tout derniers temps. Avant que des mesures précises d'âge absolu aient été faites, les géologues français, hollandais, anglais les avaient, un peu conventionnellement, rattachés au Précambrien.

Nous sommes aujourd'hui en mesure de présenter un certain nombre de datations, résumées dans le tableau ci-contre. Les mesures Sr/Rb ont été effectuées par MM. Bonhomme [Laboratoire de Géologie de l'Université de Clermont-Ferrand ([2])]; celles de Ar/K par MM. G. Kaplan, J. Sonnet et leurs collaborateurs (Centre de Recherches Pétrogr. et Géoch., Nancy-Vandœuvre); enfin les âges déduits des rapports isotopiques du plomb ont été établis, sous la direction de M. L. Durand, par M. Ch. Kostolanyi, suivant une nouvelle méthode d'activation par le silicate de zirconium exposée dans la thèse de ce dernier (Institut de Recherches radiogéo-

Age absolus (en m. a.).

	$^{87}Sr/^{87}Rb$.	$^{40}A/^{40}K$.	$^{207}Pb/^{206}Pb$.
Biotite : Enclave mélan. ds migm., 4e km. Ile de Cayenne	1 770 ± 40 (1 872)	–	–
Biotite : Granite caraïbe, Bas Sinnamary...	1 780 ± 40 (1 882)	–	–
Lépidolite, grain fin (pegmatite, chantier B.R.G.M., Haute Sparouine)	1 780 ± 50 (1 882)	1 901 ± 40	–
Lépidolite, gros grain (Id.)	1 785 ± 43 (1 888)	1 924 ± 25	–
Biotite : Granodior. gneiss., Sinnamary, amont crique Pain de Sucre	1 790 ± 40 (1 893)	–	–
Columbo-tantal., all. de pegmatite. Belle Étoile, Mana	–	–	{1 850, 1 900, 1 990} ± 100
Biotite : Paragr. caraïbe, Savane Corossoni.	1 820 ± 50 (1 925)	–	–
Biotite : Gran. caraïbe à deux micas, Saint-Maïpouri, Mana	–	1 937 ± 4	–
Muscovite : Gran. caraïbe à deux micas, Saint-Maïpouri, Mana	–	1 932 ± 4	–
Muscovite : Pegmatite à béryl, Saint-Maïpouri, Mana	1 840 ± 50 (1 946)	2 086 ± 101	–
Lépidolite : Pegmatite crique OA, Mana...	1 850 ± 30 (1 956)	2 041 ± 33	–
Biotite : Pegmatite, Saint-Tamanoir, Mana.	–	2 053 ± 19	–
Biotite : Pegmatite recoupant gran. guyanais, embouchure crique Gueule Sable, Haut Sinnamary	1 880 ± 30 (1 988)	–	–
Muscovite : Pegmatite, tranchée Monitor, cr. OA, Mana	–	2 102 ± 10	–
Ilméno-rutile : alluv. pegmatite, cr. Neptune, Haut Sinnamary	–	–	{2 200 ± 96, 2 550 ± 120 (?)}
Zircon : Pegmatite, chantier B.R.G.M.. cr. OA, Mana	–	–	2 200 ± 96
Columbo-tantal. : Pegmatite chantier B.R.G.M., cr. OA, Mana	–	–	2 200 ± 96
Columbo-tantal. : Alluv. pegmatite, cr. Gros Montagne, Mana	–	–	2 220 ± 98
Galène : Filon aurif. (Gros Chantier), Sophie, Haute Mana (d'après G. Machairas, thèse, 1962)	–	–	Méthode du Pb com. 2 270 à 2 324
Zircon (rose transparent) : Alluv. de migm. amphibol. + gneisss diorit., aval Saint-Parasol, Haut Sinnamary	–	–	{3 770, 3 780, 3 880, 4 100} ± 130

logiques, Nancy-Vandœuvre). Ces divers modes de datation ont été utilisés afin d'atteindre une plus grande précision. Les colonnes 1 et 2 du tableau font apparaître les divergences qui en résultent.

Ces divergences semblent inévitables. Elles proviennent du fait que les constantes de désintégration du ^{87}Rb et du ^{40}K sont imparfaitement connues, et également de la présence du strontium non radiogénique. La valeur de ces constantes varie sensiblement suivant les auteurs. Une correction découlant des mesures sur roches totales n'étant guère possible dans notre cas, nous avons recalculé les données de la première colonne du tableau avec $\lambda = 1,39.10^{-11}$, au lieu de 1,47. On obtient des chiffres entre crochets qui sont assez proches de ceux obtenus par la méthode A/K.

C'est dans le cours inférieur du fleuve Mana, où la moitié de nos échantillons ont été recueillis, qu'apparaît avec une particulière netteté l'existence des deux phases de la granitisation caraïbe [3] : l'une, ancienne, ayant contribué à la formation des anticlinaux granito-gneissiques dans les schistes de l'Orapu; l'autre, jeune, ayant donné des granites intrusifs grossiers à tendance porphyroïde.

On peut donc, dès à présent, faire les remarques suivantes :

1. Les datations montrent que les columbo-tantalates se sont formés à deux périodes différentes; ceux de la Belle Étoile sont plus jeunes que les autres. Ce fait avait été pressenti sur le terrain, sans qu'on ait jamais pu le démontrer.

2. Si l'on répartit les nombres obtenus en un certain nombre de classes de 40 m. a., on obtient un polygone de fréquence avec deux maximums, l'un vers 1900 m. a., l'autre vers 2 220 m. a., correspondant aux deux paroxysmes de la granitisation caraïbe observés sur le terrain. Il semble normal que certains micas, pour lesquels on obtient des âges intermédiaires, aient été partiellement recristallisés, les pegmatites anciennes ayant subi l'influence des granites plus récents (ellipse de Tamanoir, par exemple).

3. Ces datations nous obligent à généraliser la notion de granites caraïbes « jeunes », ceux-ci ne se limitant pas à la zone de l'Orapu (Gr. Galibi) et occupant ailleurs de vastes superficies, notamment dans la zone côtière : il s'agit d'un paroxysme de métasomatose potassique.

4. Enfin les zircons, issus des migmatites complexes (amphibolites et gneiss dioritiques) du Haut Sinnamary, montrent un âge voisin de 4 000 m. a. et représentent, de ce fait, les terrains les plus anciens de notre planète, dans l'état actuel de nos connaissances.

Nous avons ainsi la base et le sommet de la chronologie précambrienne de la Guyane française, et les recherches se poursuivent afin de déterminer les âges des deux granitisations intermédiaires : guyanaise et hyléenne.

Du point de vue des corrélations possibles, il est intéressant de noter la similitude d'âge tout à fait remarquable entre la granitisation caraïbe

jeune de la Guyane et la granitisation éburnéenne de la Côte-d'Ivoire où, d'après MM. Bonhomme, les mesures varient entre 1830 et 2 030 m. a. et où l'on a également relevé des âges voisins de 2 220 m. a. dans les galènes et de 2 600 pour les zircons (âge théorique de la granitisation guyanaise, *cf.* 2 550 ± 120 m. a. pour l'ilménorutile du Haut Sinnamary).

Ces mesures d'âge effectuées sur des minéraux de roches cristallines viennent confirmer, de façon saisissante, l'identité des séries précambriennes situées les unes en Amérique du Sud, les autres en Afrique : Paramaca et Birrimien, également constitués par de fortes épaisseurs de schistes et de quartzites, avec des horizons de gondites contenant des gisements de manganèse et des laves plus ou moins métamorphisées. L'or, les columbo-tantalates, les minerais du lithium sont connus, de part et d'autre de l'Atlantique, en relation avec les mêmes terrains.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) B. Choubert, *Les granites précambriens des Guyanes et leur origine probable* [*Mém. de la Carte géol. dét. de la Fr.* (*Dép. de la Guyane Fr.*), Paris, 1960].

(2) M. Bonhomme, *Contribution à l'étude géochronologique de la plate-forme de l'Ouest africain* (*Ann. Fac. Sc. de l'Univ. de Clermont-Ferrand*, 1962).

(3) B. Choubert, *La tectonique et les deux granitisations successives du Précambrien terminal guyanais* [*Mém. Carte géol. dét. de la Fr.* (*Dép. de la Guyane Fr.*), 1959].

(*Service de la Carte Géologique de la Guyane.*)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Premiers résultats de Géochronologie sur le Précambrien de l'Anti-Atlas (Sud marocain) par la méthode strontium-rubidium* (¹). Note (*) de MM. **Lucien Cahen**, **Georges Choubert** et Mlle **Dolly Ledent**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Nous présentons ici les premiers résultats géochronologiques obtenus par la méthode Sr-Rb relatifs à certaines roches du Précambrien ancien de l'Anti-Atlas. Quinze de ces déterminations figurent au tableau ci-joint.

Méthode utilisée. — Les minéraux ont été séparés et purifiés selon les techniques classiques. Les valeurs de concentration du rubidium et du strontium ont été obtenues par une méthode de dilution isotopique qui suit d'assez près les techniques mises au point par L. T. Aldrich et coll. (²). Les mesures de composition isotopique ont été faites à l'aide d'un spectrographe de masse de type de 32,7 cm de rayon de courbure. Les constantes utilisées pour le calcul de l'âge sont :

$$\lambda^{87\mathrm{Rb}} = 1.47 . 10^{-11}\,\mathrm{an}^{-1};$$
$$^{87}\mathrm{Rb} = 27.85\ \%;\qquad ^{88}\mathrm{Sr} = 82.60\ \%;\qquad ^{86}\mathrm{Sr} = 9.83\ \%;$$
$$^{87}\mathrm{Sr} = 6.97\ \%;\qquad ^{84}\mathrm{Sr} = 0.52\ \%.$$

Interprétation géologique. — Les résultats intéressent deux régions distinctes : la plaine précambrienne des Zenaga dans l'Anti-Atlas central et le massif du Kerdous dans l'Anti-Atlas occidental. Ces régions sont distantes de 200 km.

TABLEAU I.

N° du spécimen.	Roche et localité.	N° d'analyse.	Minéral analysé.	Rb (p.p.m.).	Sr com. (p.p.m.).	^{87}Sr rad. (p.p.m.).	% rad.	Ages apparents m.a. (Sr/Rb).	
Plaine des Zenaga.									
136 (R. G. G. 70.993)...	Granite d'Azguemerzi	L. 64	Biotite	692	36	2	44	690±35	
		L. 63	Muscovite	318	30	3	56	1669±85	
		L. 80	Roche totale	160	130	1.2	12	1772	1637±100
		L. 80 *bis*		173	147	1.1	10	1525	
		L. 80 *ter*		169	132	1.15	11	1615	
137/61 (R.G.G.70.992).	Granite de Tazenakht	L. 88	Muscovite	347	18	2.3	65	1584±65	
		L. 81	Roche totale	120	89	0.76	11	1507	1537± 90
		L. 81 *bis*		117	87	0,76	11	1551	
		L. 85		119	90	0.78	11	1552	
13 (R. G. G. 9053) ...	Pegmatite de Timrharhine	L. 60	Muscovite	1192	2.7	8	98	1653±50	
		L. 82	Microcline	1370	34	8	78	1460±45	
Massif du Kerdous.									
45/62 (R. G. G. 70.995).	Granite de l'Oued Amarhous	L. 74	Muscovite	782	6	6	94	1806±55	
		L. 83	Roche totale	115	92	1.2	16	2575	2595±130
		L. 83 *bis*		113	83	1.3	18	2615	
45/Cgl/62...........	Pegmatite dans le congl. de Tanalt	L. 73	Muscovite	612	14	5	83	1837±55	

Trois roches de la *plaine des Zenaga* ont fait l'objet d'études géochronologiques.

1. Le *granite d'Azguemerzi* (piste de Tazenakht à Talarouft), d'aspect orienté, est le produit d'une cataclase d'un granite porphyroïde. Les déterminations d'âge ont porté sur la biotite (690 ± 35 m. a.), la muscovite (1669 ± 85 m. a.) et sur la roche totale (moyenne de trois analyses : 1637 ± 100 m. a.).

2. *Le granite de Tazenakht* (puits près du centre de Tazenakht), également d'aspect gneissique, est leucocrate à hololeucocrate. Il s'agit ici encore d'une roche granitique cataclasée. La roche totale et sa muscovite ont donné respectivement : 1537 ± 90 (moyenne de trois analyses) et 1584 ± 65 m. a.

3. La *pegmatite à béryl de Timrharhine* (Sud des Zenaga) dont on a daté la muscovite et le microcline : respectivement 1635 ± 50 et 1460 ± 40 m. a.

Toutes ces roches appartiennent au cycle orogénique du Précambrien I. Alors que le granite d'Azguemerzi est considéré comme syntectonique, les deux autres roches sont post-tectoniques ([3]). Cette orogenèse s'est donc achevée il y a environ 1600 m. a.

Sur la bordure nord des Zenaga, près de Tarhdoute (Ouest de Tazenakht) les terrains du Précambrien I sont surmontés en discordance par les calcaires et quartzites du Précambrien II énergiquement redressés ([4]). Cependant l'accord qui existe, dans les limites des erreurs expérimentales, entre les âges des muscovites et des roches totales semble indiquer que l'orogenèse du Précambrien II n'a pas eu une influence suffisante pour « rajeunir » les âges des muscovites des roches du Précambrien I. Par contre, l'âge très bas (690 ± 35 m. a.) de la biotite d'Azguemerzi est un nouvel exemple du cas fréquemment observé de rajeunissement du mica noir sous l'action d'effets divers, notamment d'un métamorphisme même très peu intense ([5]).

En raison de la meilleure précision analytique des âges des muscovites, ce sont ces valeurs qui doivent être adoptées pour l'âge des granites correspondants, soit 1670 ± 85 m. a. pour le granite d'Azguemerzi et 1580 ± 65 m. a. pour le granite de Tazenakht ([6]).

D'après ce qu'on sait du comportement du rubidium et du strontium dans les minéraux nous devons choisir l'âge le plus ancien obtenu sur la muscovite (1650 ± 50 m. a.) comme représentant l'âge probable de la pegmatite de Timarharhine. Cependant sur le terrain de telles pegmatites recoupent non seulement les granites d'Azguemerzi, mais, dans certains cas, même des granites de Tazenakht auxquelles elles se rattachent ([7]).

Les résultats obtenus sont compatibles, soit avec la notion que les trois roches datées sont à peu près de même âge, voisin de la moyenne des trois âges retenus (1635 ± 65 m. a.), soit avec l'observation géologique qui indique une succession dans le temps que les chiffres ne reflètent que

partiellement, les différences étant moindres que les marges d'erreur des mesures.

Deux roches du *massif du Kerdous* ont été datées.

1. Le *granite du Gué d'Amarhous* sur le bord Sud du Jebel Lkst (piste d'Anzi à Tanalt) est un granite cataclasé à passées pegmatitiques. On a mesuré l'âge de la roche totale (2 600 $\pm$ 130 m. a.) et l'âge de la muscovite (1810 $\pm$ 55 m. a.).

2. Une pegmatite trouvée en galets dans le *conglomérat de Tanalt* à la base du Précambrien III. L'âge de la muscovite de cette pegmatite (1840 $\pm$ 55 m. a.) concorde avec celui de la muscovite du granite.

Des études récentes ont montré que le granite de l'oued Amarhous apparaît en boutonnière anticlinale complexe sous les quartzites du Jebel Lkst, attribués au Précambrien II, et appartient donc au substratum de ces quartzites. La valeur de l'âge trouvé pour la roche totale représente vraisemblablement l'âge réel de ce granite. Il est donc nettement plus ancien que les granites du Précambrien I de la cuvette des Zenaga.

Les muscovites, par contre, ont été « rajeunies » soit vers 1810 $\pm$ 55 m. a. (rajeunissement complet), soit à une époque plus récente (rajeunissement partiel). La concordance entre les âges des muscovites du granite et de la pegmatite, qu'il est difficile de croire purement fortuite, devrait soutenir la première hypothèse. Pourtant, certains arguments pétrographiques tels que la présence de deux générations de muscovite plaident plutôt en faveur de la seconde. Un rajeunissement total serait causé par un événement entièrement indépendant de l'orogenèse du Précambrien I voisine de 1600 m. a. : cet événement se serait déroulé il y a environ 1820 m. a. Un rajeunissement partiel pourrait être dû, par contre, à cette orogenèse.

Dans une communication antérieure ([8]) ont été présentés les âges obtenus sur la plupart de ces roches et minéraux par la méthode A-K. La comparaison des deux groupes de résultats montre que les âges apparents A-K sont généralement nettement inférieurs aux résultats obtenus par Sr-Rb; à l'exception toutefois de la muscovite de pegmatite de Timrharhine pour laquelle les chiffres A-K sont, tantôt égaux, tantôt supérieurs à 1650 $\pm$ 50 m. a.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) Une partie de l'équipement utilisé pour ce travail est la propriété de l'Association Euratum-U. L. B.-C. N. E. N. contrat n° 013-61-7 A. G. E. C.

([2]) L. T. Aldrich, G. W. Wetherill, C. L. Davies et G. R. Tilton, *J. Geophys. Res.*, 61, n° 2, 1956, p. 215.

([3]) G. Choubert, *XIX*e *Congrès Géol. Internat.*, Alger, Monogr. régionales, 3e série Maroc, n° 6, 1952, p. 77-95.

([4]) G. Choubert, H. et G. Termier, *Notes Serv. Géol. Maroc*, (85), 5, 1951, p. 9-34.

([5]) G. R. Tilton, G. L. Wetherill, G. L. Davies et C. A. Hopson, *Bull. Géol. Soc. Am.*, 69, 1958, p. 1469-1474; G. Monteyne-Poulaert, R. Delwiche, A. Safiannikoff et L. Cahen, *Bull. Soc. Belge Geol.*, 71, n° 2, 1962, p. 272-294; W. G. Deuser et

L. F. HERZOG, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 1997-2004; L. CAHEN, J. DELHAL, D. LEDENT et M. REINHARZ, *Ann. Soc. Geol de Belgique*, 86, n° 4, 1963, p. B 229-B 269.

(6) Les âges adoptés sont arrondis à la dizaine de millions d'années (m. a.) la plus proche.

(7) J. BOULADON, G. JOURAVSKY et PH. MORIN, *Notes Serv. Geol. Maroc*, (76), 3, 1950, p. 207-235; J. AGARD, *Ibid.*, (120), 8, 1954, p. 59-90; G. CHOUBERT, *loc. cit.*

(8) G. CHOUBERT, M. DIOURI, et A. FAURE-MURET, *Réunion de Lusaka de l'Ass. Serv. Geol. Africaine*, 1962 (sous presse dans *Notes Serv. Geol. Maroc*).

(Services de Minéralogie et de Géologie et de Géochimie nucléaires de l'Université libre de Bruxelles, Section de Géologie du Musée Royal de l'Afrique Centrale, Tervuren et Service de la Carte Géologique du Maroc, Rabat.)

MÉTALLOGÉNIE. — *Le manganèse dans la région de Tiaratine (Haut Atlas de Midelt, Maroc) : origine syngénétique et confrontation avec une théorie hydrothermale.* Note (*) de M. **Georges Pouit**, présentée par M. Jean Orcel.

Plusieurs lentilles de hausmannite et de magnétite, localisées dans le Lias inférieur à un niveau stratigraphique constant et en bordure de récifs, permettent de conclure à un dépôt de la minéralisation contemporain de la sédimentation bien que plusieurs arguments puissent être invoqués en faveur d'une venue hydrothermale d'âge atlasique.

A une cinquantaine de kilomètres à l'Est-Sud-Est de Midelt ([1]), on connaît deux gîtes stratiformes de manganèse dans le Lias inférieur : Tiaratine, situé sur le flanc Sud redressé, parfois déversé, de la ride anticlinale septentrionale de la bordure atlasique (J. Tarhioult), et Youdi, 8 km plus à l'Ouest sur le même anticlinal plus étalé et coupé de nombreuses failles. En outre, il existe des indices, soit en place, soit sous forme de rognons de hausmannite et magnétite au voisinage des failles, dans des formations récentes.

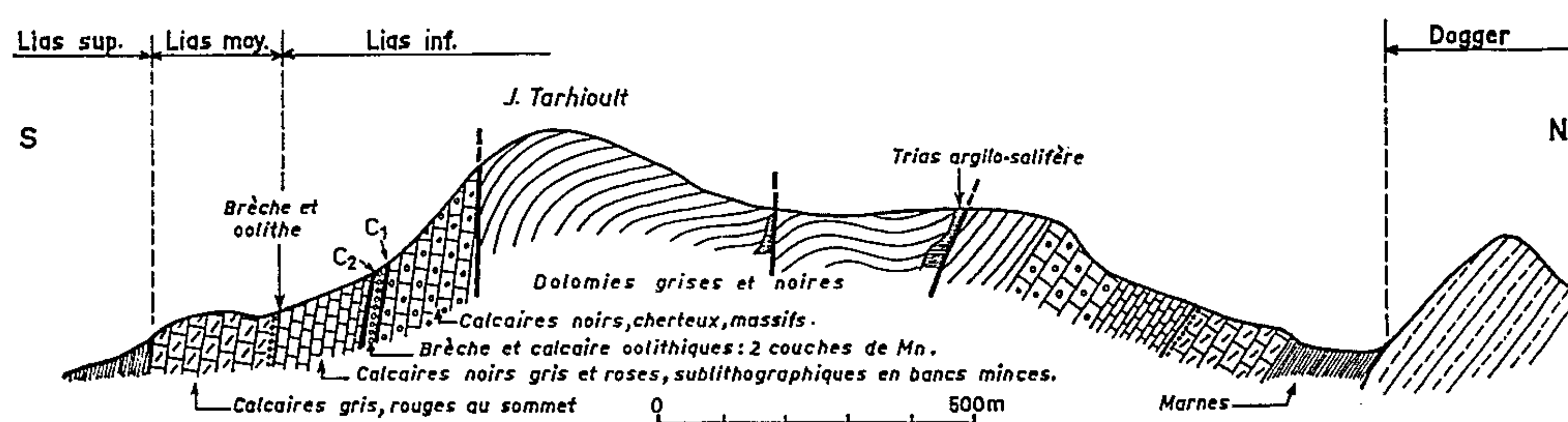
La succession stratigraphique locale ([2]), schématisée sur la coupe, varie peu entre Tiaratine et Youdi : puissances et lithologies des séries identiques, niveaux-repères continus. Quant à la structure, on retrouve les caractères bien connus de cette zone de l'Atlas : longs plis Est-Ouest, à cœur de Lias inférieur, séparés par des synclinaux plus évasés de Lias supérieur et de Dogger. L'axe anticlinal cassé contient des argiles salifères et des basaltes triasiques pincés, parfois (au Sud de la région étudiée) des roches basiques post-jurassiques et probablement contemporaines des premiers plissements atlasiques ([3]). Dans le détail la structure est plus complexe : nombreuses failles parallèles à l'axe anticlinal et jalonnées d'indices de Pb-Cu avec gangue carbonatée, de filons de fer (ankérite manganésifère, magnétite, hématite), exceptionnellement de manganèse (pyrolusite); déversement des plis vers le Sud ou plus généralement vers le Nord avec chevauchements ayant fait croire, à tort, dans l'oued Bou Selloum, à un épaississement du Lias en bordure Nord de l'Atlas.

A Tiaratine, il existe deux lentilles manganésifères subverticales, minéralisées sur plusieurs centaines de mètres, séparées par 20 m de brèche sédimentaire. La couche inférieure est constituée sur 5 m d'une alternance complexe de bancs de fer, de manganèse et de calcaires chocolats (jusqu'à 6 % de carbonates de manganèse) tandis que la couche supérieure est formée de hausmannite massive (0,50 à 1,20 m). La zonalité, compliquée dans le détail, fait apparaître un passage progressif sur les bordures des lentilles et parfois aux épontes à la magnétite et aux calcaires chocolats. L'association minéralogique comprend; hausmannite et magnétite principalement, hématite, jacobsite ([4]), pyrolusite, psilomélane, todorokite ([5]) et une gangue carbonatée peu abondante. A Youdi, seule

est présente la couche inférieure avec un faible pendage Ouest. Elle est coupée par une faille où l'on trouve, dans un remplissage de calcite, les éléments bréchifiés de la couche et des roches encaissantes. A Youdi et Tiaratine un diastème (avec « poupées ferrugineuses ») apparaît au sommet des couches. Signalons enfin la présence de braunite sur un indice.

Deux caractères importants concernant la localisation de la minéralisation par rapport à son environnement sédimentaire méritent d'être signalés :

1. La minéralisation se développe toujours au mur ou au toit d'un même niveau stratigraphique, représenté par une brèche sédimentaire à galets épars de calcaires noirs et à ciment de calcaire oolithique gris foncé (Tiaratine). Latéralement cette brèche peut passer à un calcaire coquillier



Coupe schématique de l'anticlinal de Tiaratine
(C_1, lentille inférieure; C_2, lentille supérieure).

oolithique à éléments bréchiques rares (Youdi). Le passage progressif de l'un à l'autre faciès a été plusieurs fois observé. Ce niveau marque la limite des calcaires noirs massifs à cherts (avec *Arnioceras*) et des calcaires gris noirâtres sub-lithographiques, en bancs décimétriques, qui contiennent une centaine de mètres plus haut un niveau-repère continu à *Echioceras* ([4]).

2. A ce niveau la minéralisation se localise à la bordure de bourgeonnements récifaux (biohermes) constitués de calcaires gris, rougeâtres au sommet, sur lesquels la brèche et les couches viennent buter ([6]).

Cette localisation de la minéralisation est extrêmement nette à Tiaratine et Youdi. A l'Est de Youdi nous avons retrouvé, en bordure de récifs, la brèche et des indices de la couche de Tiaratine sur les deux flancs d'un synclinal pincé. Enfin, les autres indices connus sous forme de rognons de fer et de manganèse sont toujours localisés en bordure de récifs. Toutefois, dans plusieurs cas, le contact de la brèche avec un récif est stérile.

Ainsi, en des points distants de plusieurs kilomètres, dans des conditions structurales différentes — flanc anticlinal déversé à Tiaratine, série subhorizontale à Youdi, synclinal pincé sur un indice — le contrôle sédimentaire de la minéralisation reste constant : même niveau stratigraphique

et bordure de récif. Il est à noter en particulier que si la lithologie du niveau minéralisé change — brèche sédimentaire ou calcaire oolithique — les caractères sédimentologiques qu'il traduit restent semblables : milieu agité, courants sous-marins, etc. Ces deux caractères identiques sur deux gîtes, un indice et probablement de nombreux autres indices impliquent nécessairement que la minéralisation s'est mise en place au moment de la sédimentation (syngenèse) comme l'avaient supposé J. Bouladon et H. Vincienne.

Toutefois, si l'on suppose *a priori* que la minéralisation est hydrothermale, d'âge atlasique, contemporaine des injections de magma basique dans le cœur des anticlinaux, certains arguments peuvent être valablement invoqués : glissements les uns sur les autres de bancs amenés à la verticale favorisant la circulation de venues hydrothermales (valable pour Tiaratine seulement) et surtout présence dans les failles du cœur de l'anticlinal de calcaires chocolats (avec manganèse et fer) et même de filons pénéconcordants de magnétite dans les calcaires noirs du Lias inférieur à l'Est de Tiaratine.

Le débat concernant les gîtes stratiformes et résultant de l'ambiguïté entre des observations dont l'interprétation est syngénétique ou épigénétique peut être rouvert une fois de plus. De nombreux autres arguments et observations d'ordre sédimentologique, tectonique ou minéralogique pourraient être discutés en faveur de l'une ou de l'autre hypothèse, mais l'association spatiale plus ou moins étroite de filons et de couches de magnétite doit être particulièrement signalée. Ces discussions, souvent prématurées, concernant l'origine du manganèse, se rapportent à des mécanismes obscurs et hypothétiques. Leur intérêt certain ne doit pas masquer le rôle prépondérant des faits d'observation concernant la localisation et le mode de dépôt de la minéralisation. A Tiaratine, ces faits suffisent à montrer que la minéralisation est syngénétique et ils impliquent obligatoirement que l'hypothèse hydrothermale classique doit être rejetée. Comme corollaire, on peut en déduire que les arguments utilisés dans cette hypothèse, en particulier la présence de filons de magnétite et de calcaires chocolats dans les failles, la paragenèse considérée généralement comme de haute température, la relation dans certains cas avec la tectonique et la structure, doivent être considérées soit comme des phénomènes de second ordre qui ont remanié et transformé une minéralisation primaire syngénétique, soit comme indépendants de celle-ci.

La méthode de recherche ainsi définie, bien que n'expliquant pas encore les mécanismes détaillés qui ont abouti à créer un gîte tel que nous l'observons, apporte pourtant des guides de recherche minière évidents, relativement précis dans le cas de Tiaratine, et oriente la recherche des mécanismes eux-mêmes pour trouver de nouveaux guides. Ajoutons que si l'on admet l'hypothèse suivant laquelle les indices de fer connus dans les failles représentent des remaniements, on peut considérer, par analogie

et en se référant aux résultats obtenus par A. Emberger (7), que les minéralisations plombeuses qui leur sont associées dans toute cette région de l'Atlas peuvent résulter non d'une minéralisation hydrothermale primaire d'âge atlasique mais d'une remise en mouvement probablement à cette époque d'une minéralisation préexistante, stratiforme ou filonienne, concentrée ou dispersée, et cachée.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) G. Dubar, *Carte géologique provisoire du Haut-Atlas de Midelt et notice explicative* (*Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, nos 59 et 59 *bis*, 1943).

(2) Une stratigraphie basée sur l'étude des faunes récoltées est en cours d'établissement par R. du Dresnay et nous en avons utilisé certains éléments. Les renseignements qu'elle fournit, bien que précieux pour l'étude d'un gîte stratiforme, sortiraient du cadre métallogénique de cette Note.

(3) J. Agard, J. Destombes et A. Jeannette, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, no 117, 1953 p. 275.

(4) H. Vincienne, *Symposium du Manganèse* (*XXe Cong. géol. intern. Mexico*, 1956).

(5) G. Jouravsky, et G. Pouit L. Ortelli, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, t.22, 1963, p. 99.

(6) J. Bouladon avait en 1954 signalé la présence d'un récif à Tiaratine (rapport inédit).

(7) A. Emberger a distingué à Mibladen plusieurs phases superposées de minéralisations dont les plus récentes proviennent dans certains cas d'un remaniement de plus anciennes (*Éléments pour une synthèse métallogénique du district plombifère de la Haute-Moulouya*, à paraître dans *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*).

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur des Charophytes remarquables du Crétacé terminal.* Note (*) de M. LOUIS GRAMBAST, transmise par M. Louis Emberger.

Dans l'embranchement des Charophytes la lignée évolutive la plus nette que l'on connaisse actuellement ([1]) est celle montrée par les *Clavatoraceæ*, famille se singularisant par l'existence, autour de la gyrogonite, d'une enveloppe supplémentaire spéciale, l'utricule.

Comme toutes les Charophytes post-paléozoïques, les *Clavatoraceæ* sont issues des *Porocharaceæ* ([2]) et particulièrement, semble-t-il, de formes telles que *Stellatochara* qui, dès le Trias, montrent des gyrogonites dépourvues d'utricule mais dont la structure (cinq cellules spiralées sénestres, zone apicale étirée en un col ouvert à son sommet), est par ailleurs identique à celle des *Clavatoraceæ*.

Chez ces dernières l'évolution porte essentiellement sur l'utricule, lequel est constitué de rameaux végétatifs peu différenciés chez les plus anciennes (*Echinochara* Peck du Kimmeridgien), et acquiert progressivement une structure complexe et très précisément définie.

Auparavant, le groupe n'était connu que jusqu'au Cénomanien, étage dans lequel *Atopochara multivolvis* Peck a été trouvé aux États-Unis ([3]) et en Espagne ([1]). Nous avons récemment décrit une *Clavatoraceæ* absolument typique, d'un genre nouveau, *Septorella brachycera* Gramb. ([2]) provenant du Crétacé terminal (Rognacien) de Provence.

Des couches très légèrement plus anciennes, du Bégudien provençal, nous ont fourni une autre espèce *Septorella campylopoda* n. sp. ([5]) (*fig.* 3-5).

Malgré des différences importantes dans la taille et l'aspect général, les deux espèces présentent une structure fondamentale très semblable. Leur utricule, composé de cellules nombreuses essentiellement verticales, est caractérisé par l'existence de six pores accessoires entourant le pore apical. Une telle disposition s'éloigne très sensiblement de l'architecture des *Clavatoraceæ* connues jusqu'ici.

Chez *S. brachycera* chacun des groupes entourant l'un des six pores secondaires est constitué en général de sept cellules basales allongées, de trois cellules apicales et de deux latérales ; les basales s'insèrent directement sur le rameau porteur auquel l'utricule est donc intimement soudé par toute sa partie inférieure. Les pores latéraux s'ouvrent à l'extrémité d'expansions assez courtes.

Chez *S. campyloda* chaque groupe comprend le plus souvent six cellules basales et trois apicales seulement ; la partie inférieure sensiblement recourbée n'est fixée au rameau porteur que par une surface relativement faible ; de ce fait, l'utricule peut en être complètement détaché, toutefois

des vestiges de ce rameau restent assez fréquemment attachés à l'extrémité basale. Il n'y a pas d'expansions latérales.

Dans le détail, d'assez nombreuses variations peuvent être observées par rapport à ces schémas fondamentaux.

La gyrogonite des *Septorella*, dont la paroi est intimement soudée à l'utricule, est difficilement observable. Les sutures intercellulaires spiralées, très faiblement marquées, sont toutefois décelables dans la cavité centrale. On doit noter que si le pore apical de l'utricule communique avec celui de la gyrogonite, cette dernière, de structure normale, ne présente pas de pores latéraux. Ceux de l'utricule, sans relation avec l'intérieur, ne sont donc pas fonctionnels et correspondent sans doute à la présence, dans chaque groupe fondamental, d'une petite cellule centrale dépourvue de calcification.

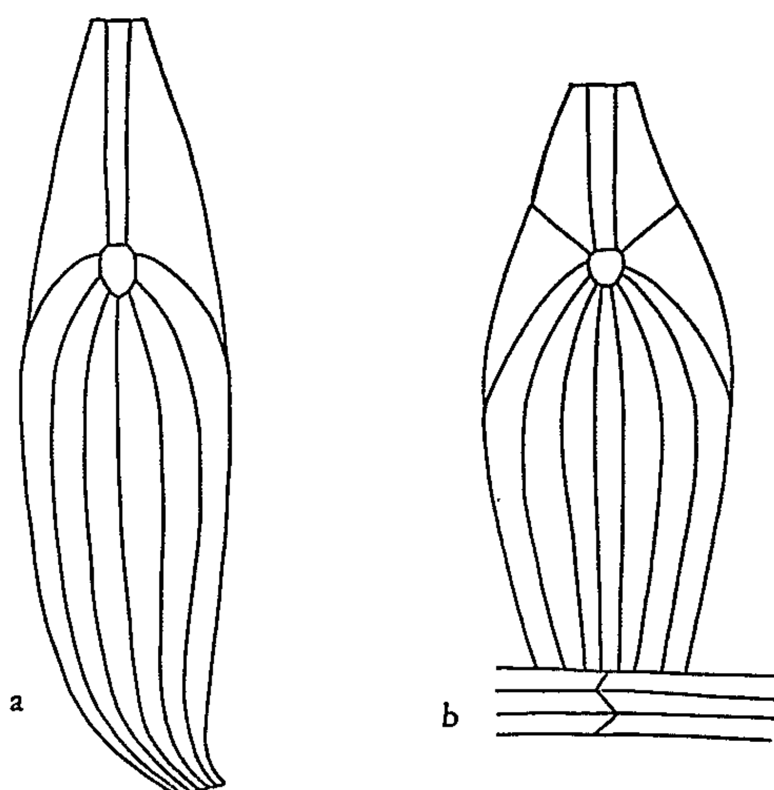


Schéma de la constitution des unités structurales de l'utricule chez *Septorella campylopoda* n. sp. (*a*) et *S. brachycera* Gramb. (*b*).

Ces deux espèces structuralement et chronologiquement très proches semblent être liées par des relations phylogénétiques étroites ; il est vraisemblable que *S. campylopoda* dont la plupart des caractères annoncent les particularités de *S. brachycera*, en représente la souche même.

Du point de vue stratigraphique, si, dans l'ensemble, la riche flore de Charophytes du Bégudo-Rognacien de Provence et du Languedoc est très homogène et tend donc à nous faire considérer que ces formations devraient

Explication des Figures.

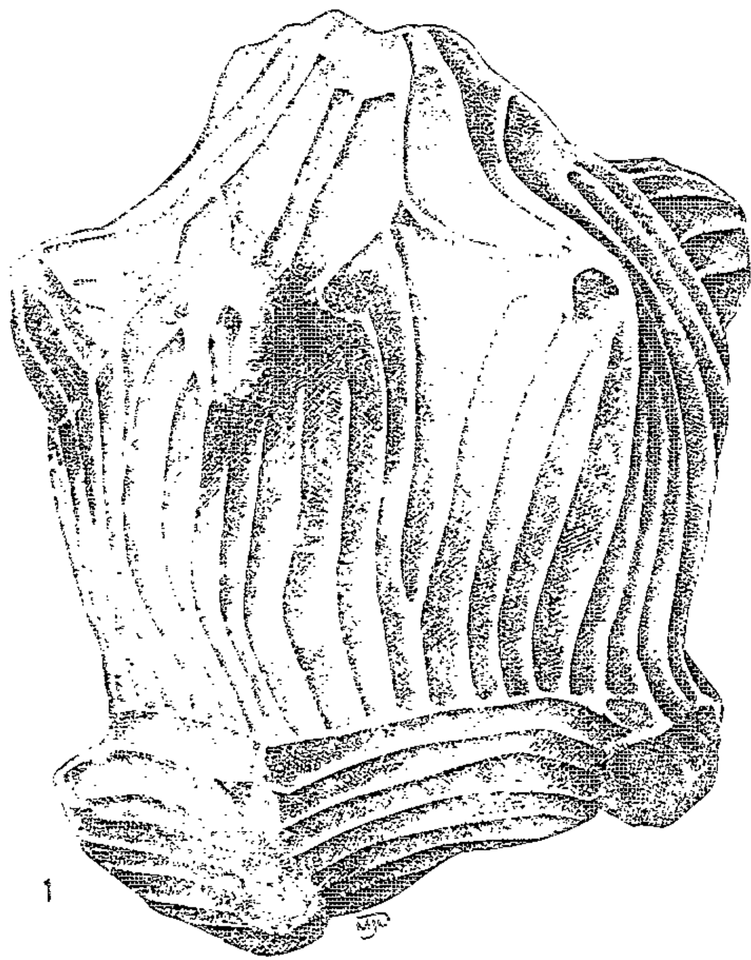
Fig. 1. — *Septorella brachycera* Gramb., Holotype, profil (G × 80).

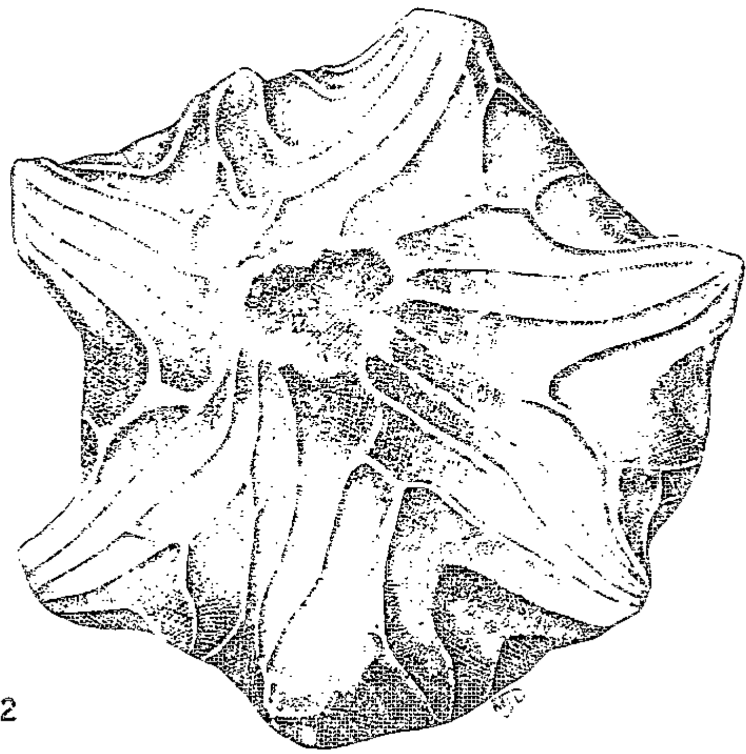
Fig. 2. — Id., vue apicale.

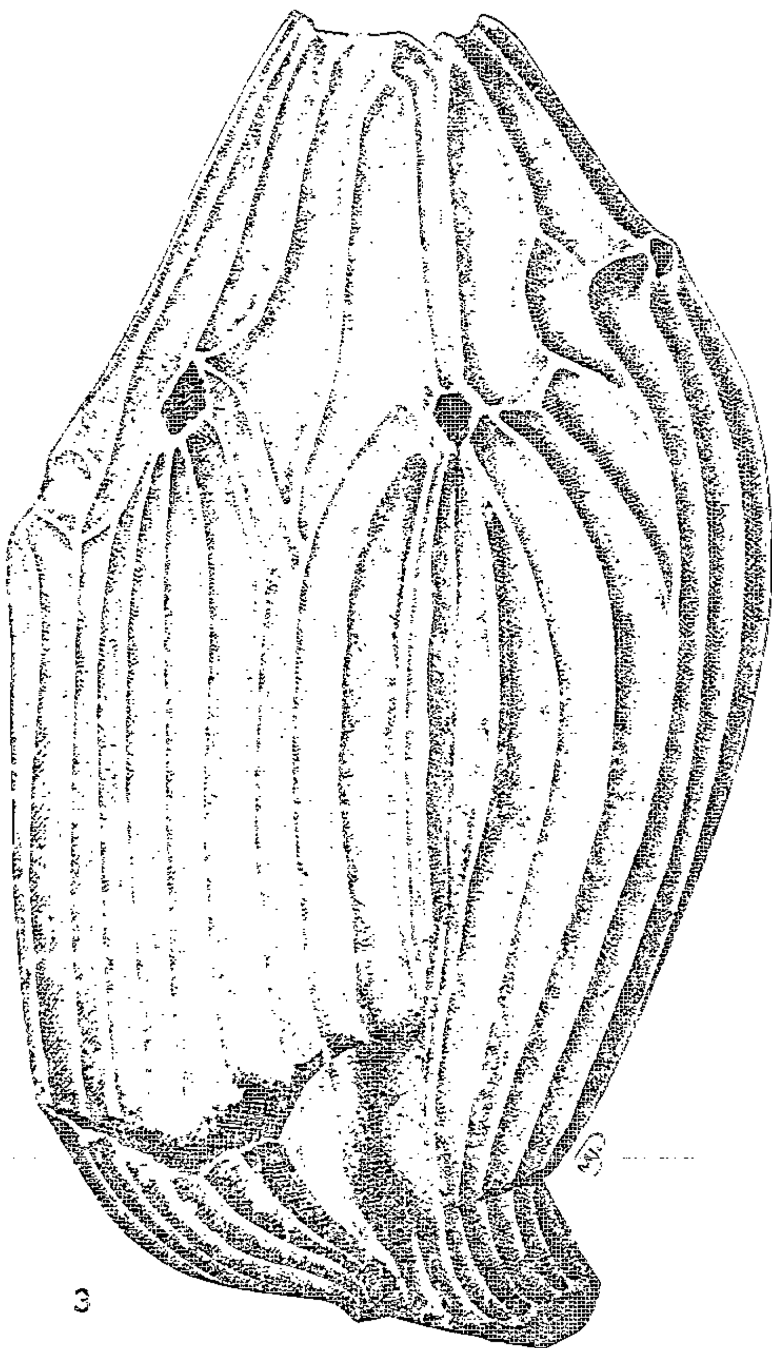
Fig. 3. — *Septorella campylopoda* n. sp., Holotype, profil (G × 80).

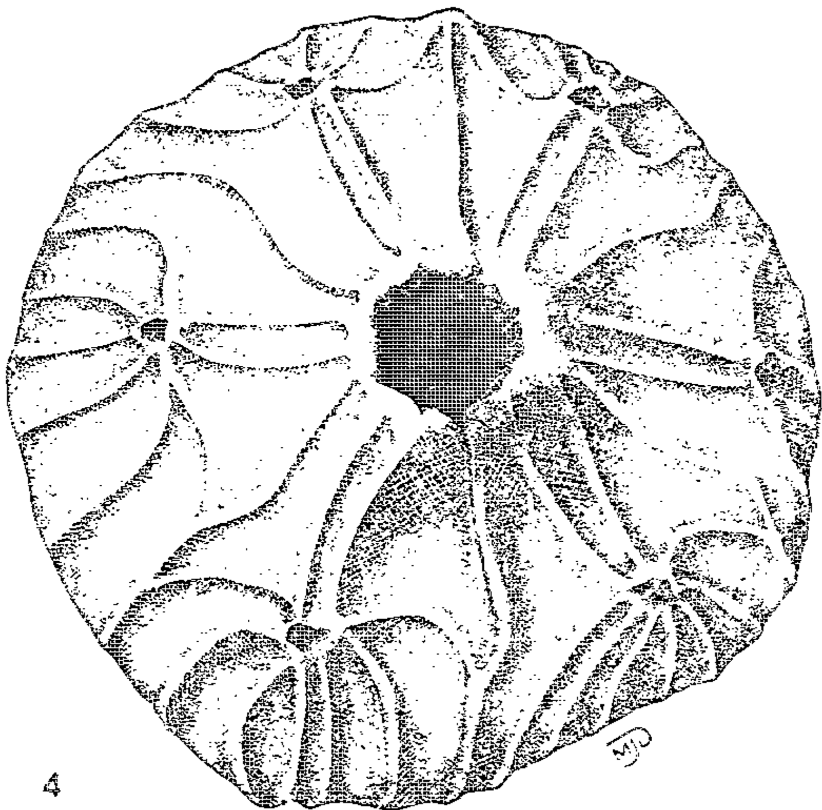
Fig. 4. — Id., vue apicale.

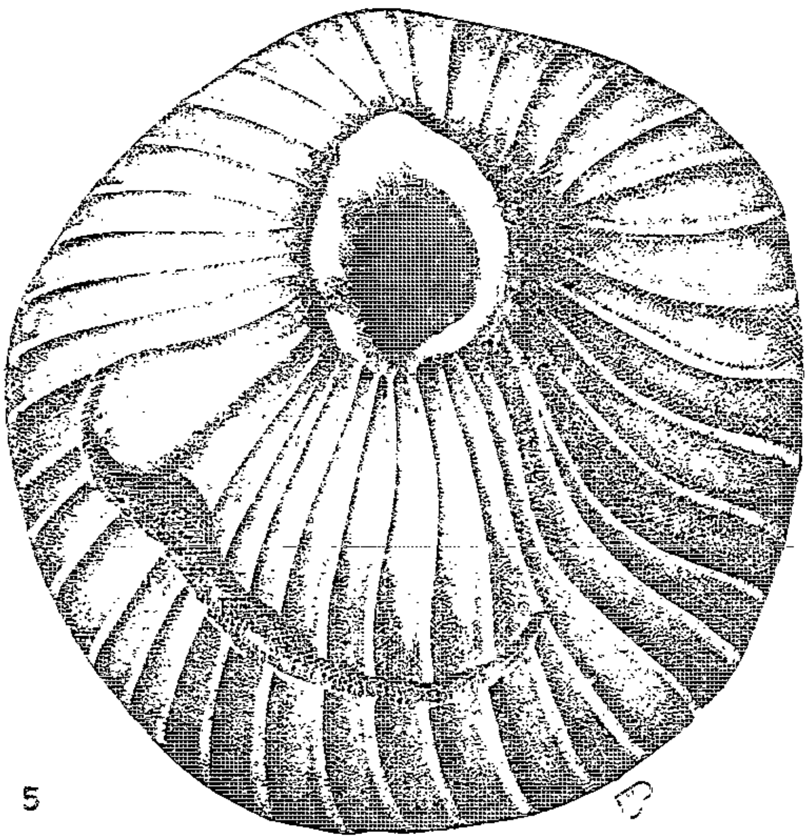
Fig. 5. — Id., vue basale.


1


2


3


4


5

être groupées en un même étage, des nuances peuvent toutefois être perçues ; ainsi, pour les *Septorella*, *S. campylopoda* serait confiné aux horizons inférieurs, bégudiens et *S. brachycera* développé surtout dans les niveaux supérieurs, rognaciens. Cependant, si cette dernière espèce a été rencontrée en plusieurs localités des Alpilles et du Languedoc, *S. campylopoda* n'est connu, à ce jour, que du gisement type, aux environs de Gardanne.

Fait exceptionnel, les fructifications des *Septorella* sont trouvées en liaison directe avec des restes de rameaux, ceci de façon constante chez *S. brachycera* et fréquente chez *S. campylopoda*. Ces rameaux sont constitués d'une cellule centrale à paroi épaisse et de cellules corticantes petites et nombreuses dont les parois externes ne sont pas conservées, les parois latérales constituant des crêtes de faible relief. Des fragments isolés de tiges, tout à fait semblables, abondent dans les couches à *Septorella*. Une telle structure diffère très sensiblement de celle que l'on connaît chez les Charophytes modernes dans lesquelles les cellules corticantes, relativement plus importantes sont, d'une façon générale, calcifiées sur tout leur pourtour, constituant des tubes fermés.

Des restes de tiges du type particulier que montre *Septorella* sont fréquents dans les formations mésozoïques, au Crétacé supérieur par exemple, ceci toutefois, très souvent, sans aucune association décelable avec des *Clavatoraceæ*. On sait, d'autre part ([6]), que des *Clavator* peuvent présenter des structures végétatives beaucoup plus proches de celles des Charophytes modernes. Il n'est donc pas possible de considérer la disposition spéciale décrite comme caractéristique de cette famille.

Il est intéressant de constater la persistance au Crétacé terminal de *Clavatoraceæ* absolument typiques. Ce groupe paraît bien confiné au Mésozoïque ; aucune *Clavatoraceæ* vraie n'a été observée au Tertiaire ([7]). Ainsi la découverte des *Septorella* nous permet de rapprocher l'histoire de ces Charophytes de celle de certains groupes animaux, tels que les Dinosauriens ou les Ammonites, qui de même, après un grand développement au Jurassique et au Crétacé, subsistent jusqu'au terme de cette période et s'éteignent brusquement avec elle.

Les *Septorella* nous montrent donc le dernier terme connu, le plus différencié, de la série des *Clavatoraceæ*. Dans cette série évolutive remarquable se trouve donc spécialement accusée la tendance, fondamentale chez les Charophytes, à la constitution d'enveloppes protectrices complexes autour des éléments reproducteurs. Une telle particularité est de celles qui éloignent les Charophytes des Algues, parmi lesquelles on les classe encore très souvent, et les rapprochent davantage des végétaux supérieurs.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) L. GRAMBAST, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 557.

([2]) L. GRAMBAST, *Natural. monspel.*, sér. Bot., 14, 1962, p. 63-86.

([3]) R. E. PECK, *Geol. Surv. Prof. Paper*, 294 A, 1957, p. 1-44.

(4) P. FEUILLÉE et L. GRAMBAST, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 7, 1961, p. 203-204.

(5) *Septorella campylopoda* n. sp. Diagnose : *Utricule présentant six pores secondaires non portés sur des expansions latérales. Région basale recourbée, faiblement ou non soudée au rameau végétatif. Dimensions :* 1100-1500 μ *de long sur* 650-950 μ *de large.* Holotype : C 450-9, coll. Grambast. Paratypes : C 450-10 à 14, coll. Grambast. Localité type : Gardanne, route de Gréasque (Bouches-du-Rhône). Niveau type : Bégudien (Maestrichtien), Crétacé supérieur.

(6) T. M. HARRIS, *Brit. Mus.* (*Nat. Hist.*), 1939, p. 1-83.

(7) *Anomalochara* Maslov (*Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 138, nº 3, 1961, p. 677-680), ne paraît pas correspondre à des restes de Charophytes.

(*Institut de Botanique, Montpellier.*)

HYDROLOGIE. — *Les lois de la concentration en chlore des eaux souterraines par dissolution dans un terrain partiellementlessivé en amont.* Note (*) de M. **Marc Schoeller**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une nappe captive, dans un terrain partiellement lessivé en amont, la méthode du chlore permet de calculer la distribution des isochlores et du coefficient a'/V et a''/V.

Dans notre Note précédente [1], nous avions établi les lois de la concentration en chlore des eaux des nappes souterraines dans un terrain non lessivé. Mais nous avons remarqué que dans un grand nombre de cas la courbe de la concentration du chlore en fonction de la distance présente un point d'inflexion. Ceci nous a amené à considérer les cas de terrain aquifère, mur et toit lessivés par la circulation de l'eau dans la zone amont.

Soit R_m la teneur maximale en sels des terrains d'une nappe à l'origine. Par suite du lessivage, elle passe de R_m à R_{mt} et la concentration maximale correspondante dans l'eau passe de C_m à C_{mt}.

Soit C_t la concentration effective dans l'eau au temps t, on a donc

$$\frac{dC}{dt} = a\,(C_m - C_t), \qquad (1)$$

a étant une constante de dissolution.

On admettra que le rapport entre la concentration dans l'eau et la concentration dans la roche reste constant tout le long du trajet, c'est-à-dire que $C/R = b$.

Mais on obtient des équations difficilement applicables, car on ne connaît ni le volume de l'eau, ni le volume de la roche du système aquifère.

Dans le cas d'un terrain non lessivé nous avions admis :

$$\frac{dC}{dt} = a\,(C_m - C), \qquad (2)$$

$$\frac{dC}{dx} = \frac{a}{V}\,(C_m - C), \qquad (3)$$

C étant la concentration à la distance x et V la vitesse de circulation de l'eau.

Le facteur a, dans lequel rentre la vitesse de diffusion des éléments dans la roche est fonction de C, i. e., aussi de x. En effet les roches situées en amont ont été lessivées par l'eau beaucoup plus que les roches en aval, la vitesse de dissolution $a\,(C_m - C)$ ayant été plus grande en amont qu'en aval. C'est admettre que la concentration dans le terrain est plus grande vers l'aval et par conséquent le passage des éléments de la roche vers l'eau est plus grand vers l'aval. Le facteur de passage croît donc dans le même sens que C. Nous admettrons en première approximation

que $a = a'C$, d'où

$$\frac{dC}{dx} = \frac{a'}{V}(C_m - C)\,C,$$

d'où nous obtenons finalement

$$x - x_0 = \frac{2,3}{\frac{a'}{V}C_m}\log\left(\frac{C_m - C_0}{C_0}\,\frac{C}{C_m - C}\right),$$

C_0 étant la concentration de l'eau à l'origine x_0 et C la concentration à la distance x.

A partir de la formule (3) (terrain non lessivé), nous pouvons admettre qu'à la place de a ou de $a'C$ l'on ait $a'C + b$.

Nous avons alors

$$\frac{dC}{dx} = \frac{a'}{V}(C_m - C)\,(C + b),$$

b représente ce qui à l'amont n'est pas dissous malgré le lessivage : quand $C = 0$, $dC/dx = (a'/V)\,C_m b$ a une certaine valeur.

Nous obtenons alors

$$x - x_0 = \frac{1}{\frac{a'}{V}(C_m + b)}\,\mathrm{Log}\,e\left(\frac{C_m - C_0}{C_0 + b}\,\frac{C + b}{C_m - C}\right).$$

Nous avons en outre établi d'autres formules; nous avons par exemple remplacé a par

$$\frac{a''}{V}[C + (C_m - C)\,\beta]\,\frac{C_m + \beta}{C_m}$$

et l'équation finale devient

$$x - x_0 = \frac{1}{\frac{a''}{V}(C_m + \beta)}\,\mathrm{Log}\,e\left(\left(\frac{C}{C_m - C} + \beta\right)\frac{C_m - C_0}{C_0 + \beta}\right).$$

Il est bien entendu que toutes ces formules ne sont valables que pour le chlore ou la concentration totale en ions lorsque celle-ci est élevée, comme nous l'avons dit dans notre Note précédente.

Nous avons examiné les isochlores ou les isocônes d'un certain nombre de nappes captives en particulier de gisements de pétrole.

Il y a concordance entre les courbes observées et les courbes théoriques telles qu'elles ressortent des équations précédentes. De ces différentes formules, nous avons pu calculer les rapports a'/V et a''/V de 17 nappes profondes. Toutes les valeurs obtenues sont de même ordre de grandeur. Pour 14 nappes, ces rapports varient de 4.10^{-9} à 5.10^{-8} et pour les trois autres de 5.10^{-7} à 6.10^{-6}.

Les rapports a'/V et a''/V sont nettement plus faibles dans le cas présent que le rapport a/V du cas d'un terrain non lessivé en amont.

Cependant, si nous comparons les valeurs A qui, suivant le cas, sont égales à

$$\frac{1}{\frac{a}{V}},\quad \frac{1}{\frac{a'}{V}C_m},\quad \frac{1}{\frac{a'}{V}(C_m+b)},\quad \frac{1}{\frac{a'}{V}(C_m+\beta)},$$

nous constatons que toutes les valeurs de A sont de l'ordre de 10^4 presque toutes comprises entre 1.10^4 et 20.10^4.

(*) Séance du 6 janvier 1964.
(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3195.

(*Laboratoire d'Hydrogéologie-Géochimie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

IONOSPHÈRE. — *Augmentation du gradient d'ionisation dans la proche magnétosphère en périodes de forte activité magnétique.* Note (*) de Mlle YVONNE CORCUFF et M. MICHEL DELAROCHE, transmise par M. Jean Coulomb.

L'analyse de quelques sifflements multiples, enregistrés à Poitiers (coord. géom. : 49,5°N-81,8°E) au cours de la phase de recouvrement des orages magnétiques, permet de conclure à l'existence de forts gradients d'ionisation à des distances géocentriques inférieures à trois rayons terrestres.

Le spectrogramme d'un sifflement, ou, plus généralement, d'un « nose whistler » (1), présente fréquemment plusieurs composantes dues à un même éclair, dont la fréquence de « nose », f_n, décroît uniformément en même temps que croît la dispersion ou le temps de propagation t_n correspondant. Chaque composante provient d'une trajectoire discrète bien localisée dans l'espace, dont la position, définie soit par la latitude θ du point où elle coupe le sol, soit par la distance géocentrique r_e du point où elle rencontre le plan de l'équateur géomagnétique, est déterminée par la valeur de f_n. En effet, cette fréquence, pour laquelle le temps de propagation de l'énergie est minimal, est liée à la gyrofréquence électronique f_{He} au point d'altitude r_e, par la relation $f_n = 0,4 f_{He}$ (2). Par ailleurs, t_n est proportionnel à l'ionisation du milieu traversé et particulièrement à celle présente au voisinage du sommet de la trajectoire (3). Chaque couple de valeurs (f_n, t_n) renferme donc une information sur la densité électronique en un point donné du plan équatorial. Cette remarque est à la base des méthodes développées par J. H. Pope (4) et R. L. Smith (2) pour étudier, à partir des sifflements, la forme d'un profil d'ionisation instantané ou moyen. Il résulte de leurs travaux que la variation régulière de f_n en fonction de t_n traduit une diminution uniforme de la densité électronique dans la magnétosphère avec l'altitude.

Mais il y a parfois, sur le spectrogramme, chevauchement des composantes, le temps t_n augmentant moins vite ou diminuant avec f_n à partir d'une certaine composante. D. L. Carpenter (5) interprète ce phénomène, récemment découvert, par l'existence d'une véritable faille dans la forme du profil électronique. Elle serait toujours présente, mais à des distances d'autant plus faibles que l'activité magnétique est plus grande; les distances minimales trouvées sont de l'ordre de 2,5 à 3,5 rayons terrestres R.

Dès lors, il paraissait intéressant de rechercher si, à Poitiers, où la ligne de force culmine dans le plan équatorial à 1,9 R (6), il était possible d'observer ce phénomène. Or, les sifflements multiples n'y ont, en général, que deux ou trois composantes, et les fréquences de « nose » étant, en outre, trop élevées pour être enregistrées, les couples (f_n, t_n) y sont inconnus. Toutefois, les valeurs de f_n ont pu être déterminées en appliquant aux

composantes les plus nettes la méthode d'extrapolation de R. L. Smith et D. L. Carpenter ([7]). Le seul paramètre calculé systématiquement est D_0 ([8]), caractéristique de la dispersion. Son expression dans le système M. K. S. A. rationalisé, s'écrit

$$D_0 = \left(\frac{e}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_\Gamma \left(\frac{N}{H}\right)^{\frac{1}{2}} ds, \tag{1}$$

où H et f_H, intensités du champ magnétique et de la gyrofréquence en un point de la ligne de force Γ, sont telles que $f_H = \mu_0 e H/2\pi m$. La densité électronique N varie tout au long de Γ suivant une certaine loi qu'on peut choisir *a priori*, puisque la forme du profil électronique est peu

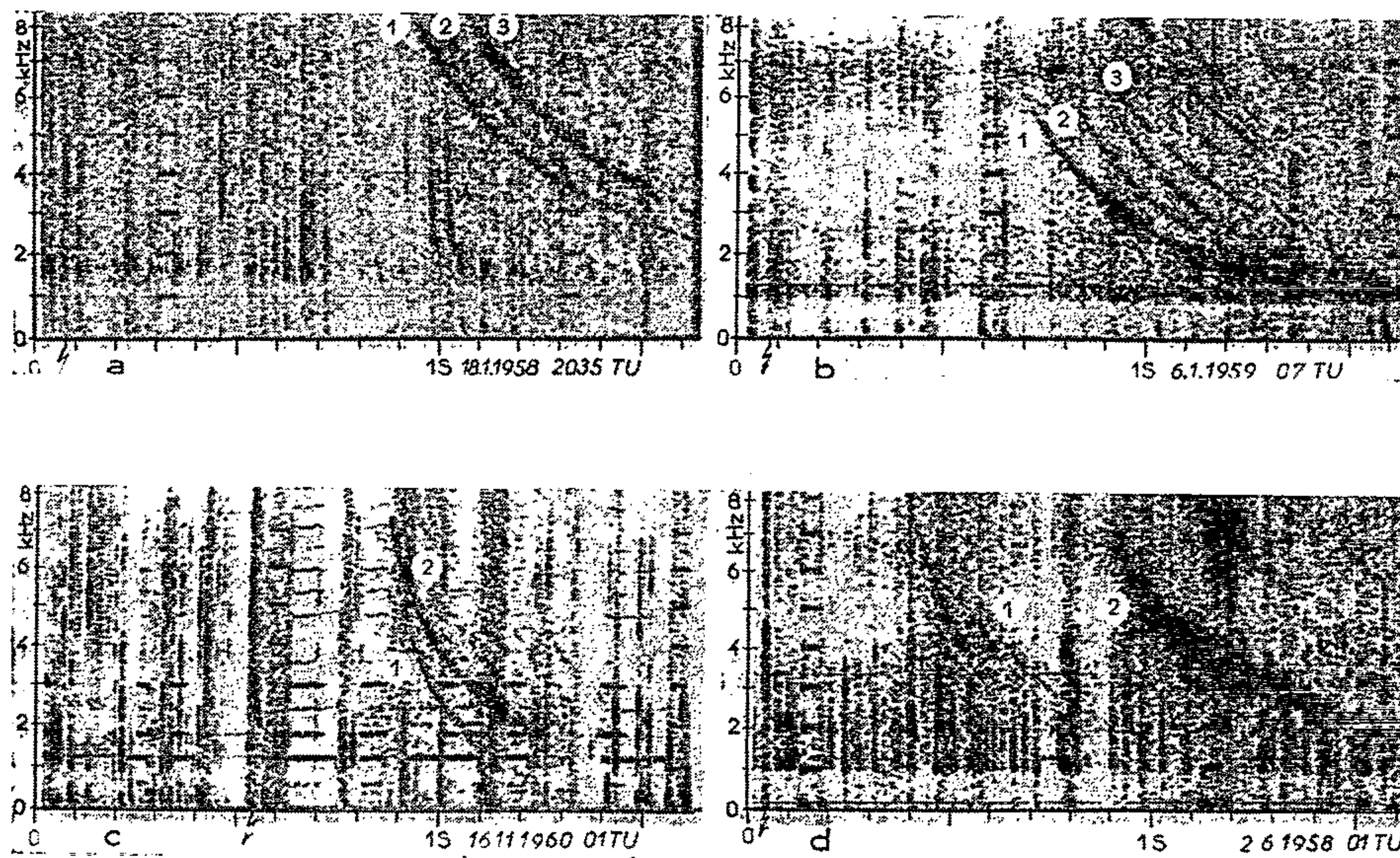


Fig. 1.

(*a*) 1 : $D_0 = 75{,}5\ s^{1/2}$; $f_n = 29$ kHz.
2 : $D_0 = 80$; $f_n = 26$
3 : $D_0 = 85$; $f_n = 20$

(*b*) 1 : $D_0 = 49\ s^{1/2}$; $f_n = 36$ kHz.
2 : $D_0 = 54$; $f_n = 17$
3 : $D_0 = 57$; $f_n = 10$

(*c*) 1 : $D_0 = 22{,}8\ s^{1/2}$; $f_n = 10$ kHz.
2 : $D_0 = 29{,}6$; $f_n = 33$

(*d*) 1 : $D_0 = 39{,}5\ s^{1/2}$; $f_n = 44$ kHz
2 : $D_0 = 69$; $f_n = 68$

sensible à ce choix ([9]). La loi $N = kf_H$ ([2]), considérée comme la plus plausible, sera adoptée. Elle peut être substituée à N dans l'équation (1) à condition que l'intégration ne soit étendue qu'à la partie de trajectoire où cette loi est valable, soit au-delà de 500 km environ, limite estimée de l'ionosphère. On trouve alors que la constante de proportionnalité k, appelée facteur d'échelle de la distribution, est définie par

$$k = \frac{400}{9}\left(\frac{D'_0}{\mu'_0}\right)^2,$$

où $\mathcal{L}'$, exprimée en km.10^{-4}, et D'_0 sont respectivement la longueur de la ligne Γ et la dispersion D_0 dont on a soustrait la contribution moyenne de l'ionosphère.

L'ionisation N_e, au point où Γ culmine dans le plan équatorial, se calcule facilement, la gyrofréquence y étant égale à $f_n/0,4$. Si f_n est évaluée en kilohertz, on a

$$N_e\,(\text{él/cm}^3) = \frac{f_n}{9}\left(\frac{D'_0}{\mathcal{L}'}\right)^2. \tag{2}$$

Les spectrogrammes de quatre des sifflements étudiés sont reproduits sur la figure 1; ce sont ceux des 18 janvier 1958 à 20 h 35 m T. U. (*a*),

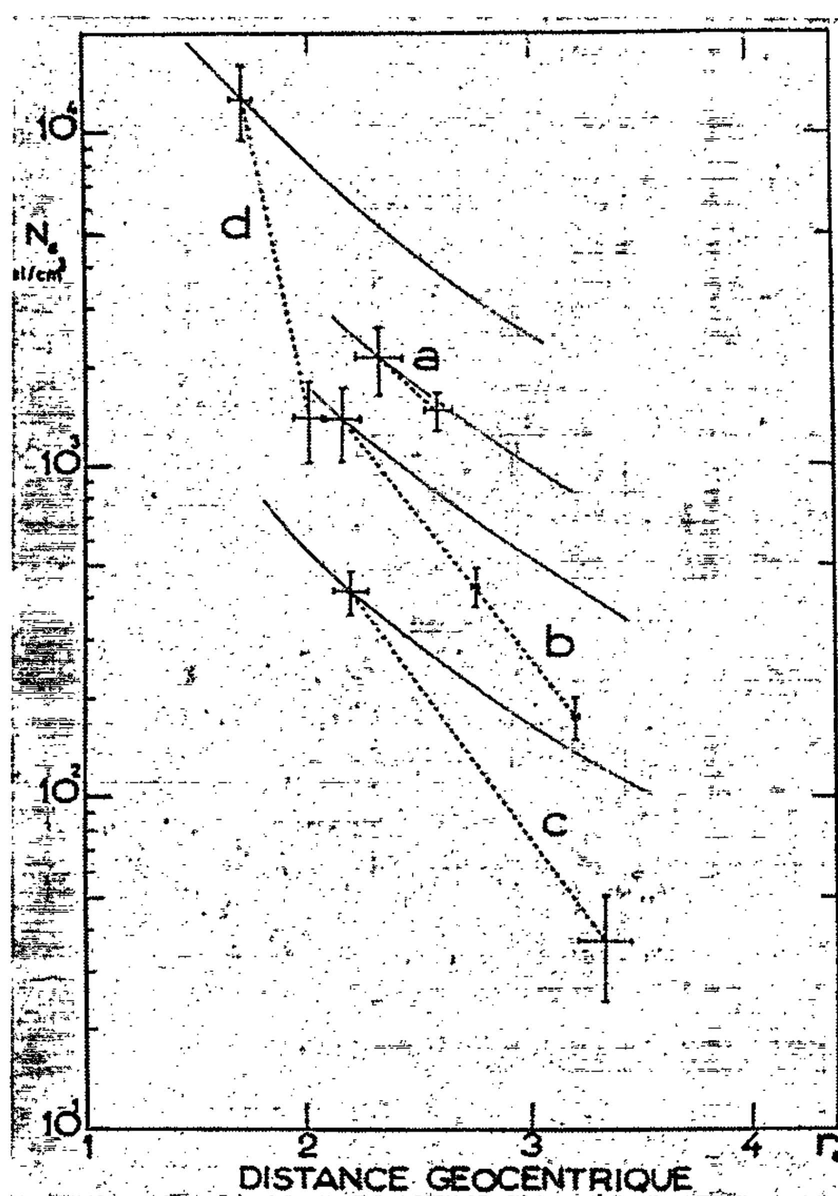


Fig. 2.

6 janvier 1959 à 7 h T. U. (*b*), 16 novembre 1960 à 1 h T. U. (*c*) et 2 juin 1958 à 1 h T. U. (*d*). Au cours des 48 h qui ont précédé leur réception, la valeur maximale de l'indice K_p fut respectivement de 5, 6, 8 et 8.

Les valeurs de N_e, calculées à partir de l'équation (2), sont portées en fonction de r_e sur la figure 2. Pour chaque exemple, un trait pointillé relie les points expérimentaux tandis qu'une courbe en trait continu, représentant la loi $N = kf_H$ à k constant dans le plan équatorial, passe par le point de plus faible distance géocentrique. On peut alors déceler, le cas échéant, les écarts entre la forme du profil instantané et celle d'un profil moyen où k serait constant [(2), (9)].

Ainsi, on remarque que l'ionisation diminue quand K_p augmente et cela d'autant plus que r_c est plus grand (courbes a, b, c). Ce résultat confirme l'interprétation proposée pour expliquer les diminutions de dispersions observées au moment des orages magnétiques [([10]), ([11]), ([12])].

De plus, les exemples c et d, enregistrés en périodes très perturbées, mettent en évidence, à des distances géocentriques inférieures à 3 R, des gradients d'ionisation anormalement élevés qui s'apparentent aux failles décrites précédemment.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) R. A. Helliwell, J. H. Crary, J. H. Pope et R. L. Smith, *J. Geophys. Res.*, 61, 1956, p. 139.
([2]) R. L. Smith, *Ph. D. dissertation*, S. E. L., Tech. Rept. n° 6, Stanford University, 1960.
([3]) L. R. O. Storey, R. P. L. 23-4-1, D. R. T. E., 1958, Ottawa, Canada.
([4]) J. H. Pope, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 67.
([5]) D. L. Carpenter, S. E. L., Rept. 62-059, Stanford University, 1962; *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 1675.
([6]) R. Rivault et Y. Corcuff, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 550.
([7]) R. L. Smith and D. L. Carpenter, S. E. L., Tech. Rept. n° 8, Stanford University, 1961.
([8]) Y. Corcuff, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 128.
([9]) D. L. Carpenter, *Whistler measurements of the equatorial profile of magnetospheric electron density*, Rapport présenté à la 14e Assemblée générale de l'U. R. S. I., Tokyo, septembre 1963.
([10]) D. L. Carpenter, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 135.
([11]) Y. Corcuff, *Ann. Géophys.*, 18, 1962, p. 334.
([12]) A. Kimpara, *Proc. Res. Inst. Atm.*, Nagoya University, 9, 1962, p. 5.

(*Laboratoire de Physique de la Haute Atmosphère, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

HISTOIRE DES SCIENCES. — *A propos des Grenadiers sauvages et cultivés* (Punica Granatum *L.*). Note (*) de M. **Lucien Plantefol**, Membre de l'Académie et Mlle **Anne-Marie Prévost**.

Le Grenadier, encore très répandu actuellement, est une culture en régression. Près des régions où il fut cultivé, il existe souvent à l'état sauvage : des problèmes d'origine se posent donc. L'exemple de l'Égypte montre combien, malgré la richesse des sources, les faits historiques sont difficiles à établir. La paléobotanique est intervenue dans le débat.

Le problème d'origine s'est posé avec acuité à propos du Grenadier, *Punica Granatum* L. [(1) à (3)]. En effet, cultivé depuis la plus haute antiquité, le Grenadier a eu, par le moyen des cultures, une aire d'extension considérable : il a été diffusé dans toutes les régions tropicales ou subtropicales où il est capable de mûrir ses fruits. Mais, après avoir eu un rôle essentiel dans la vie humaine, non seulement pour ses propriétés alimentaires et un peu pour ses propriétés médicales, mais surtout du fait de raisons mystiques, il cède progressivement la place à d'autres cultures, Citronnier et autres agrumes, et il est frappant que, dans les statistiques détaillées de la très récente édition du *World Atlas* (4), un seul parmi les pays qui ont été les grands producteurs de grenades, lui fasse place parmi ses productions végétales : ni l'Espagne où l'écrivain maure Ibn-el-Awan au XIIIe siècle ne dénombrait pas moins de 13 variétés cultivées (5), ni la Syrie où l'enquête du Général Gouraud, Haut Commissaire de la France en 1921, énumérait encore huit variétés et disait que « le fruit est l'objet de quelque exploitation » (6), ni la Perse ou l'Afghanistan dont les grenades de Kaboul et de Kandahar ont été célèbres, ni le Maroc malgré les 60 000 pieds qu'il cultiverait encore, ne réservent dans leur bilan une ligne à la production des grenades. La Californie, avec quelques plantations commerciales, n'en conserve que trois variétés. Seule la Tunisie inscrit un article « grenades » dans ses productions végétales (22 000 t en 1958). Le Grenadier est donc en régression à la surface de la Terre.

Toutefois, comme l'a déjà noté Alphonse de Candolle (3), le Grenadier tend à s'échapper des cultures du fait de la dispersion des pépins par les oiseaux; alors, abandonné à lui-même et se multipliant par graines, il dégénère et, à partir de formes à gros fruits comestibles, il donne finalement des formes à petits fruits, d'apparence sauvage. On peut douter alors s'il est autochtone ou naturalisé.

C'est dans la région méditerranéenne que le problème s'est posé; car le Grenadier s'y trouve aujourd'hui à l'état sauvage, non seulement sur la rive africaine et dans quelques îles, mais aussi dans les Balkans, en particulier sur la côte dalmate, çà et là en Italie et en Sicile, dans le midi de la France, surtout entre les Pyrénées et le Gard, en Espagne. Mais on le trouve

même en Suisse, dans le Valais, sur les pentes escarpées, orientées au Sud, de Tourbillon et de Valère, près de Sion, où il fleurit et mûrit des fruits (7), mais certainement n'est pas autochtone.

Le problème se pose tout particulièrement en Yougoslavie, pour la côte dalmate, entre Dobrovnik et Kotor par exemple. La formation nommée *Šibljak* par les botanistes des Balkans est « une formation buissonnante des pays méditerranéens et limitrophes qui est composée de différents arbrisseaux et qui couvre les pentes des collines et des petites montagnes ». De cette *Šibljak-formation*, Adamovic (8) distingue 14 types, d'après l'espèce caractéristique. « 11. Type *Punica*. Le Grenadier sauvage constitue dans les régions méditerranéennes méridionales et occidentales des Balkans des formations pures, plus ou moins étendues. » Ainsi, pratiquement seul, le Grenadier forme là un maquis. Faut-il croire qu'après naturalisation le Grenadier ait pu donner des peuplements purs aussi importants ? Le fait ne semble pas possible à Némec qui conclut au caractère autochtone pour les Balkans et la mer Égée (9).

Nul ne doute que le Grenadier ne soit vraiment sauvage « dans les endroits rocailleux de la Perse, du Kurdistan, de l'Afghanistan et du Beloutchistan », qu'il forme « des bois entiers dans le Mazanderan, au Sud de la mer Caspienne » et qu'il « paraît également spontané au midi du Caucase » (3). Ces affirmations d'A. de Candolle sont confirmées par les botanistes soviétiques, Chavroff pour le Mazanderan, Vavilov pour le Caucase (9).

Même si l'on croit au caractère autochtone du Grenadier méditerranéen, on pense que le Grenadier cultivé est né dans ces régions asiatiques où l'on trouve aujourd'hui de nombreuses variétés (Evreinoff en enregistre 61 dont beaucoup pour le Caucase et le Turkestan) et d'une variation très ample, puisque l'arbre atteint 15 m et son fruit 800 g dans une variété d'Afghanistan (9). Ces pays étaient habités par des races en expansion qui ont propagé l'arbre fruitier. Peut-être existait-il à Sumer, à côté des arbres dont les noms ont été identifiés, le Saule, le Pommier, le Buis, sans que rien y indiquât ou niât la présence de la grenade dans le mot collectif « les fruits ». Sous le nom de *Rimmon*, il a été connu des Sémites et dans la mythologie syrio-phénicienne (10) Hadad-Rimmon, le dieu du Soleil, a pour symbole la grenade. C'est à partir de cette Asie occidentale que le Grenadier a été diffusé vers l'Ouest et d'abord vers l'Égypte.

Le cas de la propagation du Grenadier en Égypte fournit un remarquable exemple des difficultés qu'on rencontre lorsqu'on utilise les données historiques, datées pourtant par la vie des hommes : la perfection à laquelle avait atteint le culte des morts, rend plus parfaite que partout ailleurs l'information historique. On admettait classiquement [(11), (12)] que la première indication du Grenadier en Égypte serait apparue au début du Nouvel Empire sous Thoutmosis I, après une expédition militaire en Syrie; on croit voir l'arbre sur une peinture murale figurant un jardin où se promè-

nerait l'âme du défunt; mais le scribe Anna ([13]) ou mieux, le nom étant phonétiquement modifié, Ineni, intendant des greniers d'Amon, vivait en fait sous Thoutmosis III (1530-1520, XVIIIe dyn.), et nous avons, avec ce règne, des probabilités bien plus certaines de l'introduction du Grenadier en Égypte : le roi qui devait, en huit campagnes, abattre la puissance des Mittaniens, et atteindre l'Euphrate, « rapporta en Égypte au cours de sa troisième campagne des spécimens de la faune et de la flore syriennes qu'il fit représenter à Karnak dans une série de reliefs connus sous le nom de « jardin botanique de Karnak » ([14]). Les reproductions photographiques qui occupent huit grandes planches ([15]) comportent, parmi environ 600 dessins distribués côte à côte comme des figures scientifiques, près d'une centaine d'éléments présentant des fruits de Grenadier; presque tous sont densément groupés sur deux des planches; les autres sont dispersés au milieu de fragments végétaux (feuilles, fleurs ?, fruits) non identifiables, de quelques schémas de plantes, qui sont peut-être des Vignes, de très peu de silhouettes d'arbres, et principalement de fleurs de Lotus (*Nymphæa cærulea*), stylisées ou rendues tératologiques sans doute par l'imagination du dessinateur. Les fruits de Grenadier se distinguent très bien à cause du col qui les surmonte et parfois se découpe en pointes qui sont celles du calice. Ce sont toujours des trochets serrés de plusieurs fruits, le plus souvent 2 et 3, parfois 4 et même 5 fruits cueillis avec un pédoncule court; un seul dessin montre un peu de la branche, qui porte un petit rameau feuillé exactement représenté. On peut imaginer des explications diverses à ces séries de figures qui se répètent. On aurait l'impression qu'un artiste a transcrit, presque pêle-mêle, des croquis qu'il aurait pris. Mais encore, seraient-ils exacts ? Y avait-il en Syrie une variété qui donnât plusieurs fruits ainsi groupés ?

Botaniquement, le fait est possible : le Grenadier comporte deux dispositions ([16]) : fleur solitaire au sommet d'un rameau court, latéral, âgé d'un an, généralement fertile et donnant un beau fruit; fleurs multiples, développées sur les rameaux de l'année, l'une terminale, d'autres aux aisselles des dernières feuilles, et pouvant y être remplacées par un groupe de trois fleurs; normalement ces fleurs tombent ou avortent; mais l'une peut se développer. La réalisation de trochets de fruits est donc possible, si les fleurs ne tombent pas. Nous n'avons recueilli aucun indice qu'il y ait une variété actuelle qui en donne. Et Schweinfürth qui s'est occupé du Grenadier dans diverses publications, ne paraît pas en avoir rencontrée. Le fait se compliquerait encore, d'après Evreinoff ([9]), d'une question d'hétérostylie. Sur les rameaux de deux ans, les fleurs, longistylées, seraient fertiles; brévistylées sur les rameaux d'un an, elles subiraient la coulure. Mais la proportion des deux types de fleurs dépendrait des variétés et des soins culturaux.

La présence du Grenadier en Égypte après Thoutmosis III est certaine. Il tient sa place, arbre ou buisson fleuri, dans les jardins de El Amarna,

figurés aux murs des tombeaux [17]. L'une des images les plus frappantes est celle qui est déjà reproduite par Champollion [18] en couleurs, *pl.* CLXXIV, d'après une fresque peinte dans un tombeau de Thèbes-Kourna. Des invités arrivent à une fête à travers un jardin schématisé par deux arbres sombres, une treille en fruits et deux arbres fruitiers dont l'un, à forme générale de « pyramide », porte, distribués sur des branches tortueuses et sans feuilles, une dizaine de fruits globuleux dont les cols à dents divergentes ne peuvent être que ceux de grenades. Keimer [19] écrit de cet arbre défeuillé portant des fruits que c'est « une image que l'on peut observer aujourd'hui encore en Orient où en hiver les Grenadiers, petits arbres fleurissants, sont sans feuilles ». Il fut établi plus tard que ce tombeau était celui d'un Nefer-hotep [20] dont le titre était : scribe en chef d'Amon, en réalité surintendant des bœufs et des génisses d'Amon, qui vivait probablement sous le règne de Ay (XVIIIe dyn., environ 1352-1320).

S'il était besoin d'affirmer l'importance de la production, le *Papyrus Anastàsi* nous montrerait le verger royal de Ramsès II (XIXe dyn., 1298-1232) fournir 10 000 couffes de grenades et 2 500 l de grenadine [21]. Et bientôt on va trouver dans les tombes des grenades desséchées parmi les dons faits au mort. La plus ancienne proviendrait d'une tombe datant de Ramsès IV (XXe dyn., 1166- ?). « Ces grenades sont plus petites et plus simplement faites que celles d'aujourd'hui. Tandis, par exemple, que celles-ci ont 6-8 carpelles, les premières n'en ont que 4-6 » [11], et sans doute l'Égypte où l'horticulture était soignée, comme l'attestent les cuvettes de terre figurées au pied des arbres pour l'arrosage, a-t-elle contribué à leur amélioration.

De ces données historiques, on peut conclure que le Grenadier cultivé a été introduit dans l'Égypte où l'espèce n'existait pas à l'état sauvage et que les buissons à petits fruits qu'on y peut trouver, sont la suite d'une naturalisation. Le problème aurait été impossible à résoudre par une voie indirecte analogue sans le culte des tombeaux. Ailleurs ce sont évidemment des preuves d'une autre nature qu'il faut chercher pour établir le caractère autochtone ou subspontané des Grenadiers sauvages.

Touchant la condition autochtone ou naturalisée du Grenadier dans la région méditerranéenne, la paléontologie est venue apporter de nouveaux éléments. En effet, G. de Saporta pouvait, en 1869, annoncer avoir trouvé dans les tufs pliocènes de Meximieux (Ain) « une feuille presque entière et un grand nombre de fleurs à divers états de développement » qui appartiennent incontestablement à une espèce du genre *Punica*; sept ans plus tard avaient été recueillis une seconde feuille et de nombreux boutons floraux. Des différences, soit dans la feuille à terminaison plus atténuée, soit dans le bouton floral aux cinq segments calycinaux plus profondément divisés que dans la fleur actuelle, et de forme plus ovale et plus pointue, ont fait que le savant a pensé d'abord devoir faire de l'arbre

fossile une variété du *Punica Granatum*, la var. *Planchoni*. « Son association dans la même couche de tuf avec le Laurier (*Laurus nobilis*) et le Laurier-rose (*Nerium Oleander*) qui, présents aujourd'hui dans la région méditerranéenne, y paraissent autochtones, inclinerait vers une interprétation analogue » (22). Mais, après la poursuite de ses recherches, il y voit une espèce différente, le *Punica Planchoni*, « non pas variété, espèce distincte bien que voisine et congénère » et il se range aux conclusions de A. de Candolle : « Naturalisé sur les bords de la Méditerranée, le Grenadier ne paraît pourtant pas en être originaire » (16).

Mais l'argument qu'il avait fourni d'abord permettait de défendre la thèse autochtone. Martins, dans son Mémoire *Sur l'origine paléontologique des arbres, arbustes et arbrisseaux du Midi de la France sensibles au froid dans les hivers rigoureux* (23) se croit fondé à conclure à une filiation des formes fossiles du Sud de l'Europe aux plantes actuelles de la région méditerranéenne : leur susceptibilité au froid prouve qu'elles ne se sont pas adaptées au changement du climat. Et Némec (9) exprime l'idée que le Grenadier à petits fruits de la côte dalmate est une espèce autochtone, et le Grenadier un arbre méditerranéen.

Dans ce débat le meilleur argument doit être emprunté à la géologie. Il est évident que le Grenadier ne saurait vivre dans la zone des pergélisols sporadiques : elle comprend aujourd'hui l'Islande et la Laponie; mais elle s'est étendue au Wurmien jusqu'au Nord de la France, tandis que des actions périglaciaires qui ne sauraient être compatibles avec la fragilité du Grenadier, ont été reconnues dans les sols fossiles du Languedoc et de la Provence (24). La présence de la même espèce, exactement sur un même territoire, avant les glaciations et aujourd'hui, ne saurait assurer une continuité entre les deux séries végétales. La présence du Grenadier à l'état sauvage dans le Valais, par exemple, prouve que son introduction y a été réalisée nécessairement après les glaciations.

En résumé, malgré les difficultés persistantes, et sans qu'elle soit absolument démontrée, la thèse de l'origine orientale du Grenadier et de sa propagation européenne par l'homme, paraît de beaucoup la plus vraisemblable.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) A. DE CANDOLLE, *Géographie botanique raisonnée*, Paris, 1855.

(2) V. HEHN, *Kulturpflanzen und Hausthiere, in ihrem Uebergang aus Asien nach Griechenland und Italien...*, Berlin, 1870.

(3) A. DE CANDOLLE, *Origine des plantes cultivées*, Paris, 1883.

(4) *Encyclopedia Britannica, World Atlas*, 17e éd., 1961.

(5) *Encyclopedia Britannica*, 18, 1962, p. 199.

(6) Général GOURAUD, *Rev. Bot. App.*, 1, 1921, p. 129.

(7) H. CHRIST, *La flore de la Suisse et ses origines*, 2e éd., 1907.

(8) L. ADAMOVIC, *Die Vegetationsverhältnisse der Balkanländer* (*Die Vegetation der Erde*), Leipzig, 1909.

(9) V. A. EVREINOFF, *Fruits et primeurs de l'Afrique du Nord*, 27, 1957, p. 110.

([10]) F. S. MOVERS, *Die Phönizier*, Bonn, 1841, p. 197.
([11]) L. REINHARDT, *Kulturgeschichte der Nutzpflanzen*, Munich, 1911.
([12]) G. HEGI, *Illustrierte Flora von Mitteleuropa*, 5, nº 2, 1921, p. 764.
([13]) BOUSSAC, *Mém. Miss. Archéol. Fr. au Caire*, 18, 1896.
([14]) E. DRIOTON et J. VANDIER, *Les peuples de l'Orient méditerranéen. L'Égypte*, Paris, 1938.
([15]) W. WRESZINSKI, *Atlas zur altägyptischen Kulturgeschichte*, Leipzig, II, 1935, *pl.* 26 à 33.
([16]) G. DE SAPORTA et A. F. MARION, *Arch. Mus. Hist. Nat. Lyon*, 1, 1872, p. 131.
([17]) N. DE G. DAVIES, *Rock tombs of El Amarna. The tomb of Meryra*, Londres, 1903.
([18]) CHAMPOLLION LE JEUNE, *Monuments de l'Égypte et de la Nubie*, Paris, 1844.
([19]) L. KEIMER, *Die Gartenpflanzen im alten Aegypten*, Hambourg, 1924.
([20]) B. PORTER et R. L. MOSS, *Topographical bibliography.... The Theban Necropolis*, 2e éd., Oxford, 1960.
([21]) F. HARTMANN, *L'agriculture dans l'ancienne Égypte* (*Thèse*, Paris, 1929).
([22]) G. DE SAPORTA, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 16, 1869, p. 117.
([23]) CH. MARTINS, *Mém. Acad. Sc. et Lettres Montpellier, sect. Sciences*, 9, 1877, p. 77.
([24]) J. TRICART, *Carte des phénomènes périglaciaires quaternaires en France*, 1956.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*
24, *rue Lhomond, Paris.*)

BOTANIQUE. — *Nouvelles précisions sur l'organisation des gamétophytes ♀ de* Torreya myristica (= T. californica) *envisagées comme éléments d'interprétation des sacs embryonnaires des Angiospermes.* Note (*) de M. **Michel Favre-Duchartre**, présentée par M. Roger Heim.

Dans un même prothalle ♀ de *T. myristica*, les archégones, le plus souvent au nombre de trois, ont un col bi, tri puis tétracellulaire et leurs oosphères se forment successivement. Le sac embryonnaire octonucléé des Angiospermes est interprété comme étant constitué par trois cellules prothalliennes végétatives (antipodes) et trois archégones, dont deux comportent un col unicellulaire (synergides) et une cellule centrale (noyaux du sac) et le 3e archégone (l'oosphère angiospermienne) est fécondable à l'état d'initiale archégoniale.

La présente étude de l'achèvement de la gamétogenèse ♀ du *T. myristica* précise une partie de notre enquête précédente [1] portant sur le cycle ontogénique complet de cette Taxacée.

Les tableaux I et II regroupent les résultats de l'analyse de 28 ovules fixés le 13 août 1963, après être restés 3 jours sur leur rameau dont la base avait été mise dans l'eau depuis la cueillette (faite sur le *Torreya myristica* ♀ de la parcelle A_{14} de l'arborétum des Barres (Nogent-sur-Vernisson, Loiret).

Le tableau I confirme le fait [*cf.* [1]] que les archégones sont le plus souvent au nombre de 3.

Tableau I.

Répartition, parmi un lot de 28 ovules, des catégories basées sur le nombre des archégones.

Nombre d'archégones	2	3	4	5	6
Nombre de cas	5	13	8	1	1

Le tableau II rend compte de l'évolution des divers archégones de chaque prothalle. Nous avons assisté aux divers stades de la mitose de maturation dans 8 archégones (nos 5, 6, 9, 10 et 12) et, dans 23 archégones (nos 7 à 16), la réaction de Feulgen nous a révélé l'existence d'un noyau ventral, frère de celui de l'oosphère, dont il n'est pas séparé par une membrane cellulaire. Rappelons que, dans la même espèce, Robertson [2] avait déjà observé deux cas de mitose du noyau de la cellule centrale, mais les techniques cytologiques employées par cet auteur ne lui avaient pas permis de mettre en évidence le noyau ventral. Chez le *Torreya taxifolia*, Coulter et Land [3] affirment que le noyau de la cellule centrale ne se divise pas comme nous avons confirmé [4] que c'était bien le cas chez *Taxus baccata*. Soulignons le manque de simultanéité de l'évolution des archégones d'un même prothalle de *Torreya myristica :* non seulement les mitoses de maturation n'y sont pas plus synchrones (nos 5 et 6) qu'elles

ne le sont chez le *Cephalotaxus drupacea* ([5]), mais on observe même couramment (n°s 7 à 12) des prothalles comportant à la fois un ou plusieurs archégones au stade de cellule centrale à côté d'une ou plusieurs oosphères.

TABLEAU II.

Répartition des stades auxquels se trouvaient les 92 archégones des 28 ovules déjà concernés par le tableau I.

I., interphasique; P., prophasique; M., métaphasique; A., anaphasique; T., télophasique.

Nos d'ordre	Nombre de cas	Cellules centrales					Oosphère et noyau ventral.
		I	P	M	A	T	
1	2	• •					
2	6	• • •					
3	2	• • • •					
4	1	• • • • •					
5	1		•	•	•		
6	1				•	•	
7	2	• • •					•
8	1	•					•
9	1	•	•				•
10	1	•			•		•
11	2	• •					• •
12	1			•			• • •
13	1						• •
14	4						• • •
15	1						• • • •
16	1						• • • • •

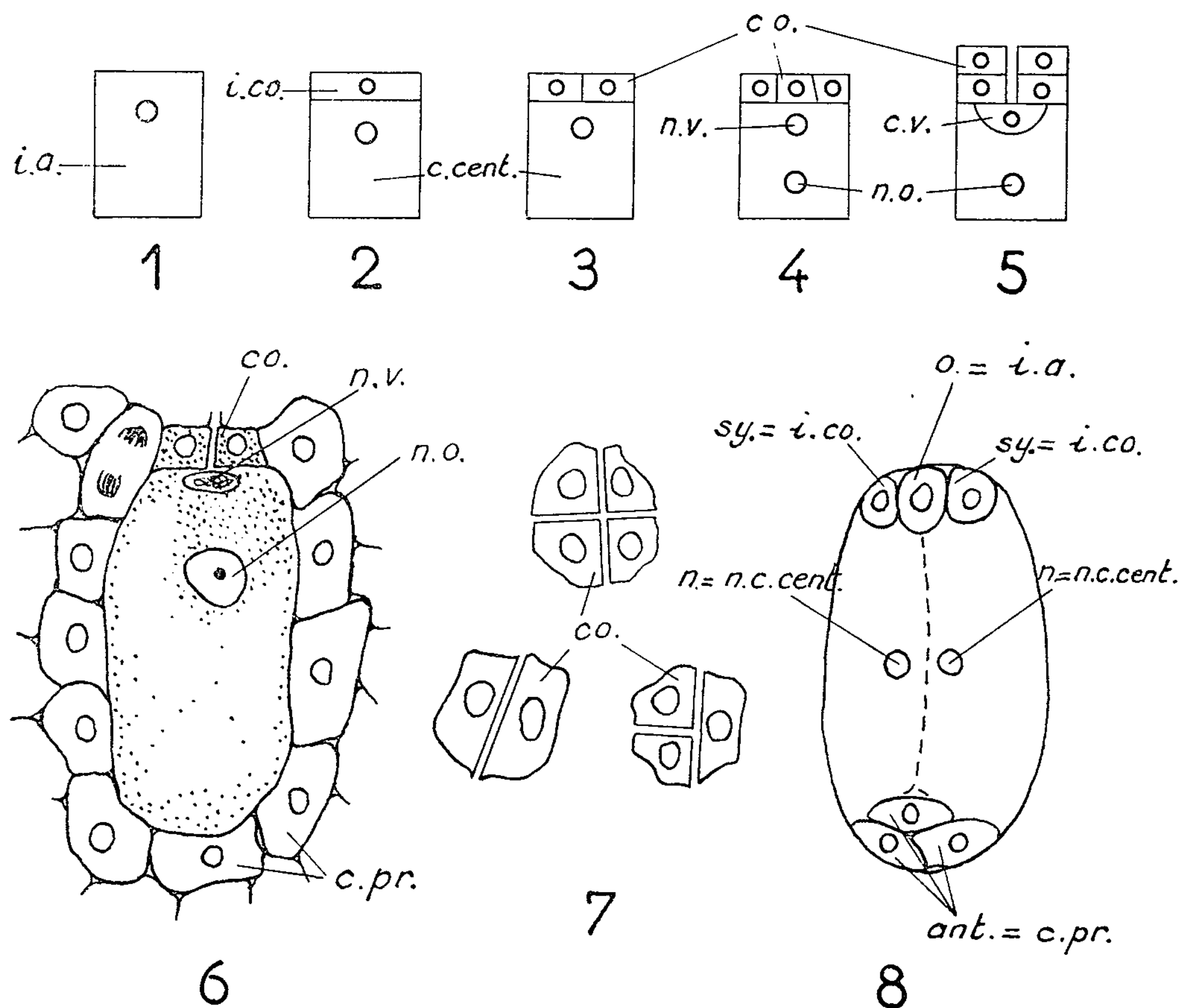
Le col des archégones est primitivement composé d'une, puis de deux, de trois et, finalement, généralement de quatre cellules (*fig.* 2, 3 et 7) au cytoplasme dense (*fig.* 6).

Le 23 août 1963, 10 jours après la date de la fixation ayant donné lieu aux tableaux I et II, 10 ovules sur 17 contenaient un proembryon binucléé. Relevons le fait que le prothalle ♀ ne mesure alors qu'environ 0,8 mm sur 0,5 mm, dimensions exceptionnellement réduites pour un prothalle de Gymnosperme à l'état fertile.

On remarque donc que des caractères relativement évolués du gamétophyte ♀ du *T. myristica*, tels que l'évanescence de la membrane prothallienne ([1]), la précocité de la différenciation des cellules reproductrices et le non-synchronisme de leur maturation sont compatibles avec la persistance de plusieurs archégones encore pourvus de cols pluricellulaires.

Si donc, on réalise que chez les Plantes à ovules, les gamétophytes ♀, comme les ♂ [*cf.* ([6])], élaborent leurs gamètes d'autant plus précocement

que l'espèce considérée est plus évoluée, on pourra envisager que, chez les Angiospermes, les archégones soient fécondables aux stades bi ou même unicellulaires (*fig.* 2 et 1). En admettant que trois archégones aient persisté au pôle micropylaire des sacs embryonnaires octonucléés (type *Polygonum*), on peut alors interpréter l'oosphère angiospermienne comme une initiale d'archégone fertile (*fig.* 8). Celle-ci serait flanquée de deux archégones bicellulaires, dont les cols restés unicellulaires seraient chacune des synergides et dont les noyaux de cellules centrales fécondables seraient représentés par les deux noyaux polaires (*fig.* 8). Cette inégalité de développements des éléments reproducteurs angiospermiens peut être considérée comme l'accentuation de la maturation successive de *Torreya* et de certaines autres gymnospermes.



1 à 5 : développement archégonial; 1, initiale d'archégone; 2, cellule centrale et initiale du col; 3, cellule centrale et col bicellulaire (cas de *Taxus*); 4, oosphère, noyau ventral et col pluricellulaire (cas de *Torreya* et de *Cephalotaxus*); 5, oosphère, cellule ventrale et col à deux étages de cellules (cas de *Ginkyo*); 6, G × 300 archégone de *T. myristica* prêt à être fécondé; 7, G × 300, cols bi, tri et tétracellulaires de *T. myristica* vus de face; 8, sac embryonnaire d'Angiosperme interprété comme prothalle ♀ triarchégonié. a., archégoniale; ant., antipodes; C., cellule; cent., centrale; CO., col; i., initiale; n., noyau; o., oosphère; pr., prothalliennes; sy., synergide; V., ventral (e).

Les antipodes, dont B. Vazart (7) et d'autres auteurs ont relevé l'irrégularité d'organisation et de multiplication, constitueraient un vestige de cellules prothalliennes végétatives.

La double fécondation se ramènerait ainsi à un cas systématisé de diembryonnie réalisée par un seul tube pollinique telle que Baird (8) l'a observée dans le genre *Callitris*. L'inégal devenir des deux embryons ainsi formés dans chaque sac embryonnaire d'Angiosperme pourrait tenir au fait de l'inégale valeur, d'une part des noyaux ♂ [*cf.* (6)] d'autre part, des archégones : l'oosphère-initiale d'archégone serait douée du meilleur potentiel embryogénique en particulier parce qu'elle est plus néoténique que les deux autres archégones encore bicellulaires, qui ne sont plus capables de donner naissance, à eux deux et après fécondation, qu'à l'albumen.

Dans l'établissement de ces homologies entre les constituants des gamétophytes ♀ des Gymnospermes et des Angiospermes, il nous paraît d'autant moins indispensable de faire intervenir le degré de parenté des noyaux haploïdes ♀ angiospermiens entre eux que B. Vazart (7) précise (p. 97) que l'orientation des mitoses de troisième ordre du sac embryonnaire est « aussi variable, sinon davantage, que celle des divisions précédentes ». Cet auteur fait également allusion (p. 96) à « certains déplacements des noyaux » au cours de la phase d'activité mitotique du sac embryonnaire et constate que le rôle joué par chaque élément du gamétophyte ♀ « paraît uniquement conditionné par l'emplacement initial des différentes cellules à l'intérieur du sac » (p. 101). En somme, les trois archégones uni et bicellulaires, dont nous envisageons l'existence, s'individualiseraient directement à partir de la portion micropylaire quinquanucléée du cénocyte haploïde ♀, supprimant par télescopage tout le développement intermédiaire du prothalle à l'état cellulaire.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3208.

(2) *New Phytol.*, 3, 1904, p. 133-148 et 205-216, *pl.* 3, 4 et 7, 9.

(3) *Bot. Gaz.*, 39, 1905, p. 161-178, *pl.* A, 1-3.

(4) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 979.

(5) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1349.

(6) *Ann. Sc. Nat.*, Botanique, 12e série, 4, 1963, p. 233-240.

(7) *Protoplasmatologia*, 7, 1958, Springer Verlag, Wien, 158 pages.

(8) *Phytomorph.*, 3, 1953, p. 258-284.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, 3, rue Vauthier-le-Noir, Reims, Marne.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'ontogenèse des feuilles et de leurs dépendances : les utricules chez* l'Utricularia neglecta *L.* (*Lentibulariacées*). Note (*) de Mlle **Colette Vintejoux**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'apex de l'Utriculaire est très allongé et dépourvu d'anneau initial. Les premiers initiums apparaissent assez loin du sommet. Au cours des premiers stades de l'ontogenèse des utricules, l'activité méristématique est plus intense au niveau de l'épiderme interne et des ébauches de la valve et du col.

Les vésicules, portées par certaines ramifications des feuilles de l'Utriculaire, ont l'aspect de sacs dont les parois comportent deux assises de cellules ; entre les deux assises, dans le plan médian, se loge le tissu conducteur ; deux prolongements des parois : la valve et le col ou « péristome » limitent l'orifice en forme de fente. Les utricules comportent plusieurs sortes de glandes au niveau des parois externe et interne, de la valve et du col. L'organisation de ces organes est bien connue depuis les travaux de multiples auteurs [(1), (2), (4)] ; par contre, leur développement a fait l'objet de recherches plus rares [Darwin (2) et Meierhofer (5)]. Meierhofer (5) montre qu'ils se forment précocement à partir de ramifications de jeunes feuilles, mais ces résultats demeurent essentiellement d'ordre morphologique, en ce qui concerne les premiers stades. Selon cet auteur, l'ontogenèse des utricules ne peut être séparée de celle des feuilles.

1. *Point végétatif et ébauches foliaires.* — L'extrémité de la tige est enroulée en *hélice* (*fig* 1), ce qui empêche d'obtenir des coupes axiales sur une grande longueur. Le *point végétatif* (*fig.* 2) que l'on pourrait prendre pour une ébauche de feuille, en raison de sa forme inhabituelle, présente un massif apical dont l'aspect histologique paraît homogène (six à sept assises de cellules). Comme celui d'autres plantes aquatiques [Lance (3)], il est dépourvu d'anneau initial. Les premiers *initiums* (*if*) qui apparaissent assez loin du sommet (35 à 40 μ sur la face concave ; 70 μ sur la face convexe) sont produits par des cloisonnements anticlines épidermiques associés à des mitoses périclines sous-épidermiques suivies d'une élongation cellulaire.

Plus bas, les *ébauches foliaires* (*fig.* 3) constituées primitivement de trois assises de cellules montrent un état méristématique plus marqué dans leur région distale que dans leur région proximale ; elles se forment le plus souvent par verticilles de deux.

2. *Genèse des utricules.* — Vers la base des ébauches foliaires plus âgées (la 3e ou la 4e), apparaissent des protubérances qui sont à l'origine soit des utricules, soit des folioles banales ; la distinction entre ces deux sortes de protubérances est délicate, sur les coupes histologiques, pour ces jeunes stades. Ainsi, sur la figure 4, la partie inférieure d'une ébauche foliaire porte une émergence (*em*) où l'assise moyenne présente des caractères *méristématiques* accentués ; on peut considérer cette émergence comme étant une ébauche précoce de vésicule, si l'on tient compte de sa situation

d'une part, de l'évolution ultérieure des utricules portées par les feuilles plus différenciées de la même préparation, d'autre part.

Au stade suivant, l'ébauche de l'utricule est constituée par un massif comprenant trois assises de cellules, aux noyaux et nucléoles volumineux (*fig.* 5, *ev*) ; ce massif, oblique par rapport à l'axe de la feuille, présente des caractères *méristématiques* plus accentués que les folioles.

Sur les ébauches foliaires plus différenciées (à partir de la 8e), les futures vésicules se reconnaissent sans ambiguïté ; elles se présentent alors sous forme de cupules (*fig.* 6, 7 et 8). Dans la région proximale de la jeune ébauche, un massif cellulaire se développe (*fig.* 7 et 8, *pp*) ; il produira la paroi proximale de la cavité [paroi « plane Darwin » selon [2]]. Sa croissance est due au cloisonnement des cellules de l'assise moyenne (mitoses périclines) ; les cellules qui en dérivent se divisent à leur tour, de la même manière et soulèvent les cellules épidermiques. L'édification de la partie distale de l'utricule résulte d'une croissance de la face externe plus rapide que celle de la face interne, comme l'avait remarqué Meierhofer [5]. Cette inégalité de croissance s'accompagne d'une *répartition hétérogène de l'activité méristématique*, nettement plus marquée au niveau de l'épiderme interne, en particulier dans la région distale.

A un stade plus évolué (*fig.* 9) apparaissent *les ébauches de la valve* (*v*) *et du col* (*c*). Dans les vésicules ayant environ 60 μ de diamètre (*fig.* 8), le sommet de la partie distale devient très méristématique, au niveau des assises externe et interne. Plus tard, celles-ci se réploient à l'intérieur de la cavité constituant l'ébauche de la valve (*fig.* 9 et 11, *v*). L'ébauche du col (*fig.* 9 et 11, *c*) prend la forme d'un bourrelet comprenant plusieurs assises de cellules qui s'étalent à la surface de la protubérance proximale et per-

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 : Préparation vitale, montée dans le rouge neutre;
fig. 2 à 11 : fixation Helly; coloration, hématoxyline; *fig.* 12 : Regaud-hématoxyline.

Planche I.

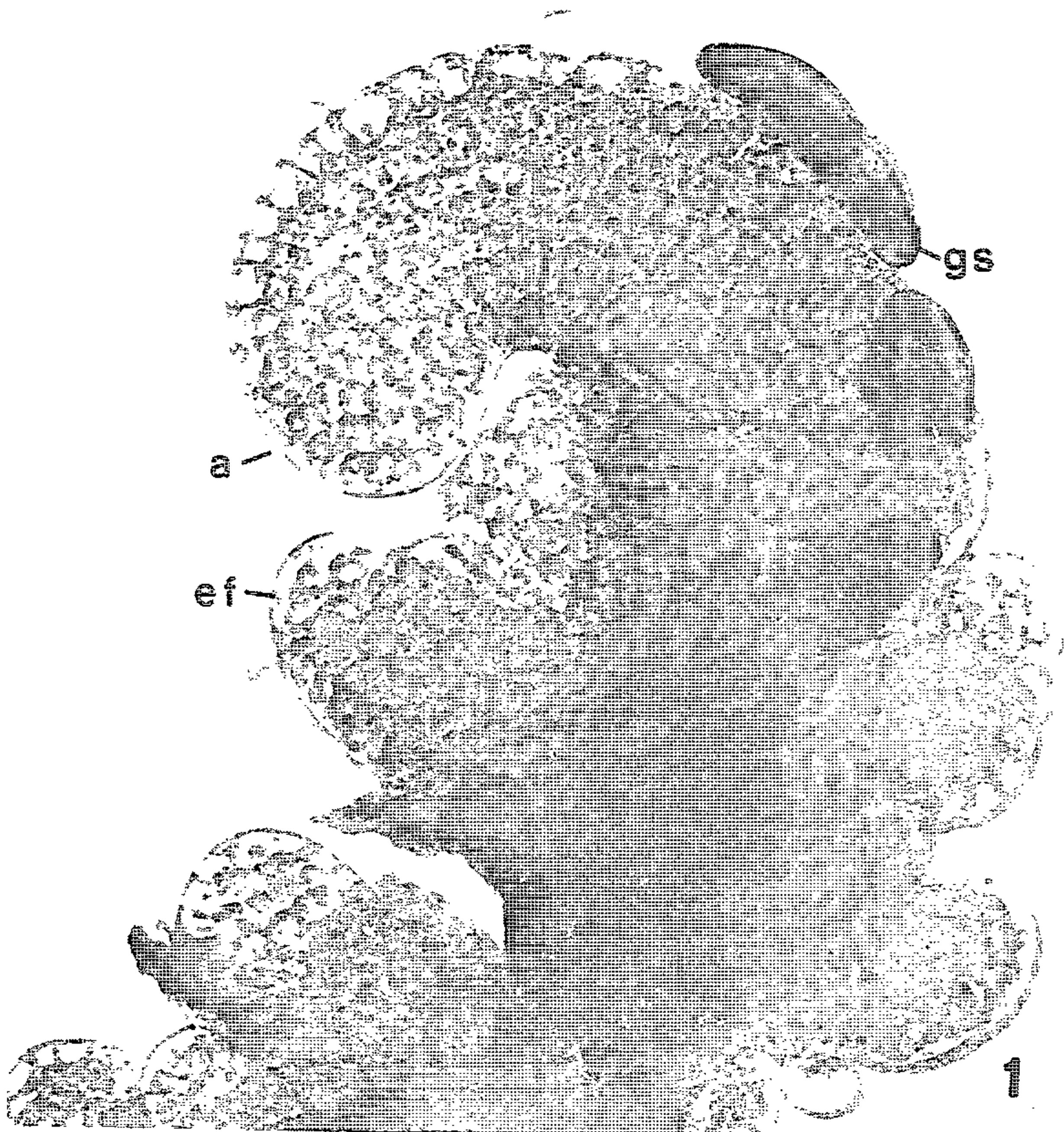
Fig. 1. — Sommet d'une tige en vie active d'*Utricularia neglecta* L., monté *in toto* dans une solution de rouge neutre; l'extrémité de la tige est enroulée en hélice. Remarquer la forme particulière de l'apex (*a*). Les ébauches foliaires, *ef*, sont éloignées de l'extrémité du point végétatif. Les glandes « sphériques » (*gs*) portées par l'épiderme, accumulent le colorant (G × 960).

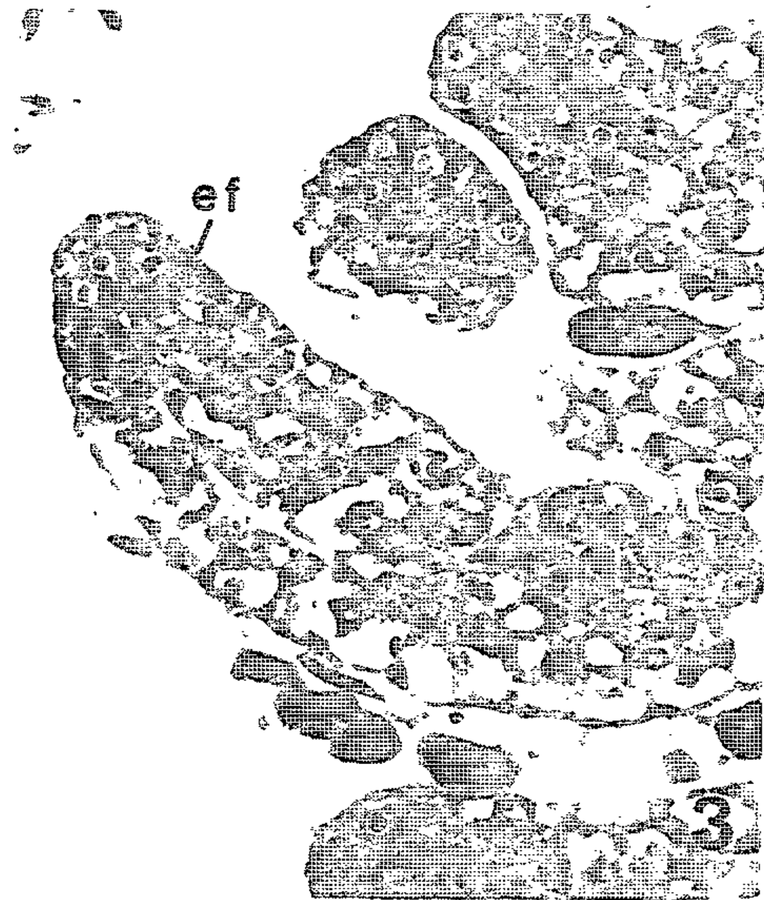
Fig. 2. — Section longitudinale axiale du point végétatif (tige en vie active); dans la région apicale, on observe un massif méristématique d'aspect homogène; *a*, apex; *if*, initium foliaire (coupé en dehors de son plan sagittal) (G × 610).

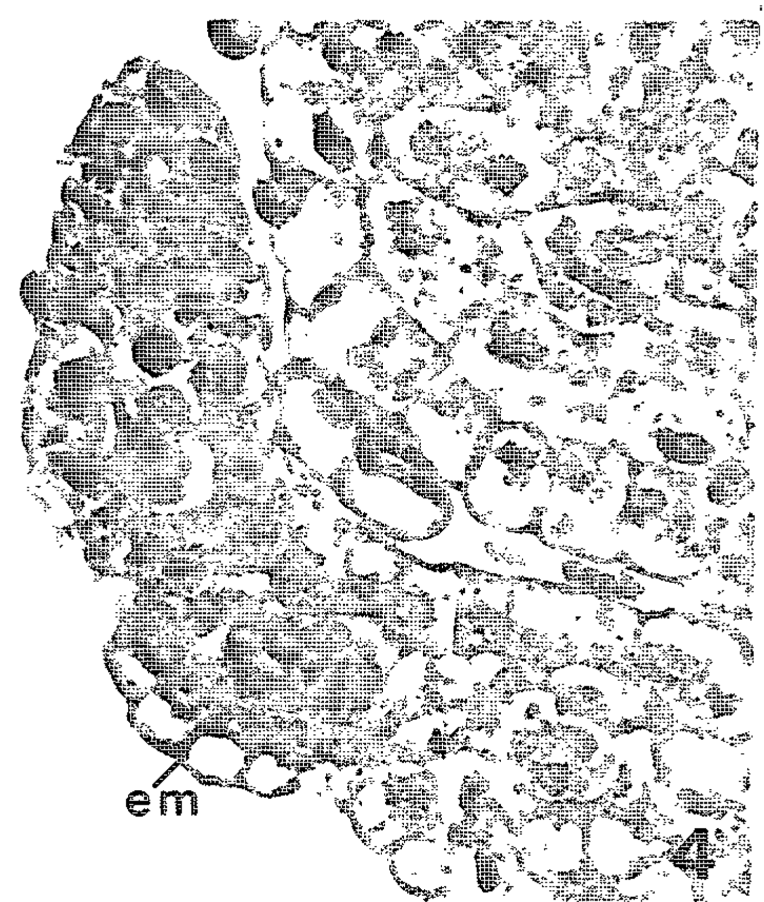
Fig. 3 et 4. — Sections longitudinales axiales d'ébauches foliaires (*ef*); état plus méristématique de la région apicale; sur la figure 4, on observe une émergence (*em*) où l'assise moyenne est très méristématique; cette protubérance représente une très jeune ébauche de vésicule (G × 740).

Fig. 5. — Ébauche foliaire (*ef*) portant à la face inférieure une ébauche de vésicule (*ev*) constituée par un massif méristématique de trois assises de cellules (G × 740).

PLANCHE I.









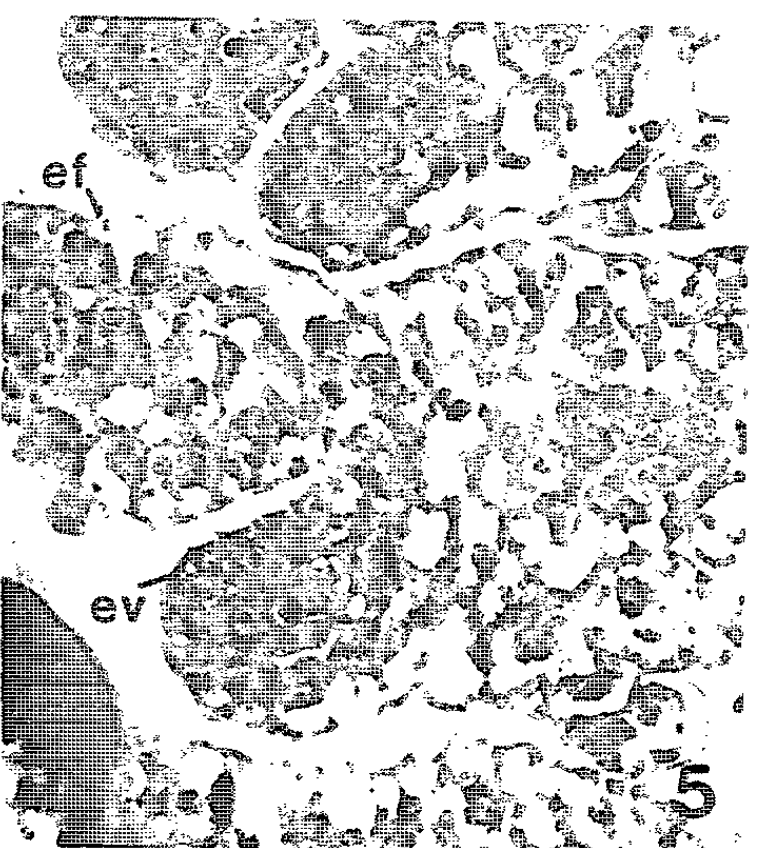
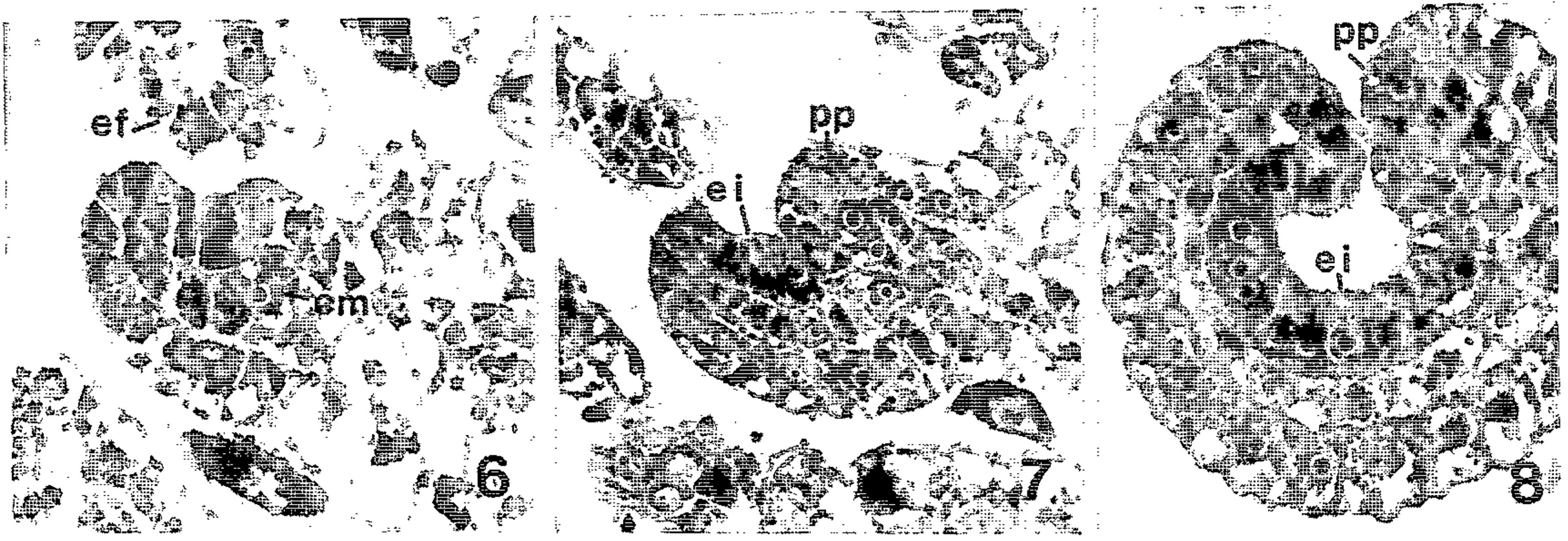
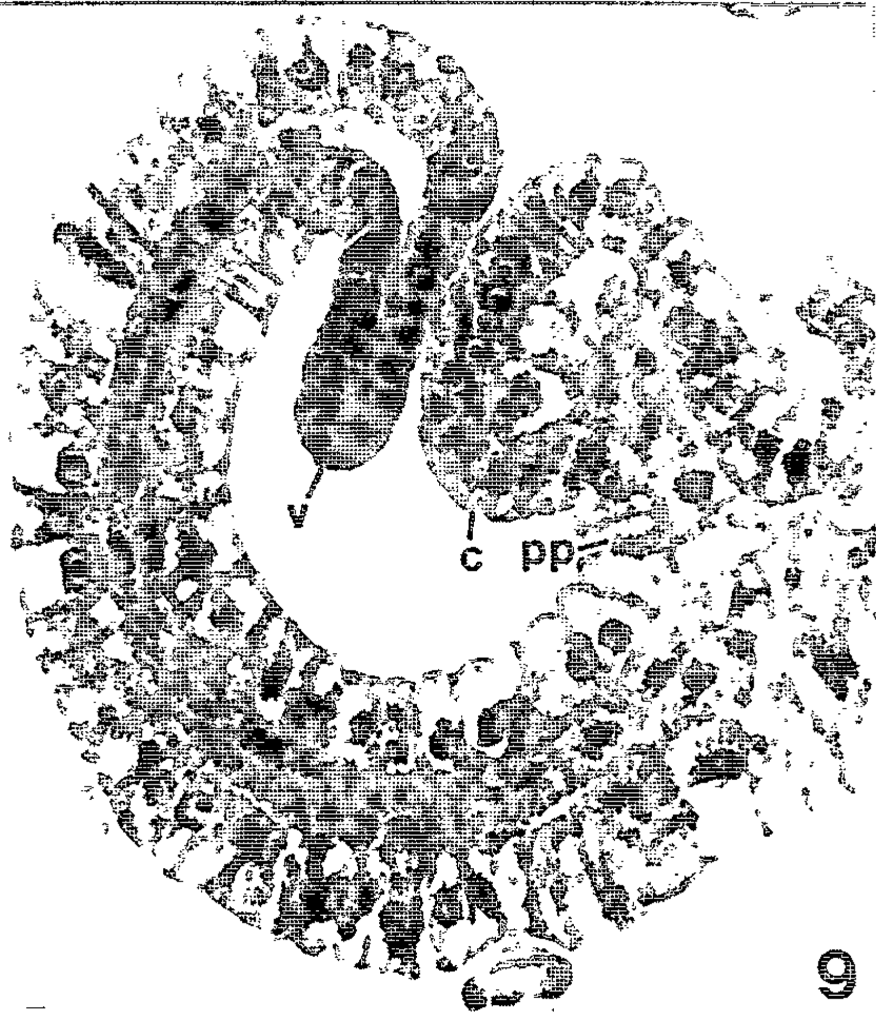


PLANCHE II.





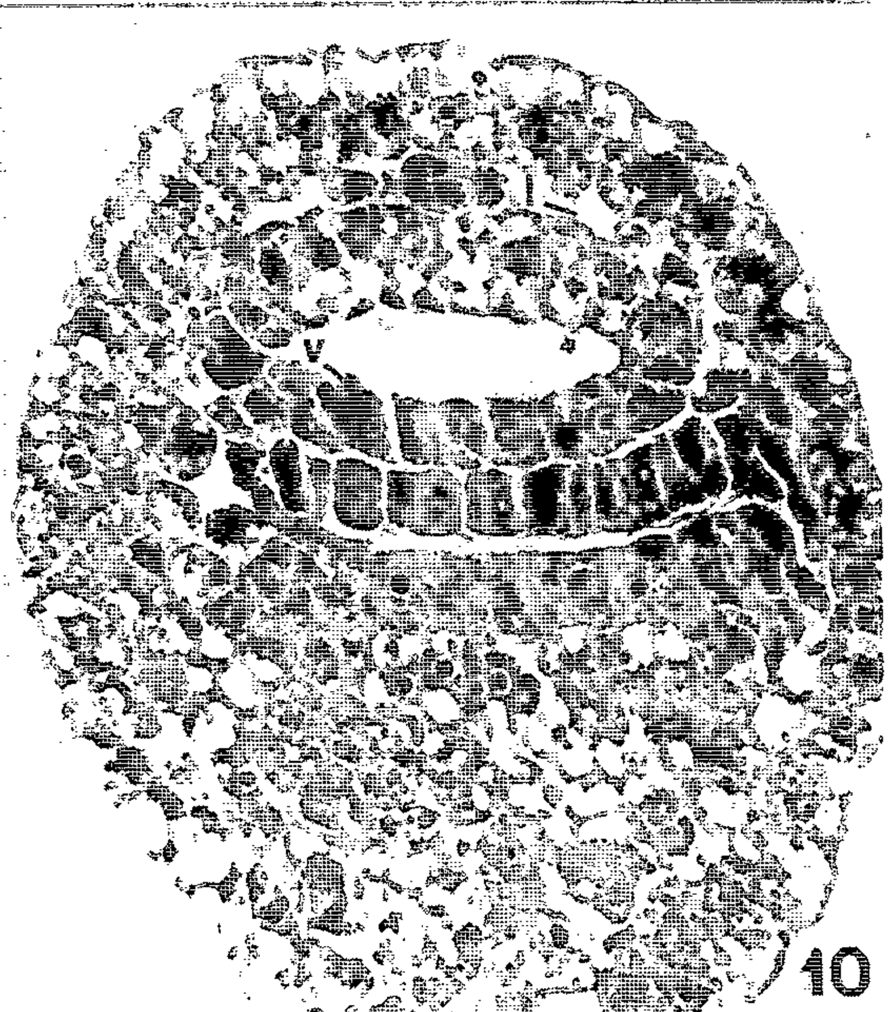






Planche II.

Fig. 6 à 8. — Sections longitudinales axiales de futures vésicules; des cloisonnements de cellules de l'assise moyenne (*cm*, *fig.* 6) soulèvent l'épiderme sus-jacent, dans la région proximale de l'ébauche; état plus méristématique de l'épiderme interne (*ei*), au cours de l'édification des parois de la cavité; *ef*, ébauche foliaire; *pp*, massif cellulaire d'où dérivera la partie proximale de la vésicule (G × 740).

Fig. 9. — Section longitudinale axiale d'une jeune vésicule; formation des ébauches de la valve (*v*) et du col (*c*); *pp*, protubérance proximale (G × 740).

Fig. 10. — Coupe transversale d'une jeune utricule passant au niveau de la valve (*v*) et du col; latéralement, l'assise moyenne est trouée de vastes lacunes (*l*) (G × 740).

Fig. 11. — Utricule plus évoluée; section longitudinale axiale; les parois externe et interne se différencient; les ébauches de la valve (*v*) et du col (*c*) demeurent méristématiques (G × 370).

Fig. 12. — Utricule plus différenciée montrant des ébauches de glandes (*gl*) engendrées par l'épiderme du col (G × 370).

pendiculairement à celle-ci. Le col s'édifie grâce au cloisonnement et à l'élongation des cellules apicales sous-épidermiques ; en même temps, les cellules très méristématiques de l'assise externe subissent des mitoses anticlines.

Tandis que ces ébauches s'édifient, la différenciation s'amorce au niveau de la paroi interne de la jeune vessie ; de plus, dans la région axiale, *l'assise moyenne* se scinde en plusieurs assises de cellules longues et étroites qui sont à l'origine du tissu conducteur. Latéralement, de part et d'autre de l'axe, les cellules de cette assise se trouvent séparées par de vastes lacunes (*fig.* 10). Plus tard (*fig.* 12), apparaissent les glandes (*gl*) de la paroi interne, du col (processus bifides et quadrifides) et de la valve, ainsi que les ébauches des antennes.

Dès le stade de la figure 11, la forme générale de l'utricule change : presque sphérique au départ, elle tend à s'aplatir, prenant l'espect d'un disque dont le plan de symétrie est donné par les coupes longitudinales. L'ouverture, tournée à l'origine vers le haut (*fig.* 8 et 9) devient latérale (*fig.* 11), puis s'oriente vers le bas.

Dans les utricules mesurant environ 180 μ le long du grand axe, les principales ébauches sont mises en place. Cette structure demeure jusqu'à la fin de l'ontogenèse. Cependant, des processus de différenciation interviendront, en particulier au niveau des glandes, en même temps que les dimensions et l'orientation de l'utricule se modifieront encore profondément.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) F. Cohn, *Beiträge zur Biologie der Pflanzen*, Drittes Heft, 1875.
(2) C. Darwin, *Les plantes insectivores*, C. Reinwald et Cie, Paris, 1877, p. 464-473 et 496-500.
(3) A. Lance et J. E. Loiseau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4438.
(4) F. E. Lloyd, *The Carnivorous plants*, The Ronald Press Company, New York, 1942, p. 242-254 et 246-247.
(5) H. Meierhofer, *Flora*, 90, 1902, p. 95-102.

(*Laboratoire de Biologie végétale VI du C. P. E. M.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude morphologique de l'inflorescence du* Nicotiana rustica *L.* (*variété* brasilia) : *grappe de cymes bipares.* Note (*) de Mme **Janine Diomaiuto-Bonnand**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'inflorescence du *N. rustica* est une grappe (terminée) de cymes bipares. Les axes d'ordre 2 de la portion moyenne et inférieure de l'inflorescence présentent des formes de transition entre la grappe et la cyme bipare.

L'ensemble du système inflorescentiel du *N. rustica*, très complexe, peut se décomposer en trois parties : 1° au sommet, l'inflorescence est une grappe (terminée) de cymes bipares (*fig.* 5, *a*) ; 2° dans la région moyenne, les axes secondaires sont des grappes de cymes bipares (*fig.* 5, *b*) ; 3° dans la région inférieure, les axes secondaires sont des grappes composées de grappes de cymes à la base, de cymes bipares au sommet (*fig.* 5, *c*). Les bractées axillantes portées par l'axe principal ou les axes d'ordre supérieur ont une disposition alterne (deux hélices peuvent être tracées).

A. Structure de la cyme bipare. — Qu'il s'agisse d'une cyme insérée directement sur l'axe principal, ou d'ordre 1, ou d'une cyme insérée sur un axe d'ordre plus élevé, sa structure est la même, mais son aspect se modifie suivant qu'elle est insérée à la base ou au sommet de l'axe.

a. A la base de la grappe simple principale (*fig.* 5, *a*, b_{n-10}) ou d'un axe secondaire (*fig.* 5, *b*, $b_{n-23,1}$), la cyme bipare présente deux branches très inégales insérées à l'aisselle de deux bractées α_1 et β_1 opposées mais non insérées au même niveau. La bractée inférieure α_1 axille une branche réduite, la bractée supérieure β_1 une branche bien développée. La fleur terminale 1 est déjetée sur le côté par suite du développement prépondérant de la branche supérieure (*fig.* 2 et 3, b_{n-10}, b_{n-8} et *fig.* 1).

La structure de chacune de ces branches est variable. Ce peut être une cyme d'abord unipare se transformant à des niveaux divers en cyme bipare comme c'est le cas pour la branche axillée par β_1 représentée sur les figures 1 et 1 *bis*. Celle-ci, d'abord unipare, est bipare en 5 parce que α_5 axille un bourgeon, mais il reste très réduit. Cependant la dissection sous la loupe montre bien une petite cyme (*fig.* 1 *bis*). Dans d'autres cas, par exemple

Explication des figures 1 a 6.

Fig. 1 : Dessin semi-schématique représentant la structure de la branche supérieure d'une cyme bipare (correspond à l'échantillon b_{n-8}, *fig.* 3) et son développement dans un plan. — Fig. 1 *bis* : Diagramme correspondant à la figure 1. — Fig. 2 : Aspect des cymes bipares insérées sur l'axe principal d'un pied en fleurs. — Fig. 3 : Aspect des cymes bipares insérées sur l'axe principal d'un pied âgé. — Fig. 4 : Aspect des cymes bipares insérées sur l'axe secondaire b_{n-23} (même pied qu'en 2). — Fig. 5 : Représentation très schématique de l'ensemble de l'inflorescence. — Fig. 6 : Schémas comparant l'état de développement des rameaux axillaires sur l'axe principal, les axes secondaires et les cymes bipares.

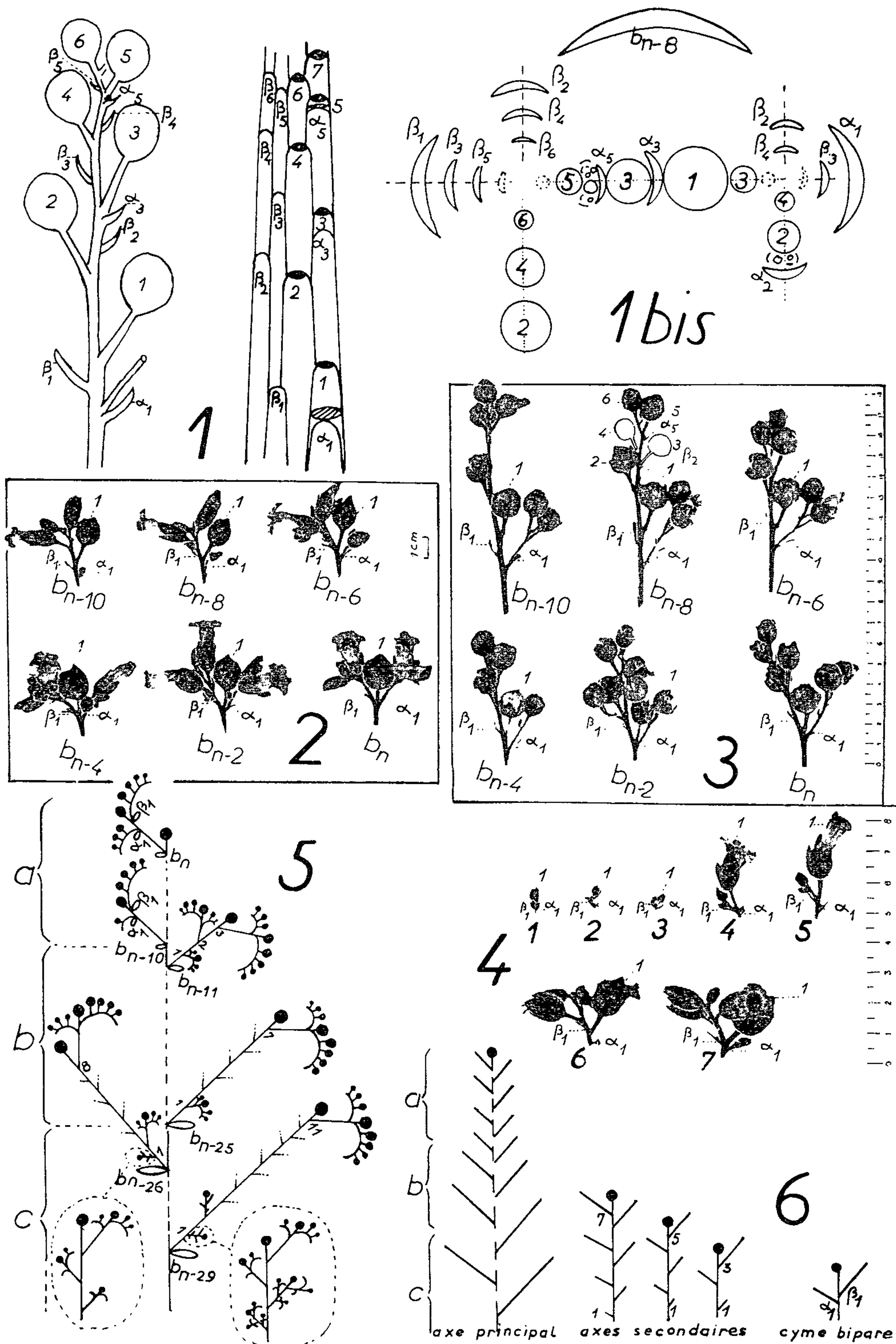


Fig. 1 à 6.

pour la branche axillée ici par α_1 (*fig.* 1 *bis*) la cyme est d'abord bipare en 2, puis unipare.

Les différents axes qui composent la cyme sont situés plus ou moins dans le prolongement les uns des autres, chaque fleur terminale étant déjetée sur le côté (*fig.* 1). L'ensemble constitue un sympode en forme de zigzag peu accentué. La bractée axillante de chaque axe est en général « déportée » sur cet axe (exception faite pour β_1). Les fleurs et les bractées α sont réparties sur deux rangées et les bractées β sur deux autres rangées (*voir* le développement dans un plan, *fig.* 1).

b. Si l'on considère des cymes situées *de plus en plus haut*, qu'il s'agisse toujours de l'axe principal ou d'un axe d'ordre plus élevé, l'aspect de celles-ci se modifie. La photographie de la figure 2 montre cette transformation. On observe un *développement progressif de la branche* née à l'aisselle de la bractée *inférieure* α_1 qui peut égaler sur les cymes du sommet la branche née à l'aisselle de la bractée supérieure β_1 (*fig.* 2, b_n) (le plus souvent toutefois, sa taille reste légèrement inférieure). Mais ce phénomène n'est pas constant, dans certains cas la branche inférieure présente un état identique pour toutes les cymes, quel que soit l'âge de la plante (*fig.* 3).

On observe d'autre part, dans tous les cas, un « *déplacement* » *progressif des deux bractées* α_1 et β_1 qui se trouvent toutes deux de plus en plus rapprochées de la première fleur terminale 1 (*fig.* 2 et 3). La bractée β_1 se trouve assez tôt « déportée » sur sa branche axillaire.

Sur les dernières cymes bipares, la fleur terminale 1 n'est plus déjetée latéralement, elle est située dans le creux (ou presque dans le creux) de la fourche formée par les deux ramifications (*fig.* 2 et 3, b_n). Quel que soit le niveau de la cyme considéré, *c'est toujours la bractée α inférieure à la bractée β qui axille la branche la plus réduite* [type descendant ([1])]. D'autres cymes comme celles du *Drosera intermédia* L. sont du type ascendant ([2]).

B. Importance du développement des cymes bipares sur les différents types d'axes. — *a. Axe principal.* — L'importance des différentes cymes (longueur, nombre de fleurs) est pratiquement la même sur toute la hauteur de la grappe *simple* principale (*fig.* 2 et 3; *fig.* 5, *a*).

b. Axes secondaires. — Sur les axes secondaires par contre des différences importantes sont observées : les cymes sont d'autant plus développées qu'elles sont situées plus haut sur l'axe. Par exemple sur les cymes de l'axe secondaire b_{n-25} (*fig.* 4 et 5, *b*), on voit que les trois premières cymes, extrêmement réduites, ont toutes leurs fleurs en boutons, leur nombre est réduit. Pour les cymes suivantes le nombre de fleurs, épanouies ou en fruit, augmente progressivement. Cette observation reste valable même sur un pied âgé.

C. Nombre de cymes portées par les grappes secondaires. — *a. Dans la partie moyenne* de l'axe principal (*fig.* 5, *b*) les grappes secondaires portent un nombre de cymes qui va en diminuant progressivement lorsque leur

position est de plus en plus proche de la grappe terminale. Elles portent par exemple 7 à 8 cymes à la base (*fig.* 5, *b*, b_{n-25}) puis vers le haut 4 et 3 cymes (*fig.* 5, *b*, b_{n-11}). La dernière grappe secondaire à 3 cymes précède la première formation de la grappe simple terminale qui est, comme nous l'avons dit, une cyme bipare (*fig.* 5, *a*, b_{n-10}).

b. Dans la partie inférieure (*fig.* 5, *c*) les axes secondaires ne sont plus seulement des grappes de cymes bipares, mais ils se compliquent progressivement par l'addition d'axes d'ordre 3 dans leur portion basale. Ces axes d'ordre 3 sont aussi des grappes de cymes bipares (*fig.* 5, *c*, $b_{n-26,1}$). Plus bas, la structure des axes d'ordre 3 est encore plus complexe : ce sont des grappes de grappes de cymes (*fig.* 5, *c*, $b_{n-29,1}$).

Les schémas de la figure 6 résument les dissemblances observées dans l'état de développement des différents rameaux axillaires, sur toute la hauteur de l'axe, dans l'ensemble du système inflorescentiel.

On voit que sur la *grappe principale* (l'ensemble du système inflorescentiel est bien une grappe complexe) les rameaux *diminuent d'importance* du bas vers le haut, puis ont une *importance* sensiblement *égale* (*fig.* 6); sur les axes *secondaires* les rameaux axillaires, dont le nombre se réduit progressivement, *augmentent d'importance* du bas vers le haut (*fig.* 6); sur la *cyme bipare*, la taille des deux branches axillaires *augmente* également du bas vers le haut (*fig.* 6). *Les axes secondaires semblent donc présenter ici, tant par leur structure que par la réduction progressive du nombre de leurs rameaux axillaires, des formes de transition entre la grappe et la cyme bipare.*

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) L. et A. Bravais, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 7, 1837, p. 193.

(2) A. Favard, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2508.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude d'une période sectoriale du point végétatif du* Stapelia variegata *L.* Note (*) de Mme **Gisèle Jónsson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez le *Stapelia variegata*, au cours d'une période sectoriale, deux secteurs opposés de l'anneau initial fonctionnent suivant des phénomènes périodiques et réguliers. Un repos relatif succède au processus de régénération et précède la phase organogène, qui se déroule à un rythme accéléré. L'apex subit des changements de forme considérables.

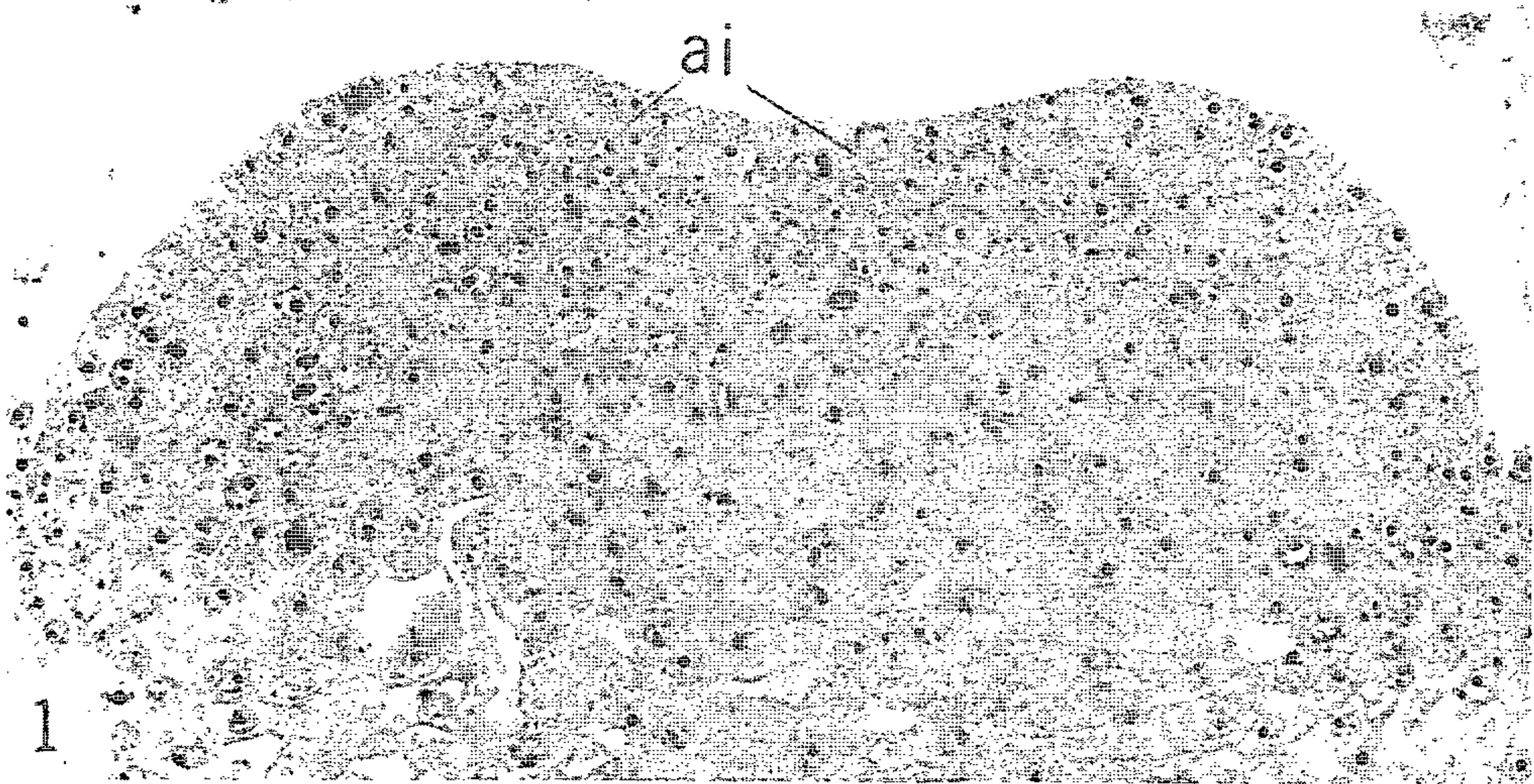
Le *Stapelia variegata* est une plante cactoïde de la famille des Asclépiadacées. Au cours de sa période de croissance la tige peut former cinq à dix paires de feuilles insérées, comme l'a montré L. Plantefol pour le *Stapelia hirsuta* (1), suivant quatre hélices foliaires redressées en orthostiques, en disposition de type opposé.

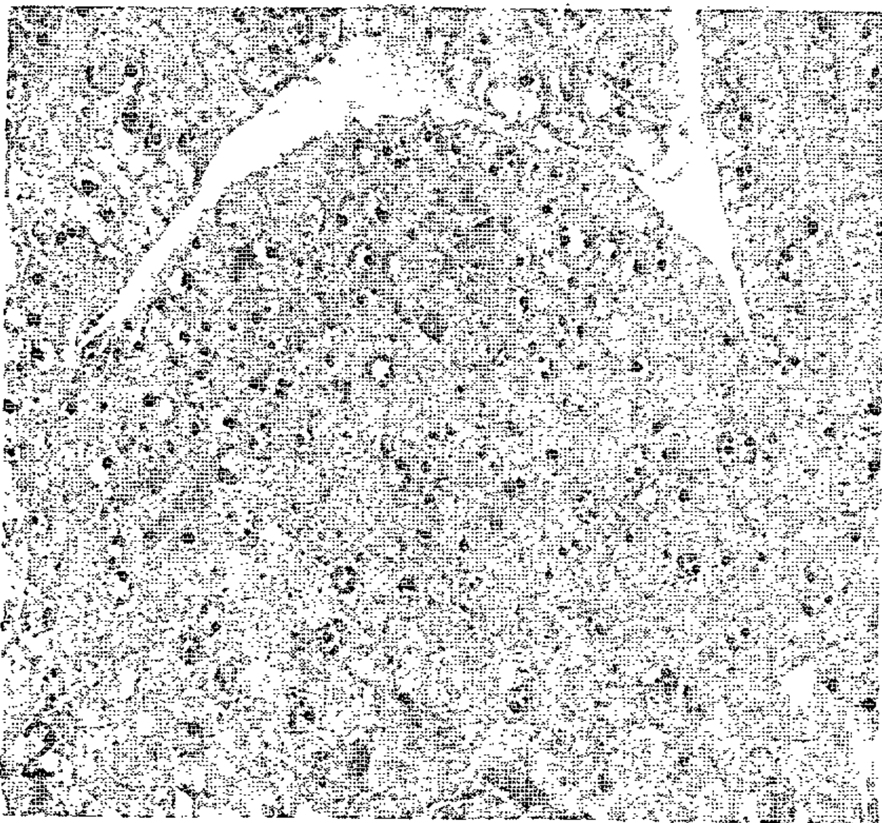
Nous préciserons ici la notion de *période sectoriale*, temps qui sépare la réalisation de deux phases identiques pour le même secteur de l'anneau initial (2). Des coupes longitudinales, orientées dans le même plan, ont permis de suivre l'évolution de deux secteurs opposés du point végétatif.

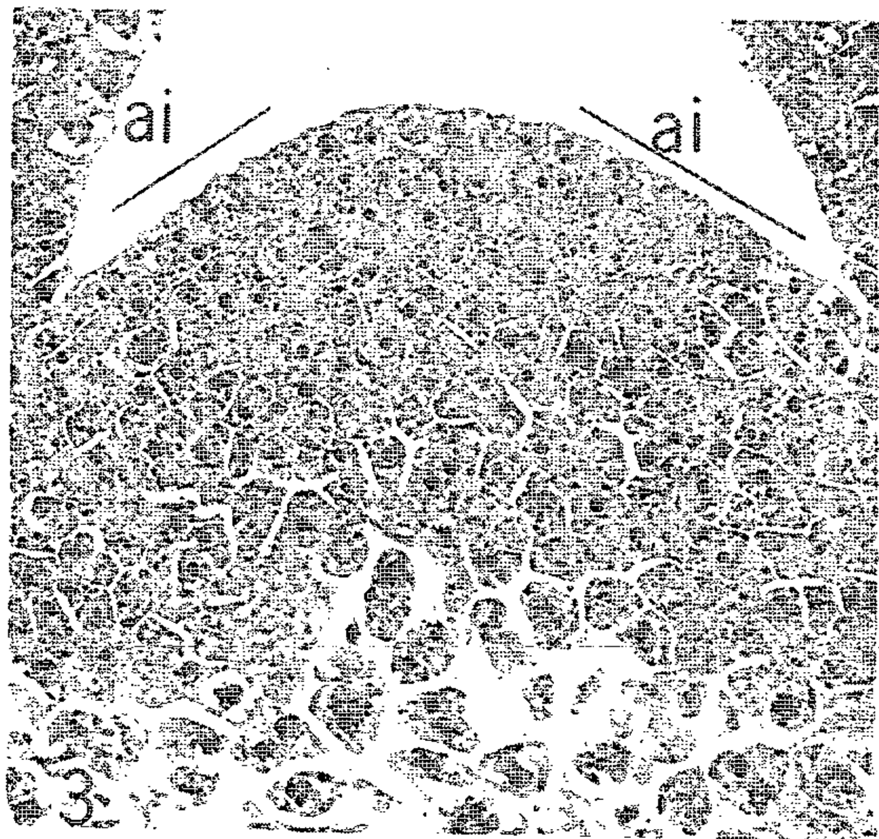
A la fin de la phase morphogène, l'apex présente deux primordiums foliaires, p_1 et p_2, nés simultanément, enserrant une surface plate, extrêmement réduite (60 μ de large), *l'aire minimale du point végétatif* (*phot.* 1). Celui-ci se compose d'une zone axiale (*za*, *fig.* 1 A) de sept à huit cellules au repos, limitée extérieurement par deux assises superficielles ou *tunica*. Entre ce sillon axial et les primordiums, de part et d'autre, se distinguent deux zones bordantes formées de quatre à cinq files de cellules à gros noyaux qui renferment des nucléoles volumineux. Un relevé mitotique témoigne d'une très nette différence entre la zone centrale à mitoses rares, et les zones latérales où une dizaine de cellules sont en division. Ces zones latérales, à matériel cellulaire réduit, sont le reste de l'anneau initial (*ai*) dont la presque totalité a été utilisée pour l'édification des primordiums p_1 et p_2. Entre ces zones un tissu plus central, la moelle (*m*), présente en profondeur des cellules très vacuolisées. Peu après, les primordiums surgissent (*fig.* 1 B). Le point végétatif, plan, s'est légèrement accru (75 μ) ; il est encadré par les ébauches foliaires F_1 et F_2. En même temps que s'affirme le caractère méristématique des *zones à nucléoles volumineux*, des mitoses profondes anticlines (*ma*) en augmentent le volume. L'anneau initial se régénère à partir des quelques cellules primitives : la *phase de restauration* commence, mettant en place les futures zones organogènes. Sous les deux assises tunicales axiales, se délimite une

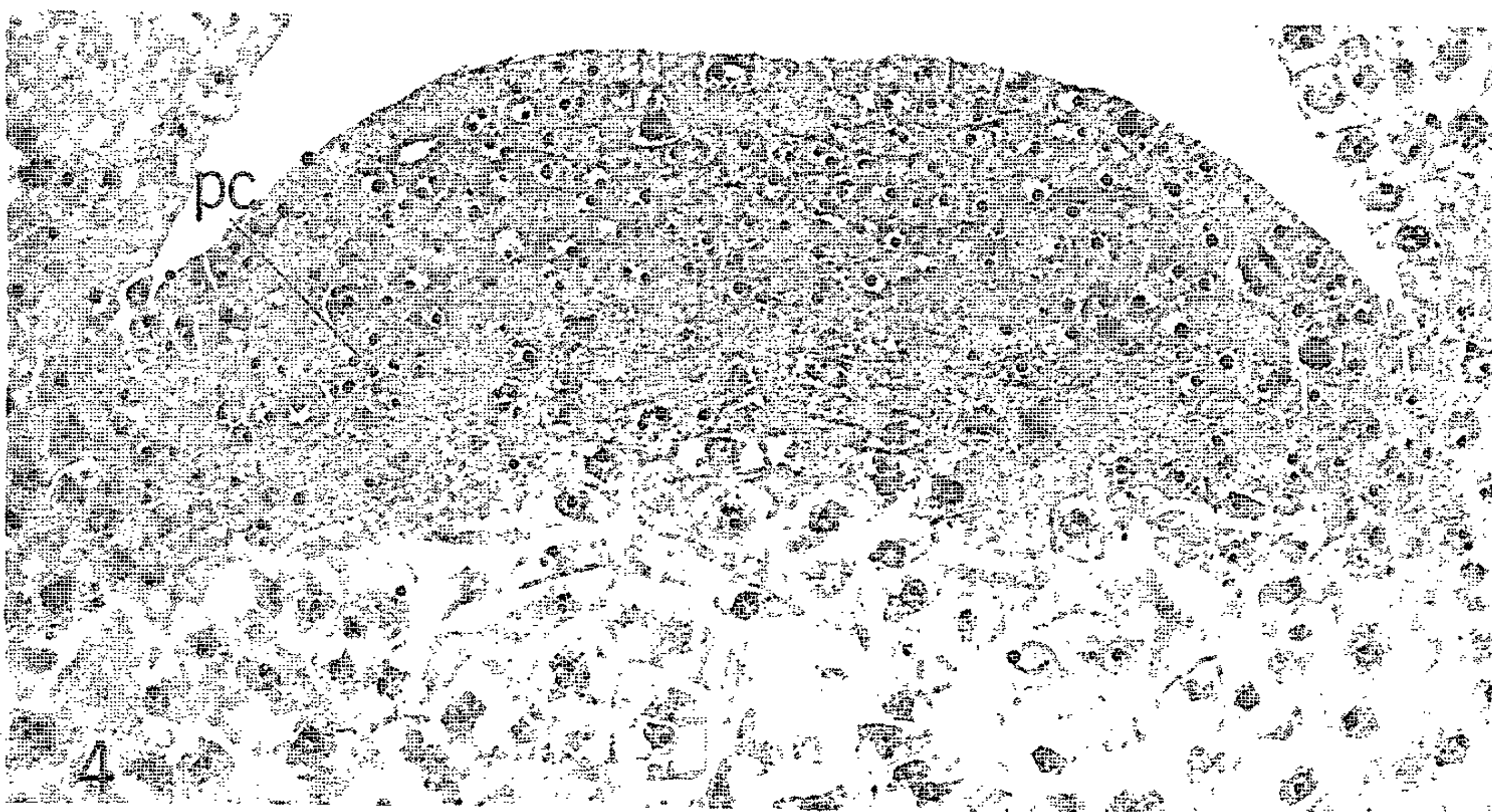
Explication de la Planche.

Photographies : 1, aire minimale; 2, repos relatif; 3, apex totalement régénéré; 4, phase organogène (G × 400) (hématoxyline, rouge de ruthénium ; 1, 2 et 4, Navachine; 3, Regaud). *ai*, anneau initial; *pc*, procambium.


ai
1


2


ai
ai
3


pc
4

zone de quelques cellules sans ordre apparent que nous pouvons considérer comme le *corpus*.

Le point végétatif élargi (80 μ) se bombe peu après (*fig.* 1 C). La première assise tunicale montre des divisions anticlines répétées (*ma*), corrélatives à l'accroissement en volume de l'apex et à son surélèvement. La zone centrale de l'apex, toujours inactive, est plus distincte des flancs : ceux-ci ont une épaisseur de trois à quatre cellules à caractères méristématiques très accusés (*cm*). Les relevés mitotiques soulignent un début d'activité du méristème médullaire (*mm*) dont les cellules se recloisonnent.

A la *fin de la phase de restauration*, lorsque la reconstruction des flancs est achevée, le point végétatif présente : deux zones latérales à cellules très méristématiques, l'*anneau initial* (*ai fig.* 1 D), une zone centrale ayant l'aspect d'un cambium, le méristème médullaire (*mm*), une assise épidermique (*ae*), première assise de la *tunica*, un corpus (*c*) territoire interne limité latéralement par l'anneau initial et vers le bas par le méristème médullaire. Dans l'anneau initial lui-même, peut se délimiter une zone corticale extérieure (*zc*) composée de quatre à cinq files de cellules riches en mitoses anticlines. En dessous, se dessine très nettement un massif de cellules orientées, chromophiles (*p*) dont les divisions sembleraient indiquer la présence de la première ébauche du tissu conducteur ou *prodesmogène* ; celui-ci, situé entre la moelle et le parenchyme cortical, serait né lors de la construction de l'anneau initial. Ainsi l'*anneau initial présenterait, avant l'initiation des feuilles, un prodesmogène constitué.*

L'apex a bientôt la forme d'un dôme régulier (*phot.* 2). La zonation, très nette à la fin de la phase de restauration, s'est estompée. Les mitoses sont rares (*fig.* 1, E), sauf au centre, dans la moelle. Par contre, le nombre de noyaux à nucléoles volumineux, indice d'une division prochaine, est considérable, sauf dans la zone axiale. *L'anneau initial est en période de repos relatif. Après cette période, l'apex entre brusquement en activité* (*phot.* 3, *fig.* 1, F). Les cellules des flancs montrent alors de nombreuses divisions. Dans la zone sous-épidermique des cellules en divisions périclines (*if*) témoignent de l'*initiation foliaire*. Des mitoses anticlines ont lieu au-dessous, en profondeur (*ma*) : elles mettent en place *le soubassement foliaire* où l'état méristématique est dès lors homogène. Ces observations laissent supposer que l'*anneau initial, après la période de repos relatif, est entré brusquement dans la phase organogène, et qu'il construit rapidement, et presque simultanément, le soubassement et l'initium foliaires.* Il est alors en *aire maximale.* Pendant que les cellules de l'anneau initial prolifèrent intensément, le méristème médullaire (*mm*) est moins actif. La zone centrale, dont la structure n'a pas changé, paraît inactive.

Ultérieurement, l'apex s'élargit considérablement (*phot.* 4). Les mitoses périclines de l'assise sous-épidermique sont accompagnées par d'autres divisions anticlines et périclines très nombreuses, plus profondes, mettant en place le matériel cellulaire de l'initium. Le relevé mitotique (*fig.* 1, G)

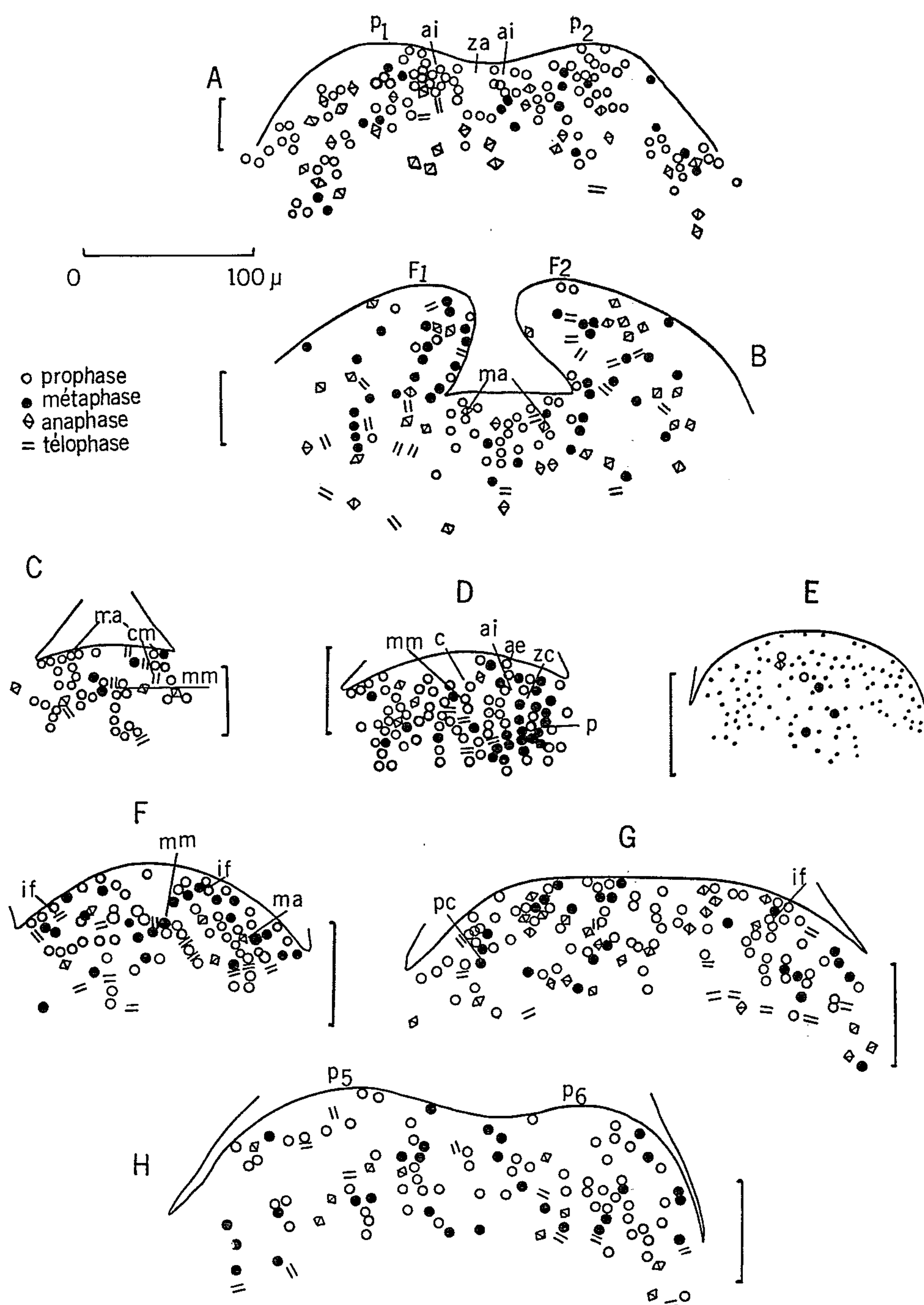


Fig. 1 A à H. — Point végétatif du *Stapelia variegata*. Relevés topographiques de mitoses. *ae*, assise épidermique; *ai*, anneau initial; *c*, corpus; *cm*, cellules méristématiques; *if*, initiation foliaire; *ma*, mitoses anticlines; *mm*, méristème médullaire; *p*, prodesmogène; *pc*, procambium; p_1, p_2, p_5, p_6, primordiums des feuilles 1, 2, 5 et 6; *za*, zone axiale; *zc*, zone corticale. En E : les points indiquent les nucléoles volumineux. Le trait perpendiculaire, à côté de chaque figure représente, à la même échelle, l'épaisseur des relevés effectués pour chaque apex.

montre une grande prolifération cellulaire et confirme la création simultanée du soubassement et de l'initium. De plus, sur le flanc gauche, des files de cellules très chromophiles semblent marquer la présence du *procambium* (*pc*) dérivant du *prodesmogène. Les deux initiums vont se surélever* (*fig.* 1, H). L'anneau initial a maintenant créé, sur chaque flanc, un important massif de cellules méristématiques. Ces deux massifs, émergeant, gardent à leur base, à leur face centrale, deux petits groupes homogènes de cellules, restes de l'*anneau initial.* L'apex est revenu en aire minimale entre les primordiums des feuilles F_5 et F_6.

Conclusions. — Le fonctionnement de deux secteurs opposés de l'apex du *Stapelia variegata*, présentant au même moment les mêmes phases d'organisation, met en évidence un *anneau initial.* Pendant une *période sectoriale*, les phénomènes se déroulent suivant un rythme périodique, conditionnant la régularité phyllotaxique : un *repos relatif* succède au processus de régénération de l'anneau initial. Après ce repos, les *phénomènes organogènes* se déclenchent rapidement et l'*anneau initial construit simultanément le soubassement et l'initium foliaires.* Durant la *périodes ectoriale*, l'anneau initial aura édifié, dans un plan orthogonal au plan étudié, deux autres feuilles opposées. Il se sera écoulé deux *plastochrones.*

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) L. PLANTEFOL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 916.

(2) M. H. MOUSTAPHA, *Thèse de Doctorat*, Paris 1959.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,* 24, *rue Lhomond, Paris.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ultrastructure du gamète mâle d'*Ascophyllum nodosum. Note (*) de M[lle] **Madeleine Cheignon**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'organisation des divers gamètes ♂, déjà découverte chez plusieurs Fucales, a été retrouvée chez le spermatozoïde d'*Ascophyllum nodosum*; ce qui a permis de préciser son ultrastructure non encore observée. On distingue un stigma intraplastidial formé de globules de carotène juxtaposés, un noyau important, quatre mitochondries, et l'implantation de deux flagelles dans cette cellule mobile très spécialisée.

Matériel et technique. — La dispersion des gamétocystes ♂, leur ouverture, la libération des gamètes qu'ils contiennent, ont été obtenues en plaçant quelques gouttes de gelée sortant par les ostioles des conceptacles mûrs de thalles ♂ d'*Ascophyllum*, dans quelques centimètres cubes d'eau de mer [1].

Des gamétocystes non ouverts et des gamètes libérés ont été fixés en même temps par le tétroxyde d'osmium à 1 % tamponné par l'eau de mer, puis inclus dans l'araldite à 2 %.

Explication des Figures.

A. — *Gamètes ♂ entiers d'*Ascophyllum nodosum.

Fig. 1. — Coupe longitudinale axiale, montrant l'organisation générale du gamète. N, noyau formé de deux parties apparemment séparées par une trame cytoplasmique; M, mitochondries situées entre le noyau et le plaste *p*, dont une des faces est tapissée par une couche de globules de carotène formant le stigma *st*; P, proboscis situé à l'extrémité antérieure de l'anthérozoïde; *fa*, flagelle antérieur portant des mastigonèmes *m*; *fp*, flagelle postérieur; *rf*, racines flagellaires. (G × 24 000.) (Cette figure est formée par la juxtaposition de trois photographies de coupes longitudinales du même élément.)

Fig. 2. — Coupe transversale d'un gamète ♂ dans la région antérieure vers le proboscis, en avant du plaste. On remarquera le noyau qui présente un îlot clair, moins dense aux électrons que l'ensemble de la chromatine (flèche). *mn*, membrane nucléaire double. (G × 30 000.)

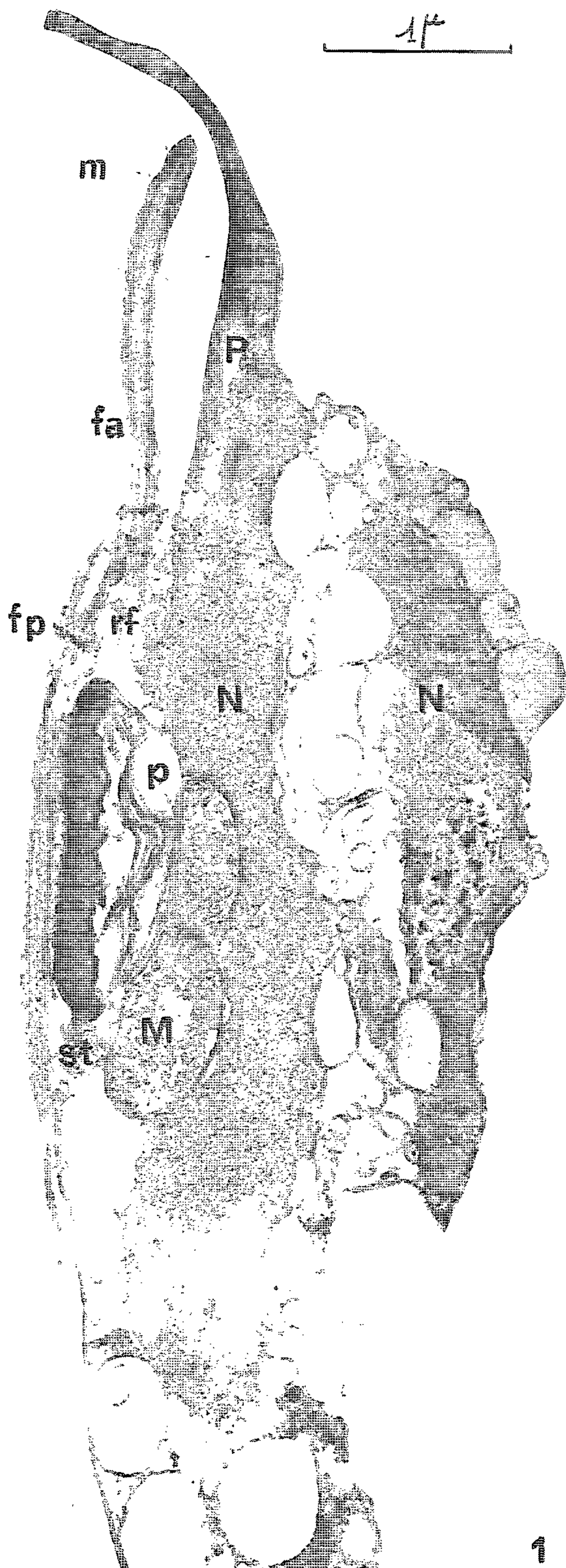
Fig. 3. — Coupe transversale complète du gamète ♂, intéressant sa portion médiane. On retrouve ici les éléments de la figure 1. *f*, coupe transversale du flagelle postérieur situé au-dessus du stigma; N, noyau limité par la membrane nucléaire souvent décollée; P, section transversale du proboscis. (G × 25 000.)

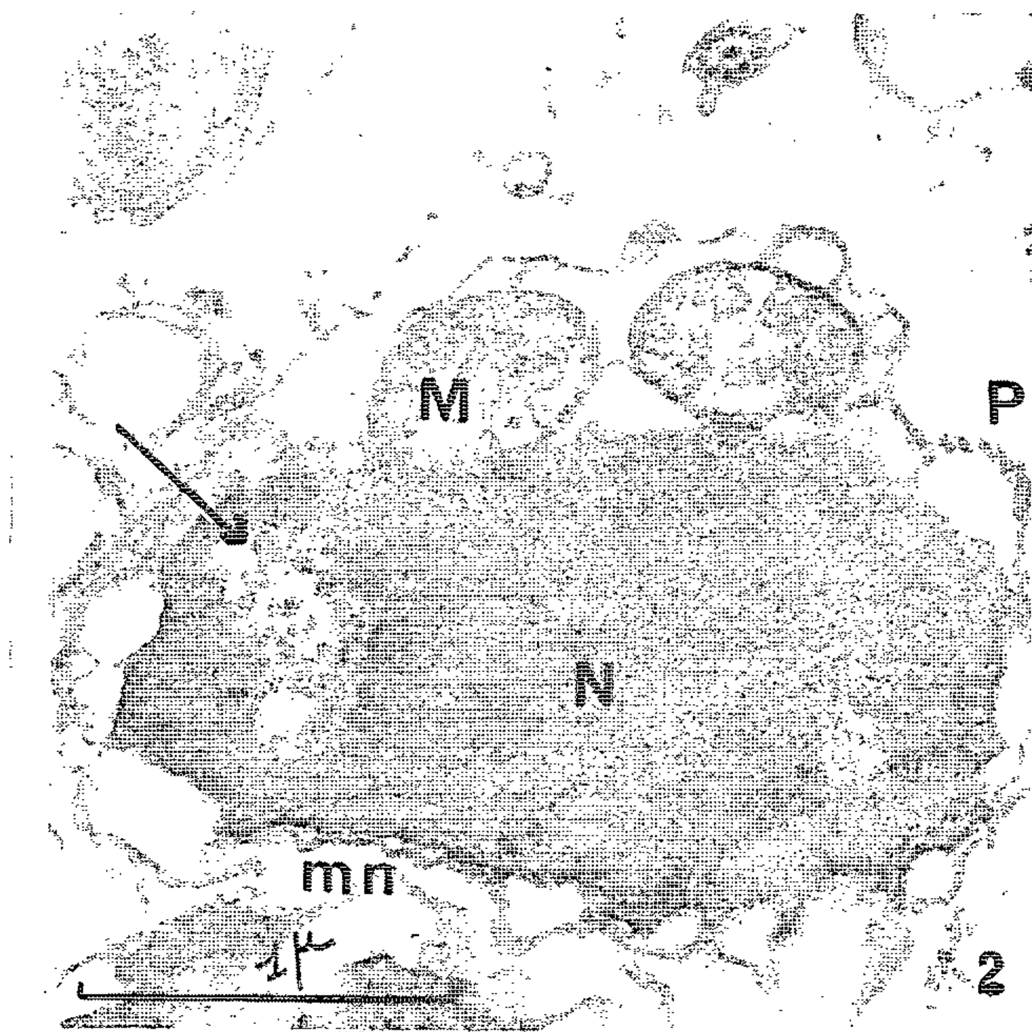
Fig. 4. — Coupe transversale située dans la partie postérieure, en arrière de la zone plastidiale. M, mitochondries à tubules entourées par le noyau. (G × 25 200.)

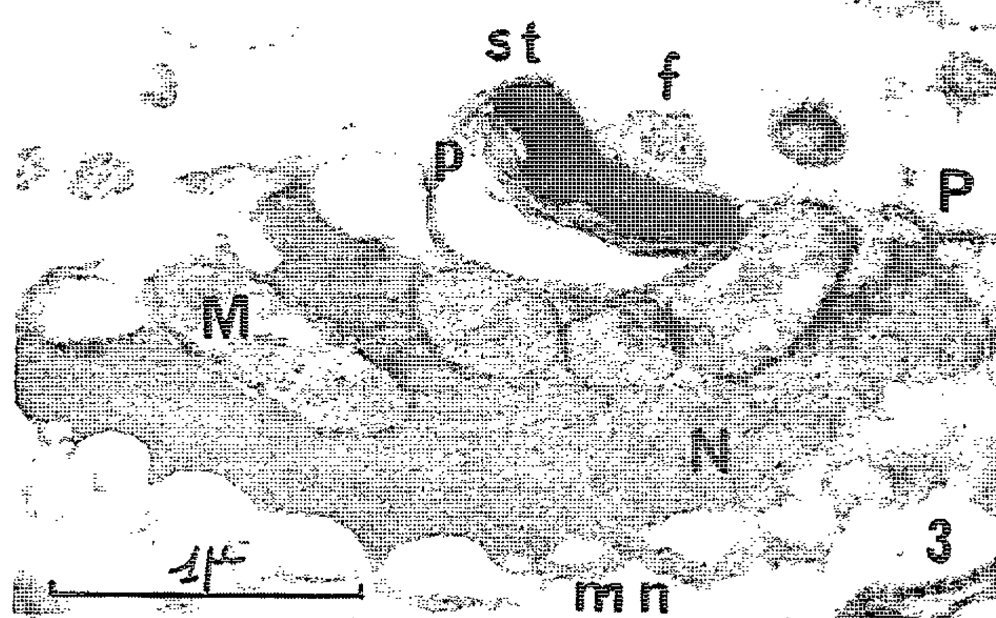
Fig. 5. — Coupe oblique. Les quatre mitochondries sont placées entre le plaste et la masse du noyau. La double membrane entourant la mitochondrie de droite est accolée à la membrane nucléaire (flèche). Le flagelle postérieur est coupé deux fois longitudinalement. (G × 37 000.)

Fig. 6. — Coupe tangentielle. Le noyau, de structure hétérogène, est entouré par la membrane nucléaire dont le feuillet externe est décollé du feuillet interne, dans le bas et à droite de la figure. On notera la juxtaposition de la membrane mitochondriale et de la membrane nucléaire (flèche) et un gonflement de la mitochondrie de droite, indiqué par l'écartement des tubules de la partie médiane. (G × 35 000.)

PLANCHE I.







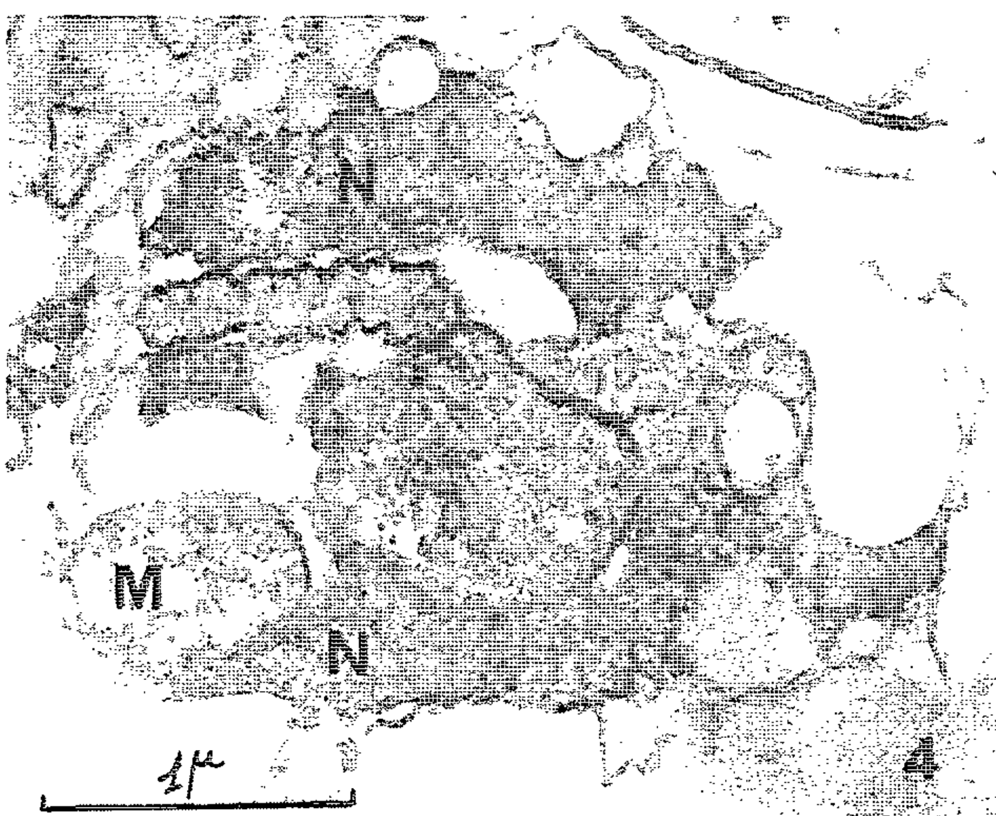
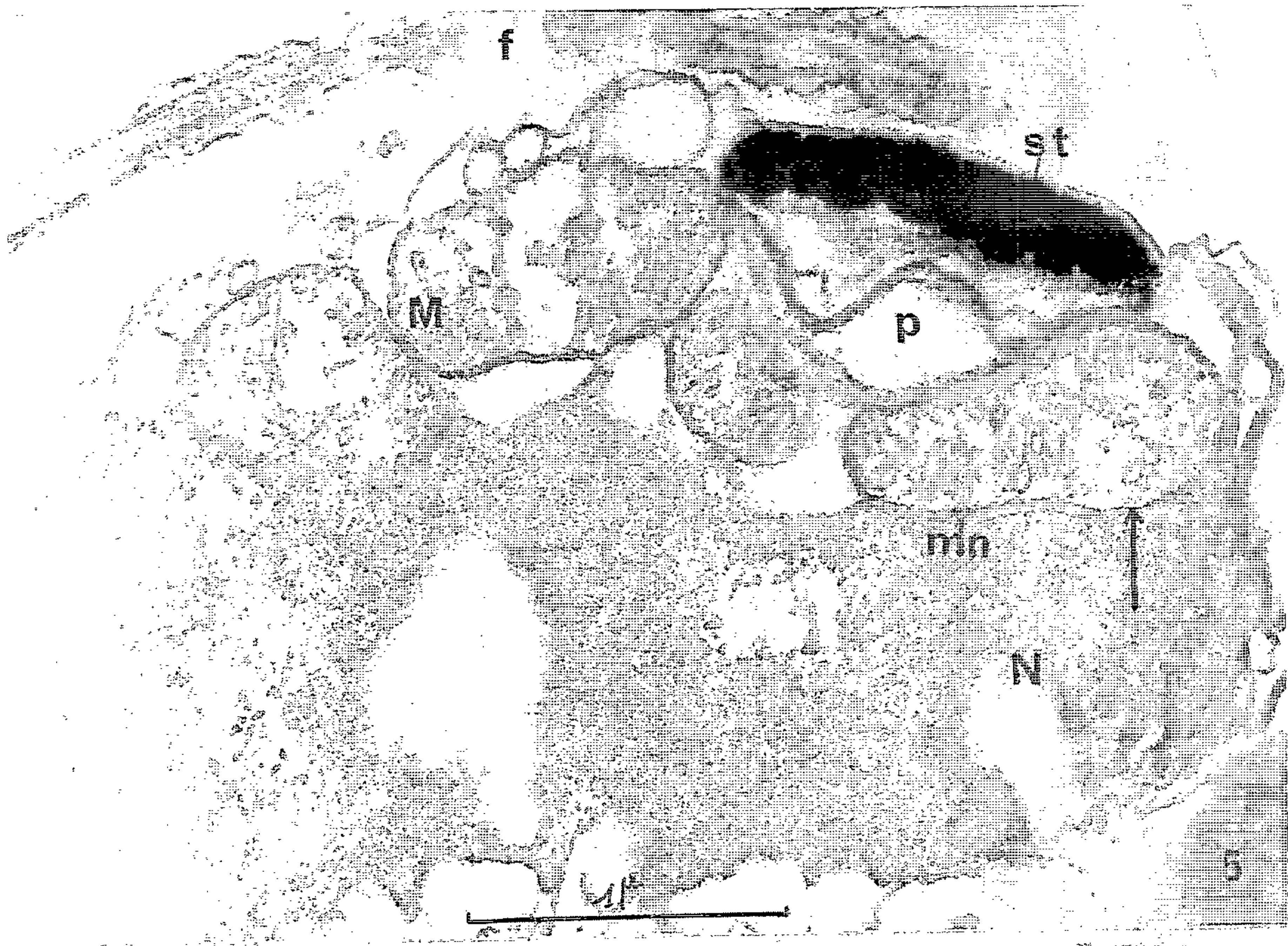
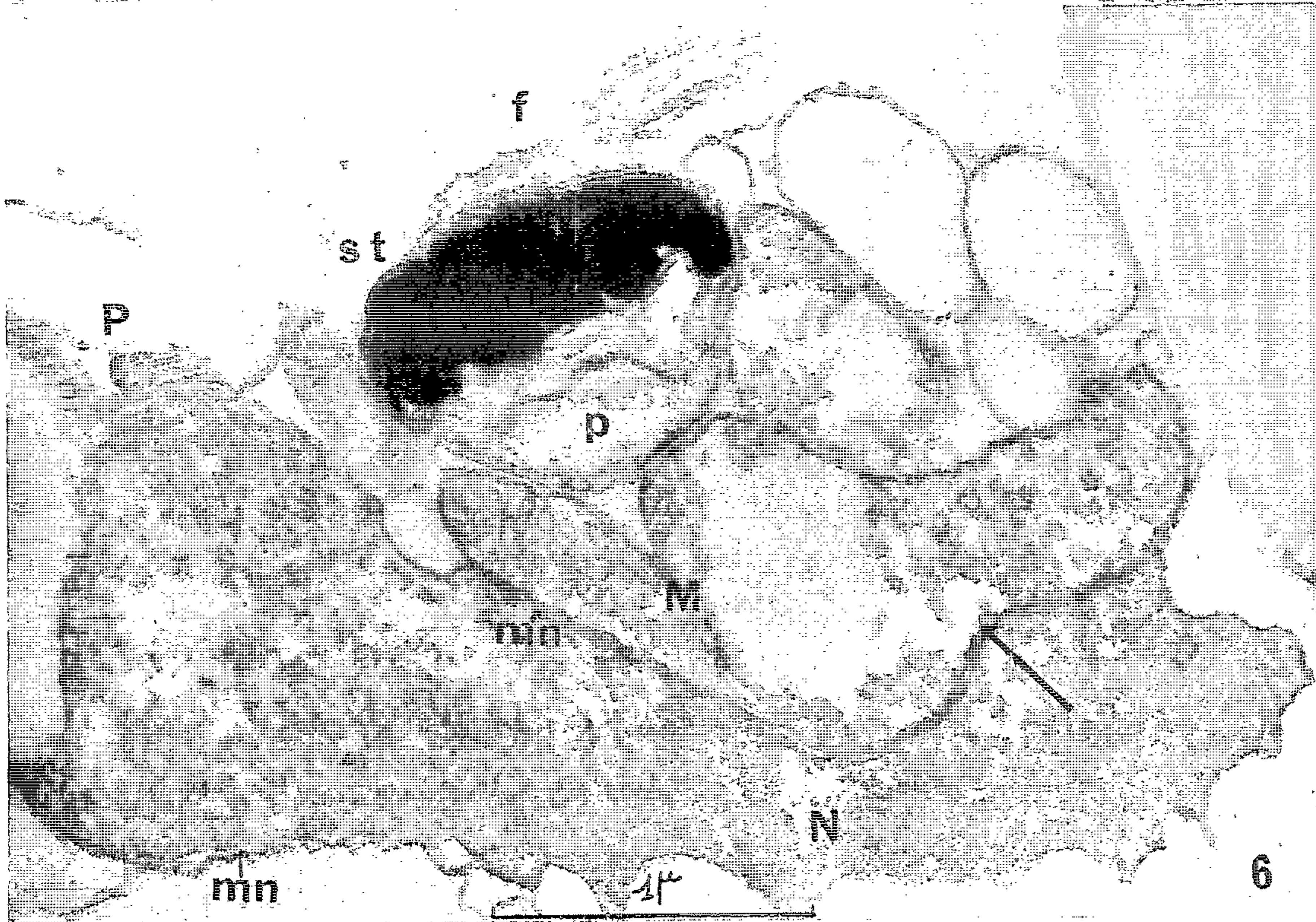


PLANCHE II.





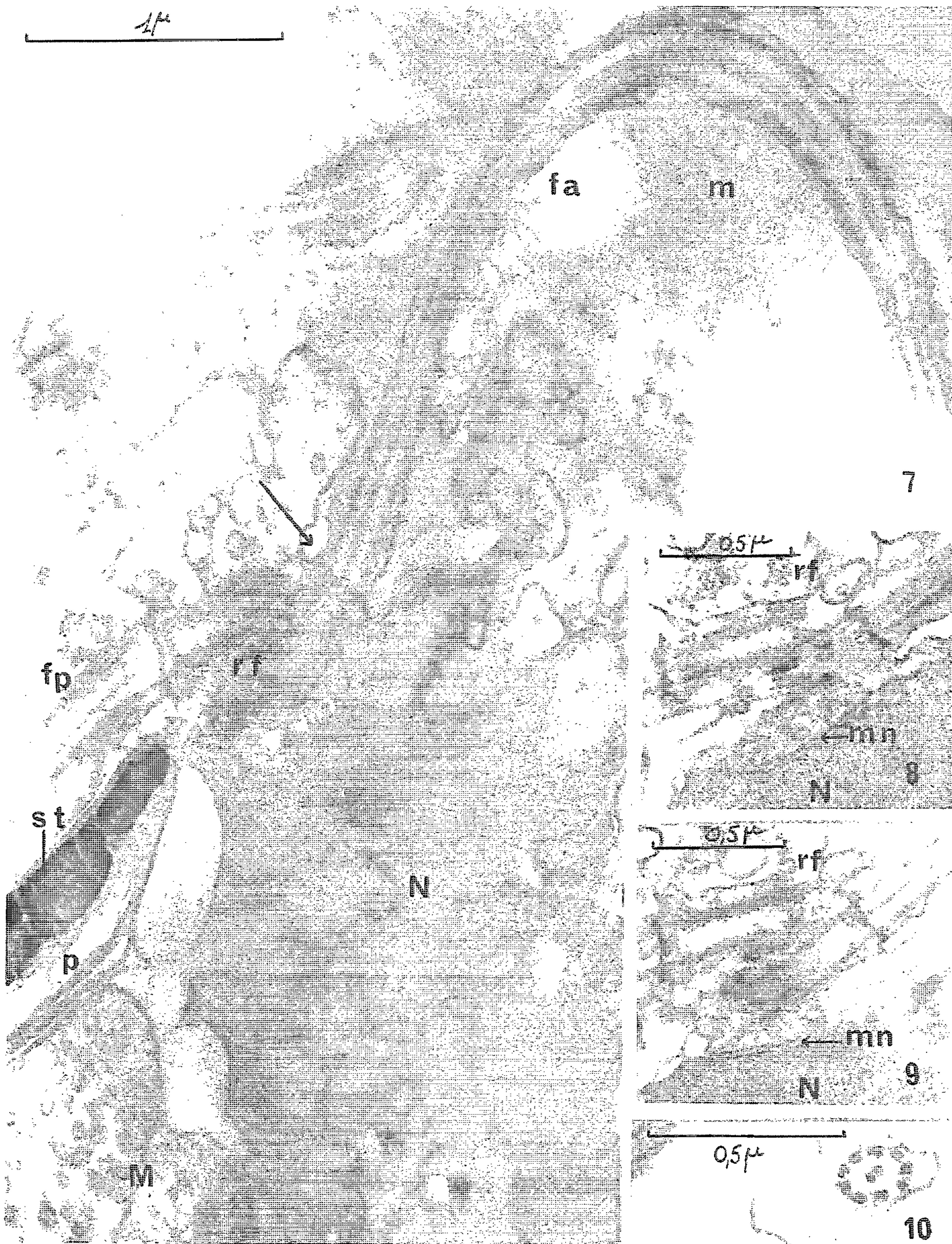
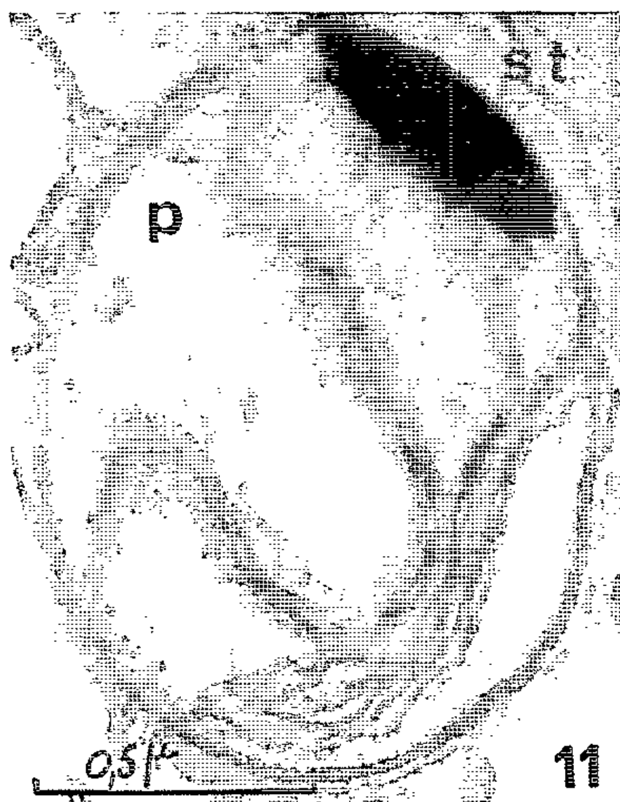
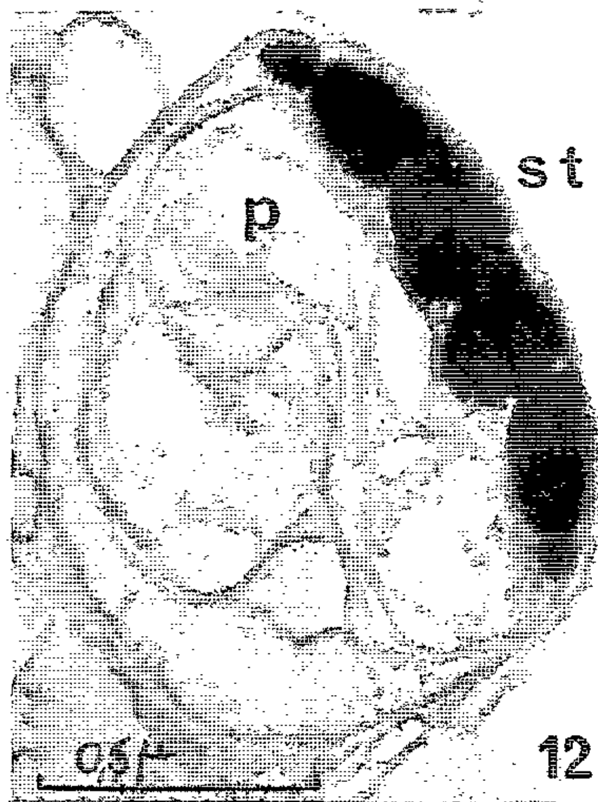
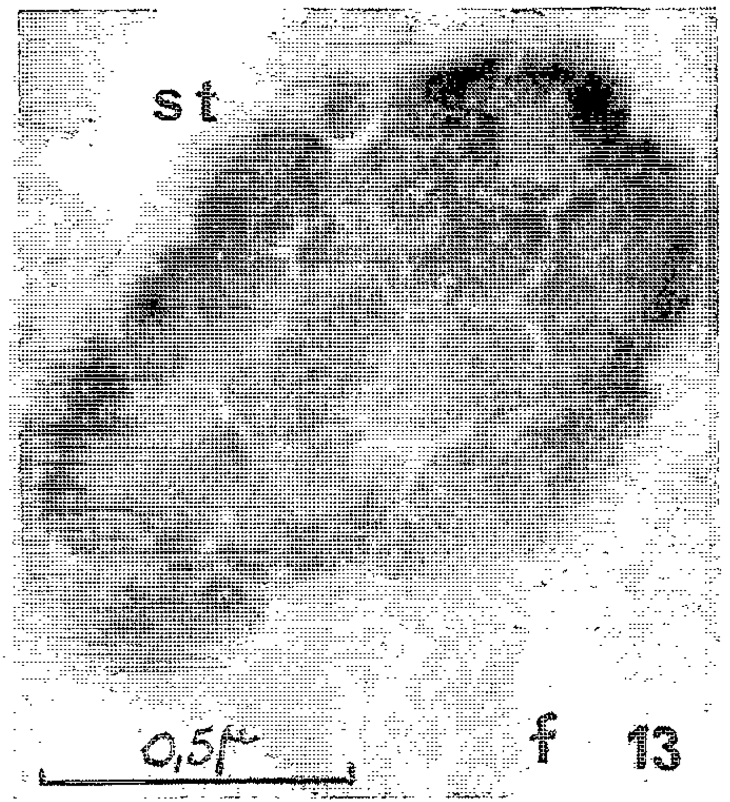
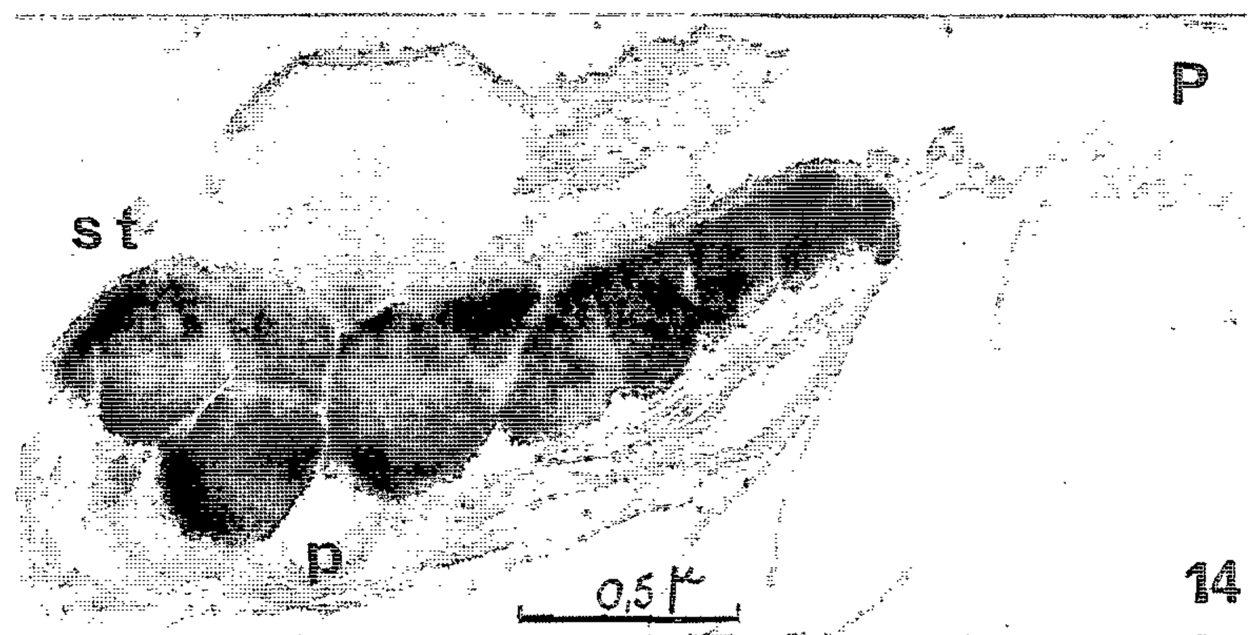

1μ
fa
m
rf
fp
st
p
N
M
7
0,5μ
rf
mn
N
8
0,5μ
rf
mn
N
9
0,5μ
10

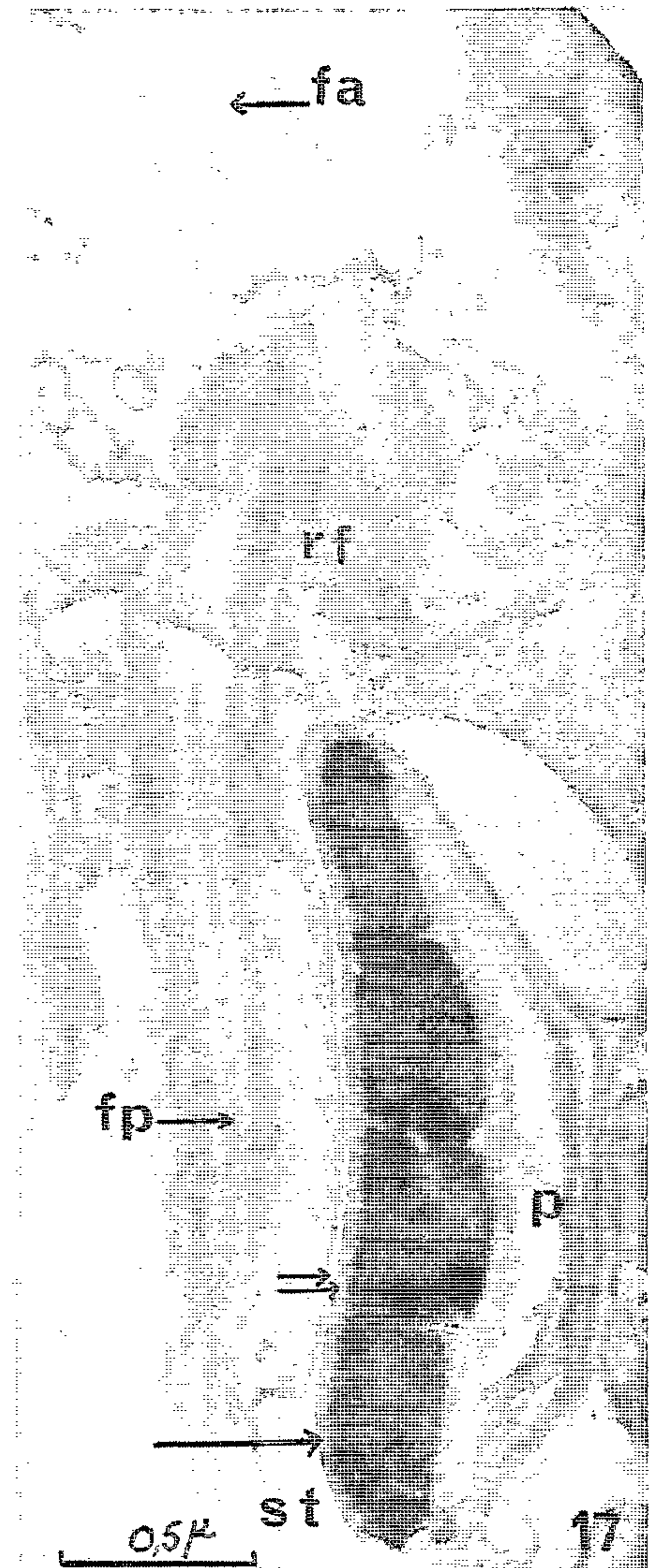
PLANCHE IV.

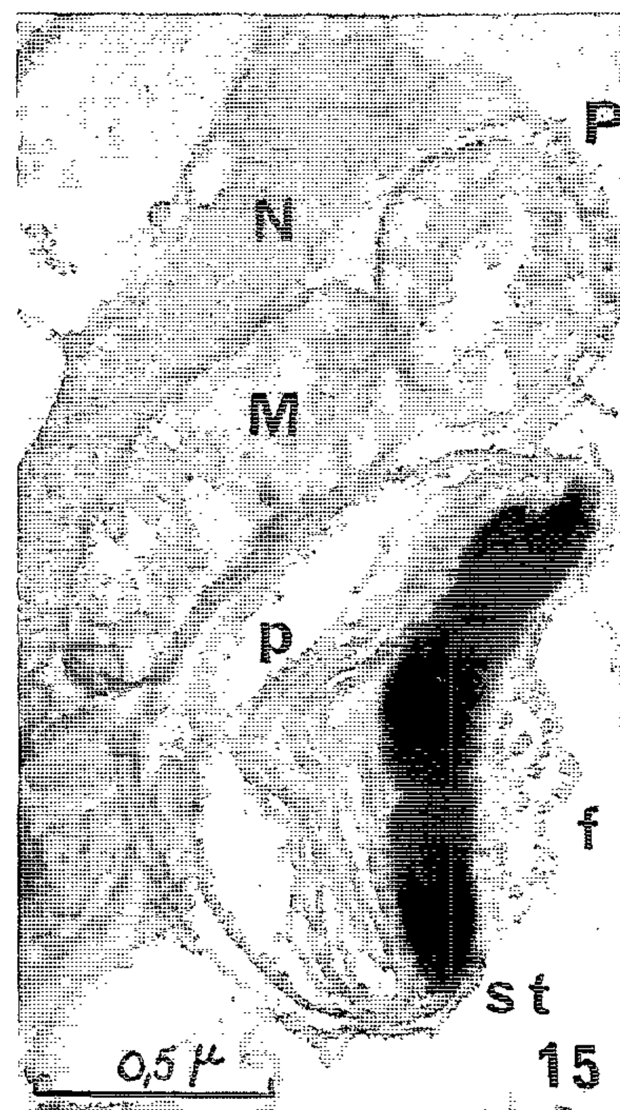

st
p
0,5 µ
11

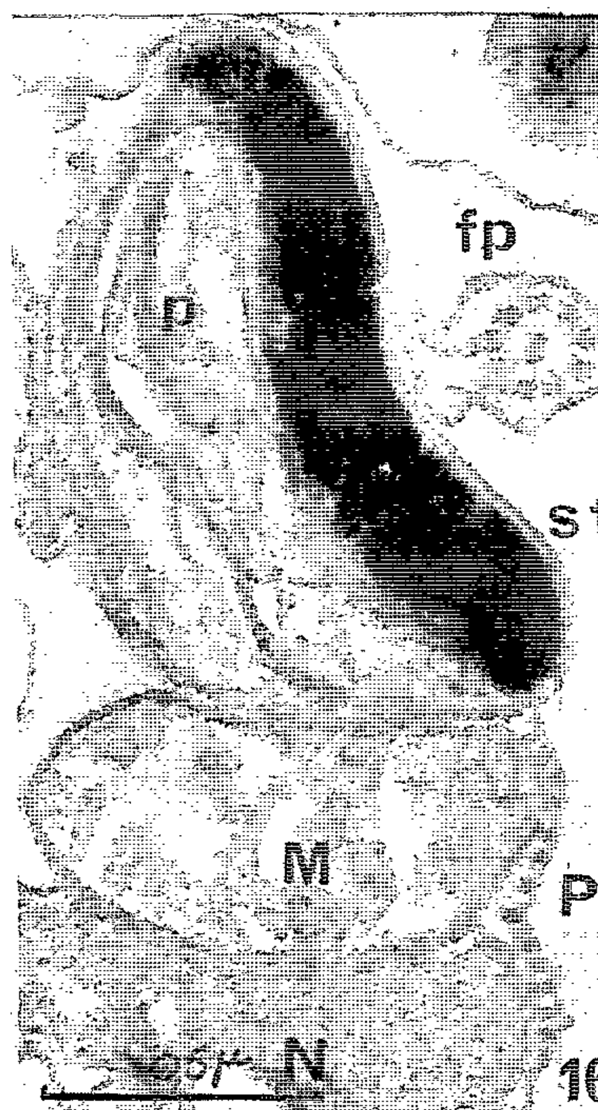

p
st
0,5 µ
12


st
0,5 µ
f
13


P
st
p
0,5 µ
14


fa
rf
fp
p
st
0,5 µ
17


P
N
M
p
f
st
0,5 µ
15


fp
p
st
M
P
N
16

B. — *Détails de la structure du gamète ♂ : l'organisation des flagelles.*

Fig. 7. — Coupe longitudinale axiale de la partie antérieure d'un spermatozoïde. A noter, la courbure du flagelle antérieur et les deux rangées de mastigonèmes qui naissent à partir de la membrane flagellaire. On observera également, en haut et à gauche de la figure, un fragment de flagelle et sa gaine pourvue de mastigonèmes. Le flagelle antérieur s'insère au fond d'un « puits flagellaire » limité par la membrane cytoplasmique (flèche). On notera la disposition relative des racines flagellaires ainsi que leur place dans la cellule. (G × 42 500.)

Fig. 8 et 9. — Deux coupes sériées de la zone d'insertion des flagelles du même spermatozoïde. Il faut noter la disposition des racines flagellaires par rapport à la membrane nucléaire. (G × 42 000.)

Fig. 10. — Coupe transversale d'un flagelle postérieur présentant neuf fibrilles périphériques et deux fibrilles axiales. L'ensemble est entouré par une membrane légèrement distendue. (G × 63 000.)

C. — *Structure du plaste et du stigma : disposition par rapport aux flagelles.*

Fig. 11. — Ensemble plaste-stigma observé du côté des lamelles plastidiales coupées transversalement en bas et à droite de la figure. (G × 45 000.)

Fig. 12. — Ensemble plaste-stigma coupé obliquement. A la périphérie du plaste existe un alignement de globules de carotène disposés entre la membrane externe et une lamelle plastidiale interne. (G × 45 000.)

Fig. 13. — Ensemble plaste-stigma observé du côté de la couche des globules de carotène qui tapissent entièrement une des faces du plaste. Ces globules, tassés les uns contre les autres, prennent une forme hexagonale. On remarquera, en bas de la figure, le départ d'un flagelle coupé longitudinalement. (G × 50 000.)

Fig. 14. — Coupe tangentielle de la région plastidiale. On observera l'orientation des globules de carotène du stigma et la place de celui-ci par rapport au proboscis coupé obliquement. (G × 35 000.)

Fig. 15. — Coupe transversale montrant d'une part, la disposition des différents éléments du spermatozoïde; d'autre part, la place de l'ensemble plaste-stigma par rapport à la section transversale de la zone des racines flagellaires. (G × 37 500.)

Fig. 16. — Orientation du plaste-stigma par rapport au flagelle postérieur coupé transversalement. (G × 45 000.)

Fig. 17. — Position relative du plaste-stigma, des flagelles et des racines flagellaires coupées longitudinalement. La membrane plastidiale limitant le stigma (flèche) est parallèle à la membrane flagellaire (double flèche). (G × 35 000.) (Cette photographie représente le même spermatozoïde que celui de la figure 7.)

Manton et Clarke ([2]) ont décrit les premiers l'ultrastructure du spermatozoïde de *Fucus* ; Manton a mis en évidence celle du spermatozoïde de *Dictyota* ([3]), et de zoospores de Fucales ([4]). Ces auteurs ont montré quels sont la structure et l'agencement des constituants de ces divers zoïdes.

Observations. — L'observation de coupes fines de gamètes ♂ contenus dans les gamétocystes nous a permis de retrouver les éléments déjà décrits chez d'autres espèces.

La plus grande partie du spermatozoïde est occupée par le noyau (*fig.* 1, 2, 3, 5 et 6) dont la chromatine relativement importante est une substance dense, d'aspect homogène, qui englobe des îlots hétérogènes plus clairs, représentant le nucléoplasme (*fig.* 1, 2 et 6).

Ce noyau n'a pas de forme définie; il s'insère autour des constituants cellulaires (*fig.* 1 et 4) et forme des diverticules séparés par des trames cytoplasmiques, souvent occupées par des mitochondries (*fig.* 3 et 4).

Ce gamète contient, en effet, quatre mitochondries entourées chacune par une double membrane (*fig.* 5 et 6) dont le feuillet interne forme des digitations en tubules (*fig.* 4, 5 et 6). Les mitochondries, en partie ou en totalité, sont placées entre le noyau et l'ensemble plaste-stigma qui constitue le récepteur photosensible de la cellule.

Ce plaste, situé en position marginale, est tapissé sur sa face externe par une couche de globules de carotène juxtaposés qui sont compris entre la membrane plastidiale externe et une lamelle interne : c'est le stigma intraplastidial (*fig.* 11, 12, 13 et 14).

Les éléments locomoteurs du spermatozoïde sont constitués par deux flagelles insérés dans le cytoplasme, en avant du stigma, par deux racines flagellaires qui forment entre elles un angle d'environ 45°, mais n'ont pourtant pas d'origine commune (*fig.* 7, 8 et 9).

Le flagelle antérieur est implanté dans le cytoplasme au fond d'une dépression limitée par la membrane cytoplasmique, en continuité avec la membrane flagellaire qui donne naissance à deux rangées de mastigonèmes (*fig.* 7). L'extrémité antérieure du spermatozoïde est prolongée par une formation fibrillaire décrite par Manton sous le nom de proboscis; son orientation est sensiblement la même que celle des flagelles (*fig.* 1, 14, 15 et 16). Le flagelle postérieur est situé au-dessus d'une zone légèrement incurvée du stigma. Ceci est à remarquer sur la figure 16 représentant une coupe transversale. La membrane entourant les fibres flagellaires est accolée à la membrane plastidiale (*fig.* 17).

Les divers constituants précédemment décrits semblent être légèrement gonflés : le feuillet externe de la membrane nucléaire est décollé, les mitochondries sont parfois hypertrophiées (*fig.* 6). Ceci est dû au fait que l'anthérozoïde semble se trouver en milieu hypotonique, bien qu'il ait été fixé dans son milieu habituel.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) Les thalles d'*Ascophyllum* ont été récoltés à marée basse à la Station biologique de Roscoff, et conservés pendant 12 à 24 h en atmosphère humide sans être immergés, afin de favoriser la sortie de la gelée ♂.

(2) *J. exper. Bot.*, 7, 1956, p. 416-432.

(3) *J. exper. Bot.*, 10, 1959, p. 448-461.

(4) *J. exper. Bot.*, 8, 1957, p. 294-303.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne*, 12, *rue Cuvier*, *Paris*, 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations saisonnières du chondriome dans les cellules du parenchyme ligneux vertical du* Robinia pseudo-acacia. Note (*) de Mme **Yvette Czaninski**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude cytologique du xylème de *Robinia pseudo-acacia* montre que le chondriome des cellules du parenchyme vertical subissent des modifications saisonnières. Toutefois, certains cellules périvasculaires gardent un aspect identique tout au long de l'année.

Les travaux de Buvat sur le cambium [1] et le phloème [2] de *Robinia pseudo-acacia*, ceux de A. M. Catesson sur le cambium [4] d'*Acer pseudoplatanus* ont montré que le chondriome de ces tissus présentait des variations saisonnières en rapport avec le degré d'hydratation des cellules.

Les modifications saisonnières du chondriome affectent également les cellules vivantes du xylème de Robinier. Cette partie vivante comprend les cellules des parenchymes horizontal et vertical et certaines fibres. Nous nous sommes limitée ici à l'étude des cellules du parenchyme vertical de rameaux âgés de trois ans.

De *janvier* à *mars*, les cellules du parenchyme vertical sont remplies de volumineux grains d'amidon (*fig.* 1). Entre ces grains, le cytoplasme dense, sidérophile, renferme de nombreuses mitochondries quelquefois associées par deux en courts bâtonnets. Certaines cellules périvasculaires présentent un chondriome semblable, *mais ne contiennent pas d'amidon*; leur cytoplasme renferme de nombreuses petites vacuoles sphériques (*fig.* 2 et 3).

En *avril*, au moment du débourrage, les cellules du parenchyme ancien dont le cytoplasme est moins dense sont toujours très amylifères; le chondriome peut rester ponctiforme (*fig.* 4) ou bien former des chaînes sinueuses composées de plusieurs éléments mitochondriaux distincts (3 à 8) (*fig.* 6). Du bois nouveau se différencie à partir des initiales cambiales. Dans le parenchyme vertical récent, les cellules possèdent de grandes vacuoles, quelques chloroplastes, de nombreuses mitochondries et des chaînes courtes formées par l'association de deux à quatre éléments (*fig.* 5).

En *mai*, l'amidon est toujours abondant dans les cellules du parenchyme ancien; le chondriome peut être formé de mitochondries et de courtes chaînes de deux à trois éléments (*fig.* 7) ou bien de longs chondriocontes flexueux (*fig.* 8).

Dans le parenchyme récent, les chondriosomes peuvent être très courts (*fig.* 9) ou très longs (*fig.* 10); ces derniers ont un aspect hétérogène : ils semblent constitués par deux ou trois chondriosomes plus courts, réunis par une substance moins colorable [3]. Ces cellules renferment quelques chloroplastes, elles sont dépourvues d'amidon.

En *juin*, les feuilles et les inflorescences sont développées; les branches d'un an atteignent leur longueur normale. Il n'y a plus de grains d'amidon

dans les cellules du parenchyme vertical ancien; le chondriome y est formé de mitochondries et de chondriocontes; on voit quelques plastes chlorophylliens dont certains accumulent à nouveau de l'amidon (*fig.* 11).

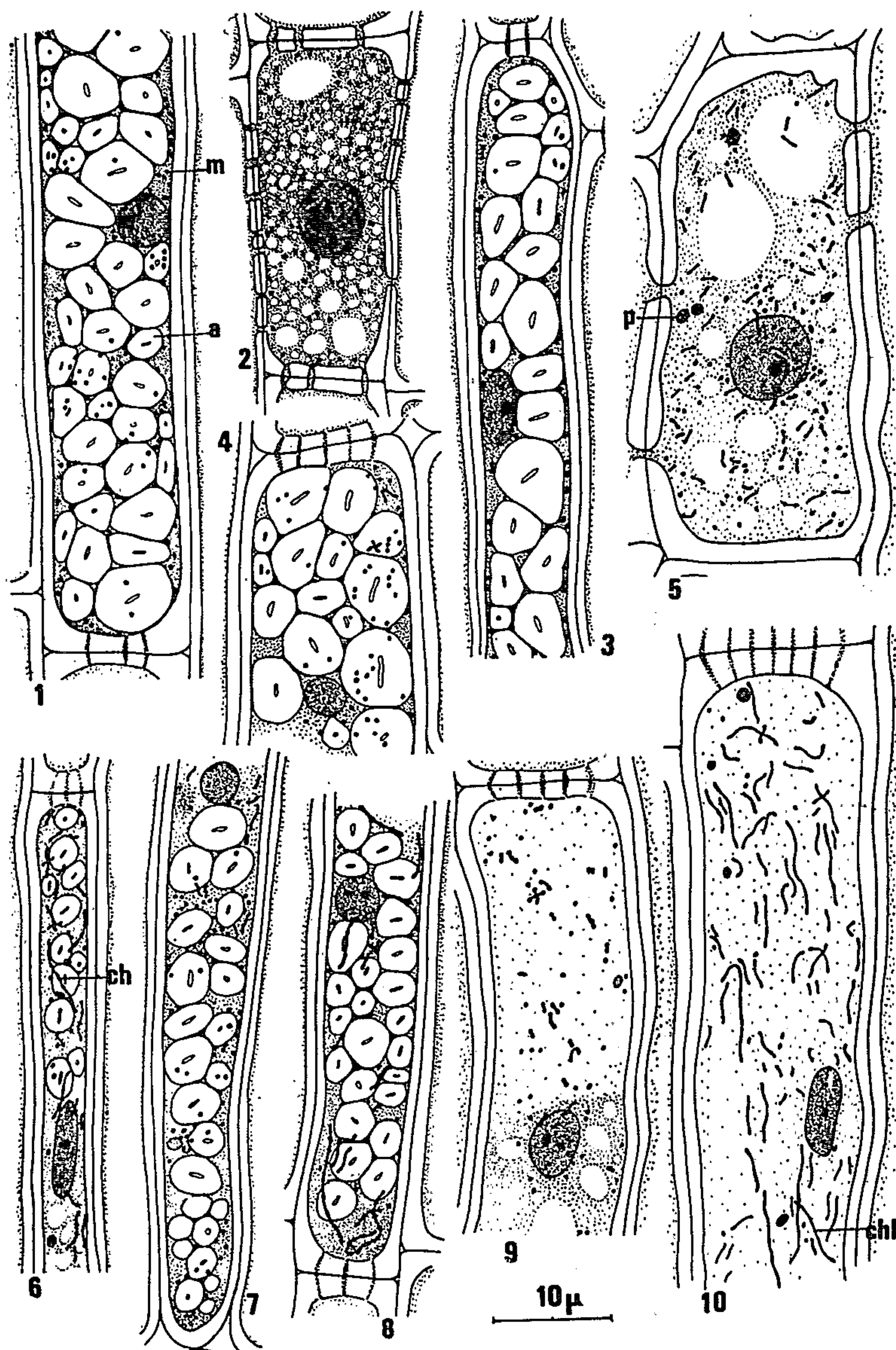


Fig. 1 à 10.

Fig. 1. — 14 janvier 1963. Cellule du parenchyme vertical ligneux (environ moitié de la cellule). *a*, amidon; *m*, mitochondrie.

Fig. 2. — 14 janvier 1963. Cellule périvasculaire, *non amylifère*.

Fig. 3. — 11 mars 1963. Parenchyme vertical amylifère.

Fig. 4, 5 et 6. — 22 avril 1963. Cellules du parenchyme ligneux vertical ancien (4-6) et récent (5). *p*, plaste; *ch*, chondrioconte.

Fig. 7 et 8. — 6 mai 1963. Parenchyme ligneux vertical ancien, amylifère. Chondriome ponctiforme ou longs chondriocontes en chapelet.

Fig. 9 et 10. — 6 mai 1963. Parenchyme vertical récent, non amylifère. Ces cellules présentent les deux types de chondriome. *ch. h*, chondrioconte hétérogène.

Dans le parenchyme récent, les chondriocontes sont longs, flexueux; parfois nettement formés de mitochondries associées (8 à 12). Les chloroplastes, çà et là amylifères, sont peu nombreux (*fig.* 12).

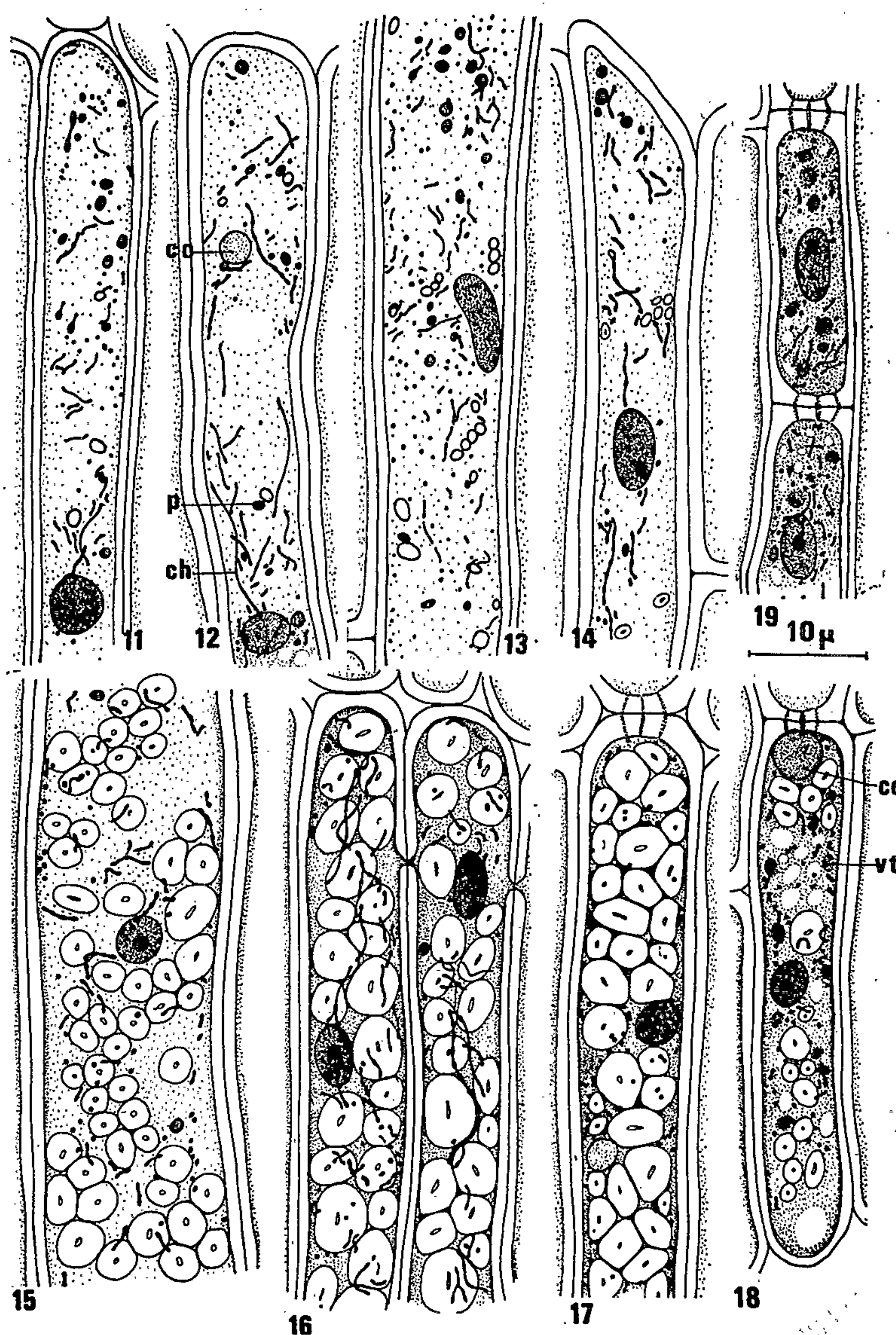


Fig. 11 à 19.

Fig. 11 et 12. — 10 juin 1963. Cellules du parenchyme ligneux vertical ancien et récent. *ch*, chondrioconte; *p*, plaste; *co*, corpuscule non interprété.

Fig. 13. — 1er juillet 1963. L'amylogenèse reprend dans le parenchyme ligneux vertical.

Fig. 14. — 16 septembre 1963. Une des dernières cellules de parenchyme vertical formée par le cambium; cellule peu amylifère.

Fig. 15 et 16. — 16 septembre 1963. Parenchyme vertical ancien et récent. Chondriocontes en chapelet.

Fig. 17. — 10 octobre 1963. Parenchyme vertical amylifère; chondriome ponctiforme ou en bâtonnets.

Fig. 18 et 19. — 10 octobre 1963. Cellules du parenchyme vertical proches du cambium, moins amylifères. Chondriome moyennement long. *vt*, vacuole tannifère; *co*, corpuscule.

En *juillet*, les chloroplastes amylifères sont plus abondants (*fig.* 13). Certaines cellules du parenchyme périvasculaire présentent une structure identique à celle observée pendant le mois de janvier : le chondriome y reste ponctiforme, les vacuoles petites et sphériques.

L'amylogenèse est intense jusqu'en *septembre*, sauf dans les dernières cellules formées par le cambium (*fig.* 14). Les grains d'amidon deviennent abondants dans les parenchymes ancien et récent. Le chondriome présente encore de longs éléments dans lesquels les granules élémentaires fortement colorés sont reliés entre eux par une substance moins sidérophile : l'aspect en chapelet des chondriocontes est très net; cependant ces éléments sont plus courts dans le parenchyme ancien (*fig.* 15) que dans le parenchyme récent (*fig.* 16).

En *octobre*, le chondriome se morcelle en mitochondries isolées ou jumelées en courts bâtonnets (*fig.* 17). Quelques cellules très proches du cambium, moins amylifères (*fig.* 18) ou dépourvues d'amidon (*fig.* 19) contiennent de petites vacuoles tannifères; à côté de mitochondries, on y voit des chondriosomes moyennement longs et quelquefois un ou deux plastes.

Cette évolution du chondriome se poursuit jusqu'en janvier ou l'émiettement est maximal.

D'autre part, certaines cellules des parenchymes vertical et horizontal possèdent un corpuscule sphérique incolore ou gris pâle (*fig.* 12, 17 et 18), que nous n'avons pas actuellement interprété.

Cette étude montre que les variations physiologiques saisonnières du bois de Robinier influencent la morphologie du chondriome : elles affectent le parenchyme récent et le parenchyme ancien; elles sont moins intenses dans ce dernier qui reste très longtemps amylifère.

Enfin, il existe dans le parenchyme vertical périvasculaire un type de cellules qui, analogues aux cellules-compagnes des tubes criblés ([2]), possèdent, quels que soient leur âge et la saison, un chondriome homogène composé de mitochondries isolées ou, quelquefois, jumelées. Ces cellules sont toujours dépourvues d'amidon.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1908.
([2]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2127.
([3]) *Rev. Cyto. et Cytophysiologie végétale*, 10, 1945-1948, p. 1-39.
([4]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2588.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution infrastructurale des chromoplastes au cours de l'ontogenèse des pétales chez le* Spartium junceum *L.* (*Papilionacées*). Note (*) de Mme **Arlette Nougarède** présentée par M. Lucien Plantefol.

Les chromoplastes des pétales du *Spartium junceum* se différencient à partir de jeunes plastes, d'abord chlorophylliens, dont la lamellisation régresse, tandis que s'accentue le dépôt de pigment dans la phase lipophile du plaste. Les transformations qui conduisent du chromoplaste jeune au chromoplaste âgé sont décrites.

On sait depuis de récentes études de microscopie électronique [Steffen et Walter ([1]); Frey-Wyssling et Kreutzer ([2]); Lance-Nougarède ([3]); Camefort ([4])] que chez les chromoplastes, le pigment caroténoïde peut être dissous dans des globules lipophiles, se présenter à l'état cristallin ou être incorporé sur un support filamenteux lipoprotéique. Nous avons recherché l'origine et suivi l'évolution des chromoplastes responsables de la coloration jaune des pétales du *Spartium junceum*.

Les cellules des très jeunes pétales (*fig.* 1) montrent, près des mitochondries, *mi*, de petits plastes, *p*, souvent amylifères (*fig.* 1, *a*) où quelques lamelles irrégulières, *l*, ébauchent de premiers granums. Dans leur substance fondamentale, après fixation osmique (*fig.* 2, 3 et 4), on remarque une trame réticulée très fine, *t*, portant des grains qui l'épaississent par endroits (flèches). Aux lieux dépourvus de grains (*fig.* 3 et 4, *t*) la trame est très apparente. Des formations analogues ont déjà été décrites pour le hyaloplasme [Buvat et Poux ([5])] où le fin support fibrillaire serait holoprotéique et les grains qu'il porte de nature ribonucléoprotéique. Ces faits laissent supposer que le stroma de ces jeunes plastes contient des ribonucléoprotéines associées à un support fibrillaire de nature voisine de celle du cytoplasme fondamental.

Le long des zones lamellisées, des globules particulièrement osmiophiles (*fig.* 2 et 3, *gd*) se sont différenciés. Dans le stroma, à l'extérieur des lamelles, on remarque déjà de rares globules volumineux, mais peu osmiophiles, *gc*, de 1000 à 1 200 Å de diamètre ; la suite de l'évolution indique que ces derniers sont les lieux du dépôt précoce d'un pigment caroténoïde dans la phase lipophile du plaste chlorophyllien jeune.

Peu après, les pétales grandissent et leurs cellules se vacuolisent fortement. A ce stade (*fig.* 5), les plastes ont accru leurs dimensions et leur structure est devenue plus complexe. Sous la membrane plastidale double (*fig.* 5, *mpl*), plusieurs granums irréguliers, *gr*, peu épais, comportant tout au plus trois à cinq saccules se sont différenciés ainsi que de volumineuses vésicules amylifères, *va*. Le nombre des globules osmiophiles moyennement

denses, *gc*, a nettement augmenté dans la substance fondamentale où l'on reconnaît encore des grains R.N.P. (flèches) associés à une fine trame fibrillaire, *t*. Les pétales ont alors une couleur verte.

La figure 7 présente une aire cytoplasmique d'un jeune pétale vert, après fixation au permanganate de potassium. Les mitochondries, *mi*, sont peu structurées ; les plastes lamellisés, en *l*, portent des grains d'amidon, *a*, et de nombreux globules lipidiques, *gc*, où se trouve dissous le pigment caroténoïde mais généralement mal conservés après cette fixation. Dans le cytoplasme, le réticulum endoplasmique, *re*, et quelques dictyosomes, *di*, se maintiennent. Peu après et très rapidement, la coloration jaune des pétales apparaît, puis s'intensifie. Le nombre de globules osmiophiles pigmentés, *gc*, s'accroît alors spécialement dans la substance fondamentale du plaste (*fig.* 8) où les lamelles internes, *l*, régressent rapidement. Entre les globules osmiophiles, on reconnaît encore des grains ribonucléoprotéiques Au voisinage des vésicules amylifères (*fig.* 6, *va*) où aucun dépôt de pigment ne se réalise, la fixation osmique conserve souvent parfaitement la trame fibrillaire très fine, *t*, de la substance fondamentale. A ce stade, le chromoplaste est devenu adulte dans les pétales, dès lors jaunes, mais non étalés.

Ultérieurement, après l'étalement des pétales et l'ouverture des fleurs, l'aspect des chromoplastes change. Les figures 9 et 10 montrent, dans un cytoplasme très différencié, la structure des chromoplastes âgés. Le nombre des globules osmiophiles pigmentés, *gc*, s'est fortement réduit. On remarque encore des résidus d'anciennes lamelles, *l*, dégénérescentes. Les grains ribonucléoprotéiques (*fig.* 9 et 10, flèches) se raréfient et la trame fibrillaire (*fig.* 10, *t*) devient alors spécialement nette. Ainsi, le dépôt de pigment caroténoïde dissous dans les globules lipophiles, commence dans les primordiums des pétales, au niveau des très jeunes plastes d'abord chlorophylliens; il s'intensifie aux dépens des granums eux-mêmes inachevés,

Explications des Figures.

Fig. 1 et 7 : Fixation $KMnO_4$.

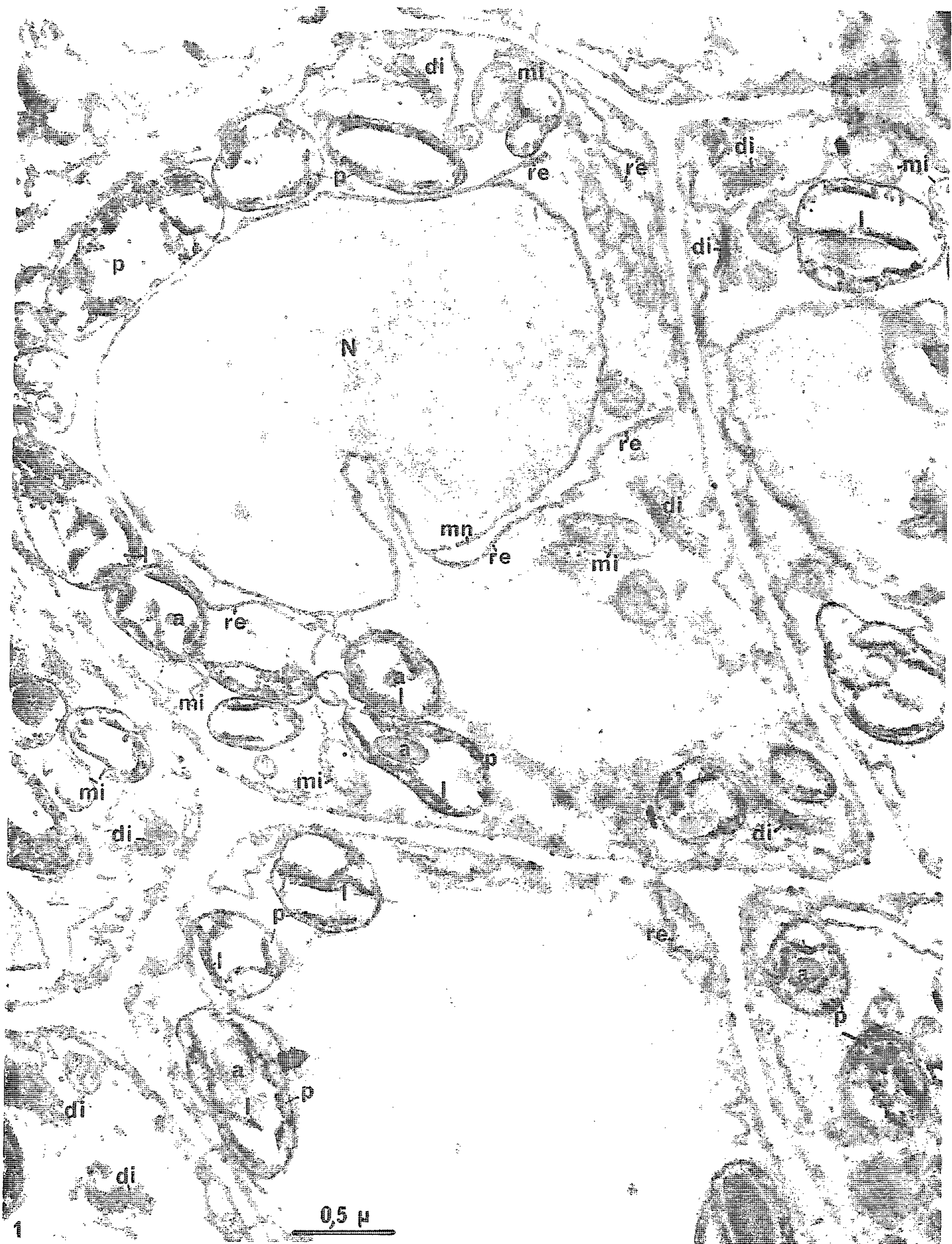
Fig. 2 à 6 et 8 à 10 : Fixation OsO_4.

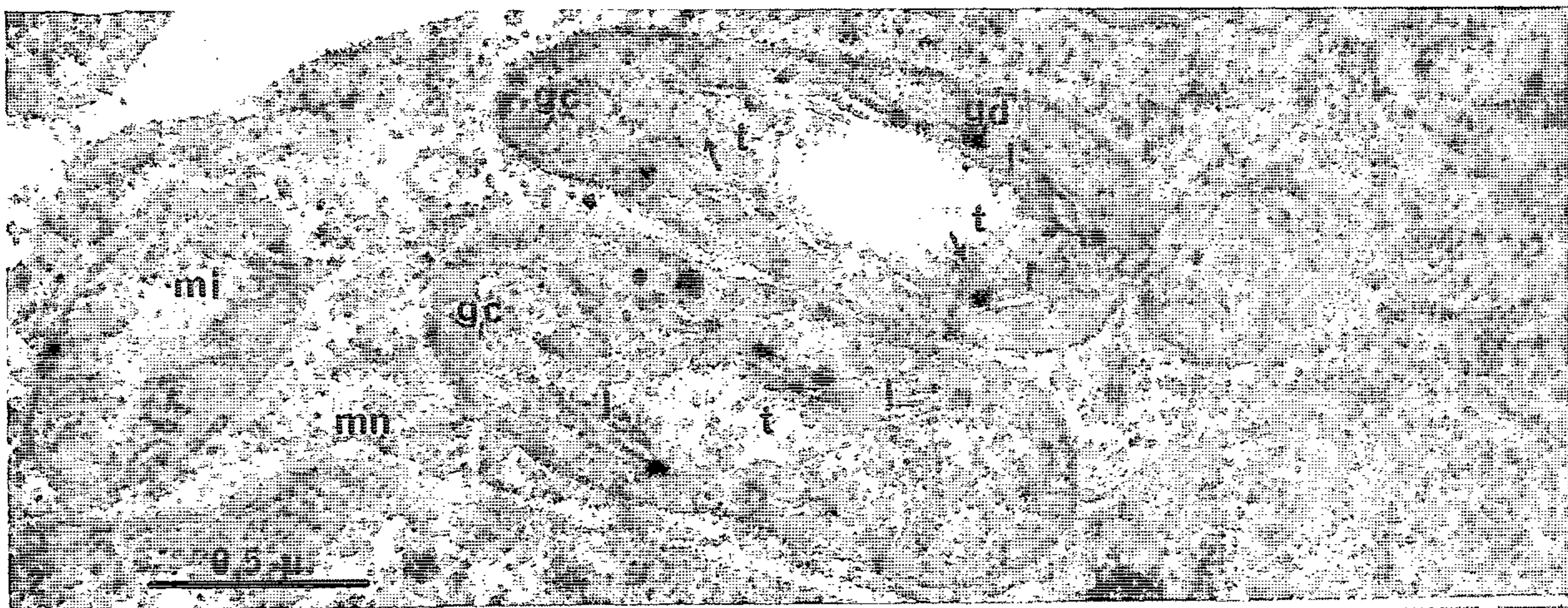
Sections contrastées à l'acétate d'uranyle. Inclusion dans l'araldite.

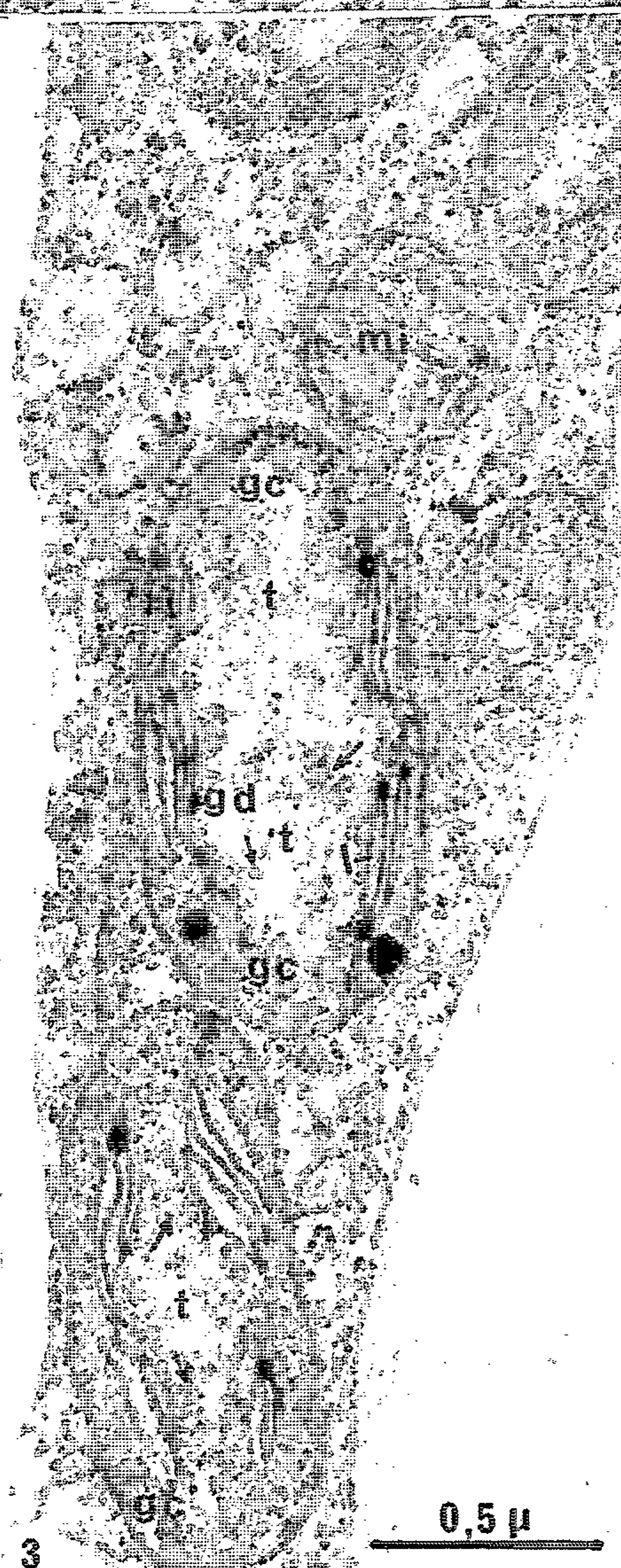
Fig. 1. — Cellules d'un pétale jeune montrant des mitochondries *mi*, et des plastes *p* souvent amylifères en *a*. Remarquer les membranes cellulaires fines et le rapport nucléoplasmique élevé. *N*, noyau entouré d'une membrane double, *mn*, dont la paroi externe se prolonge dans le cytoplasme par des profils ergastoplasmiques, *re*. *di*, dictyosomes. (G × 15 250.)

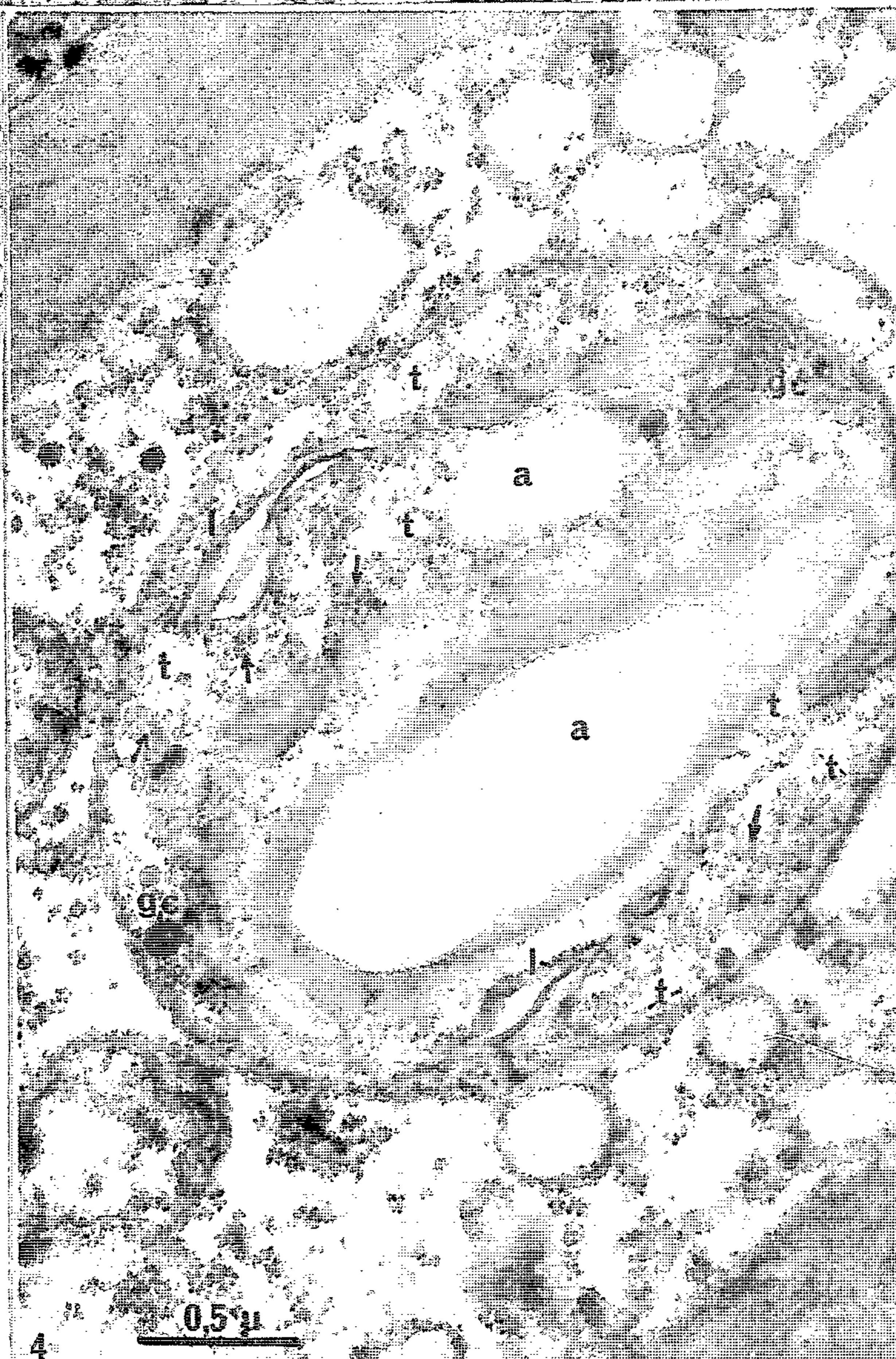
Fig. 2, 3 et 4. — Aires cytoplasmiques d'un pétale jeune montrant l'infrastructure des plastes après fixation osmique. Sous la membrane plastidale double, la substance fondamentale montre une fine trame réticulée, *t*, épaissie çà et là par des grains denses aux électrons (flèches); *l*, lamelles constituant les premiers granums; *gd*, globules lipidiques denses présents dans les plastes chlorophylliens. *gc*, premiers globules lipidiques ayant dissous le pigment caroténoïde, faible osmiophilie; *a*, amidon; *mn*, membrane nucléaire; *mi*, mitochondrie. Fig. 2 (G × 43 750); Fig. 3 (G × 43 750); Fig. 4 (G × 34 000).

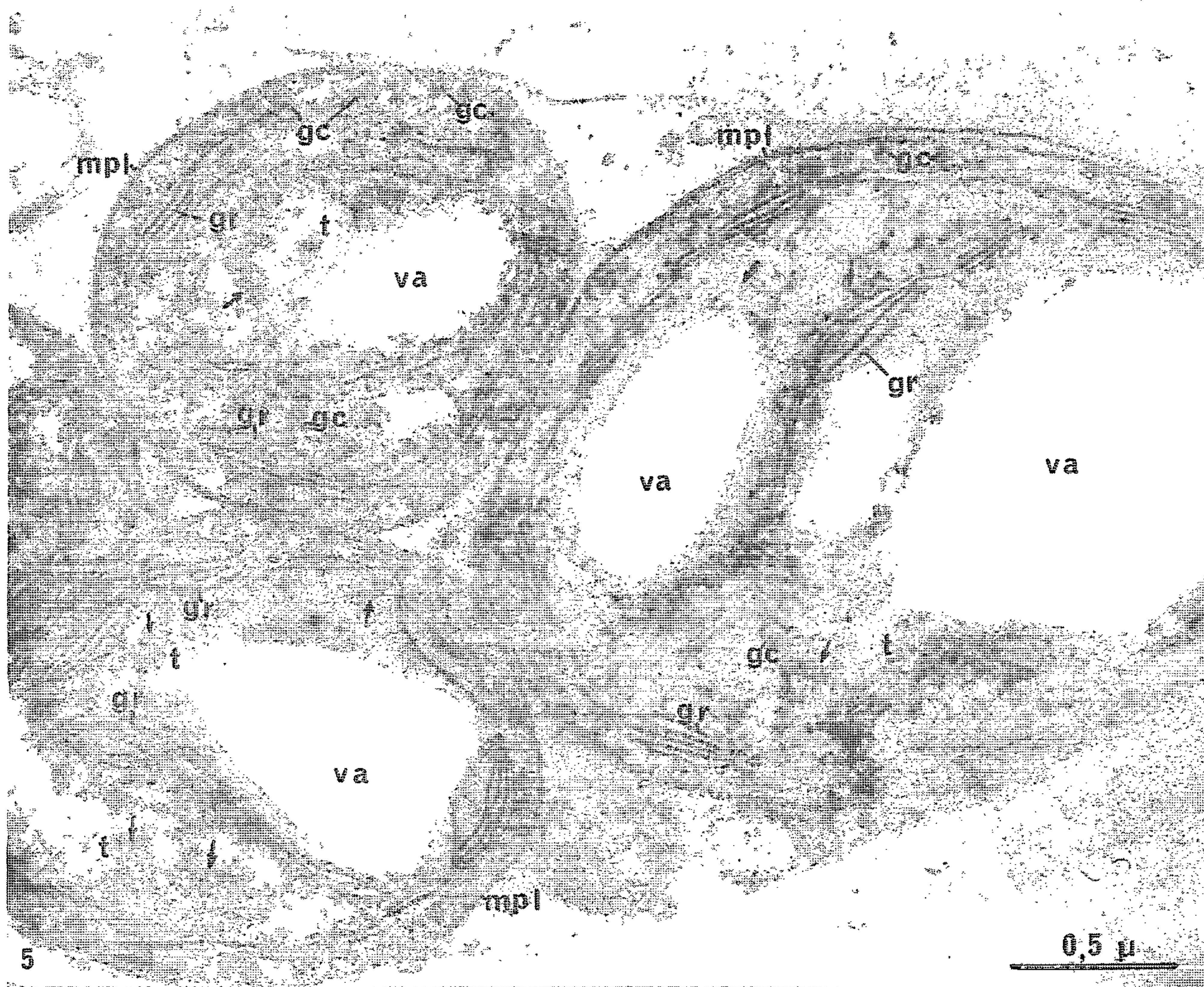
PLANCHE I.

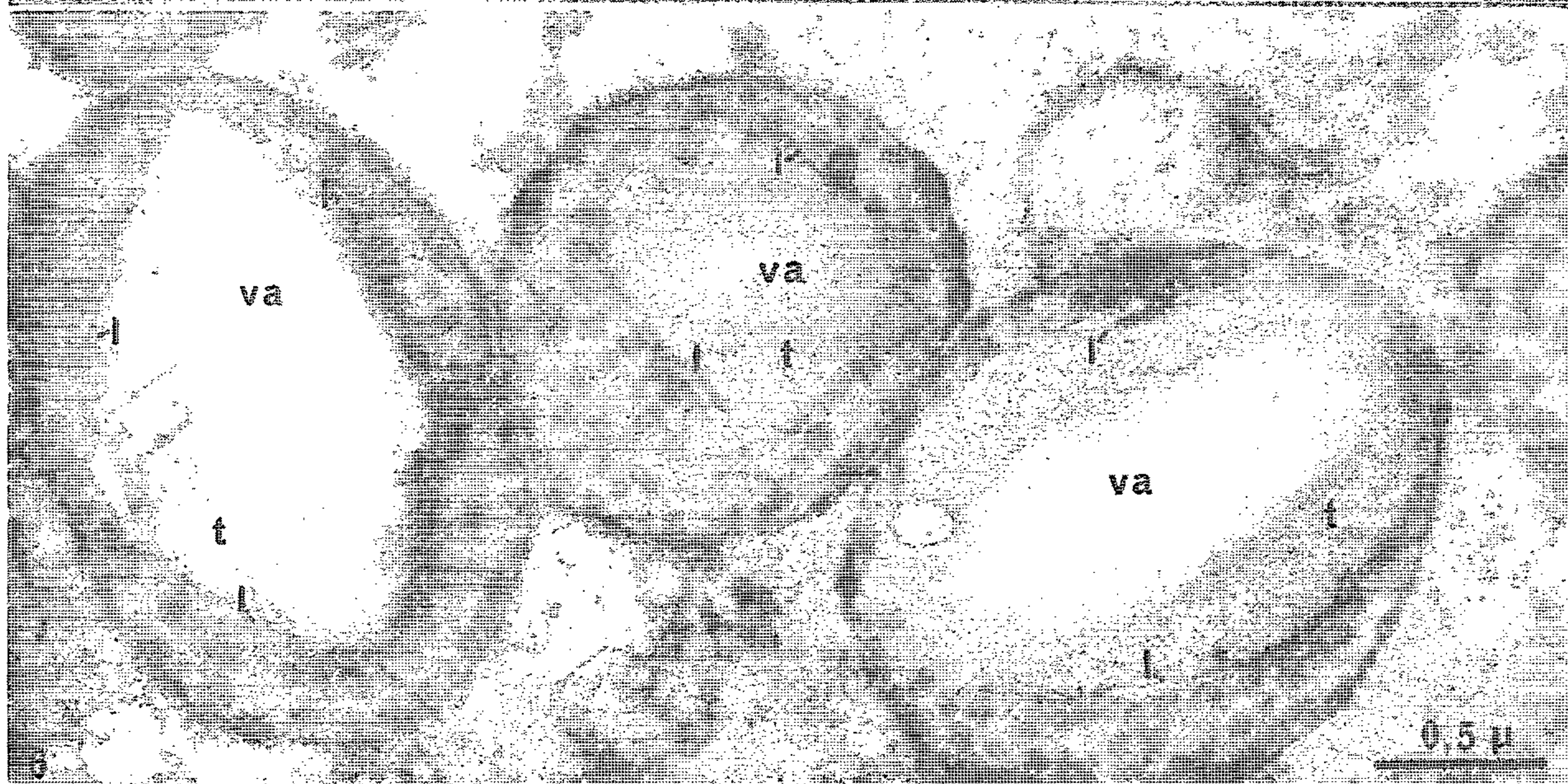

di
mi
p
re
re
di
mi
l
di
p
N
re
di
mn
re
mi
l
a
re
a
l
mi
a
p
mi
l
mi
di
di
l
p
re
l
a
p
a
l
p
di
di
0,5 µ
1


gc
t
gd
l
t
mi
gc
mn
t
2
0,5 µ


mi
gc
t
gd
t
l
gc
t
gc
3
0,5 µ


t
gc
a
l
t
t
a
t
t
gc
l
t
4
0,5 µ


gc
gc
mpl
mpl
gc
gr
t
va
gr
va
va
gr
gc
gr
t
gc
t
gr
gr
va
t
mpl
5
0,5 µ


va
va
l
l
t
t
l
l
t
va
t
l
6
0,5 µ

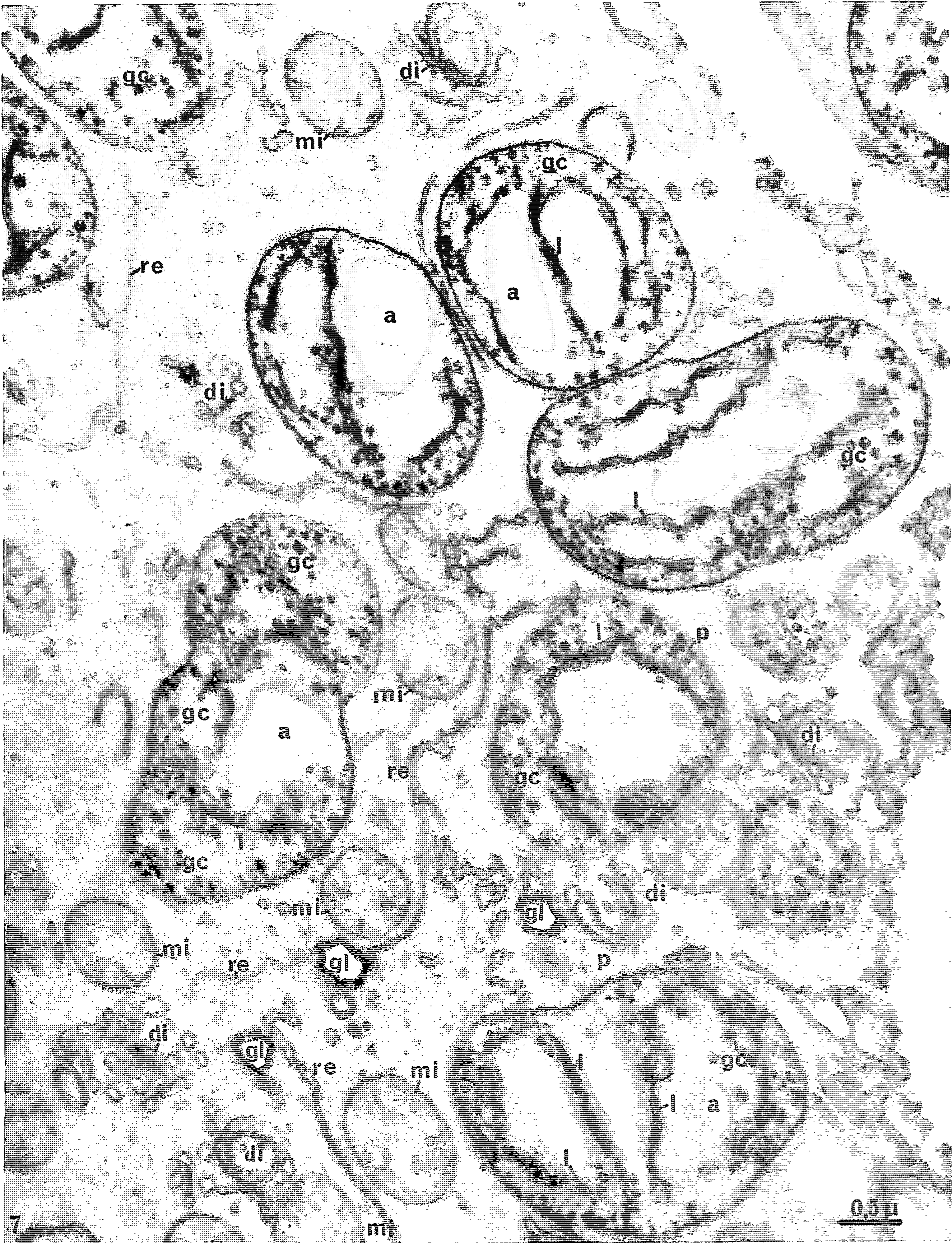
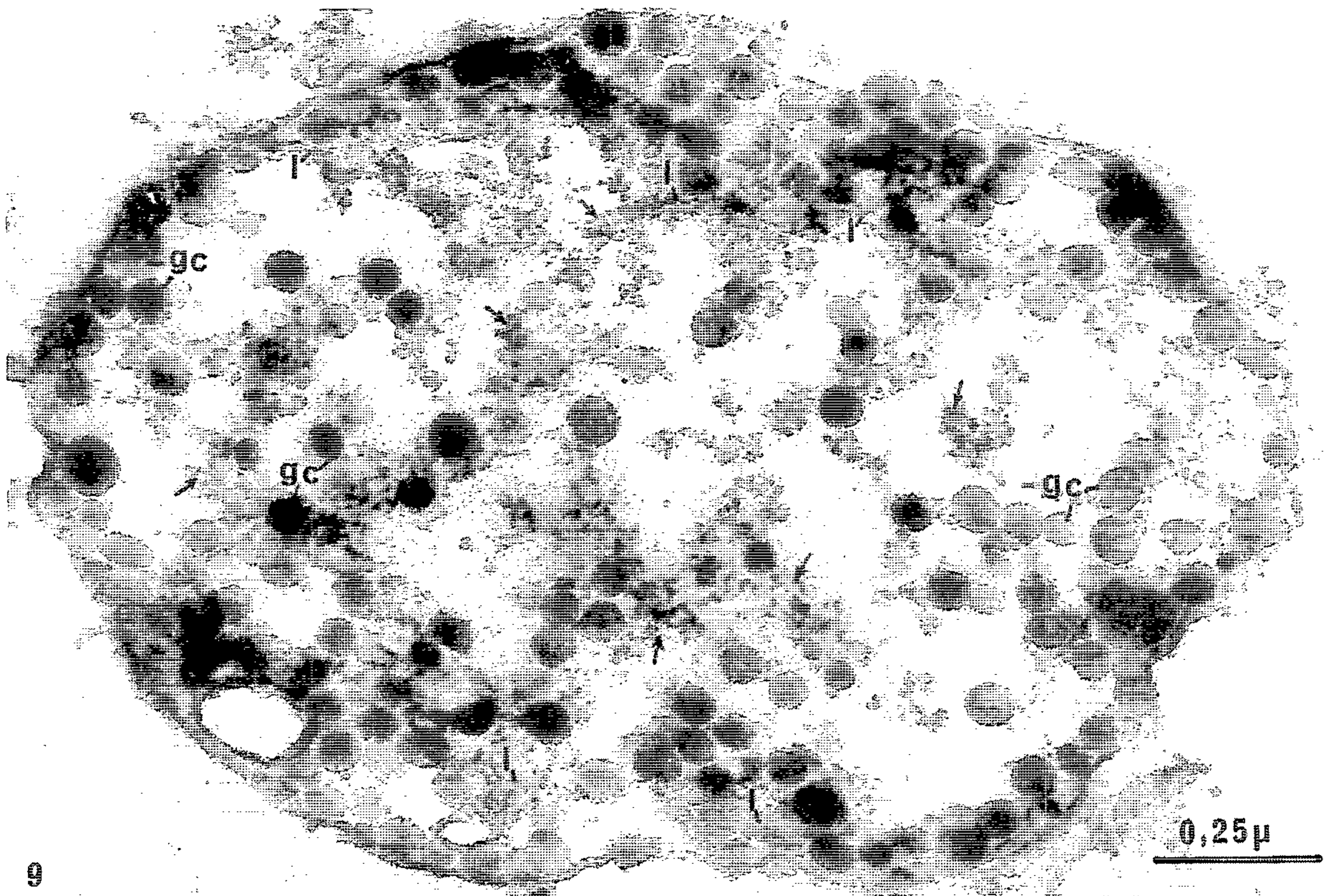

gc
di
mi
gc
l
a
re
a
di
gc
l
gc
l
p
mi
gc
a
re
di
gc
l
gc
di
mi
gl
mi
re
gl
p
di
gl
re
mi
l
gc
l
a
di
l
7
mi
0,5 µ

PLANCHE V.




l
l
l
gc
gc
gc
l
l
0,25μ
9

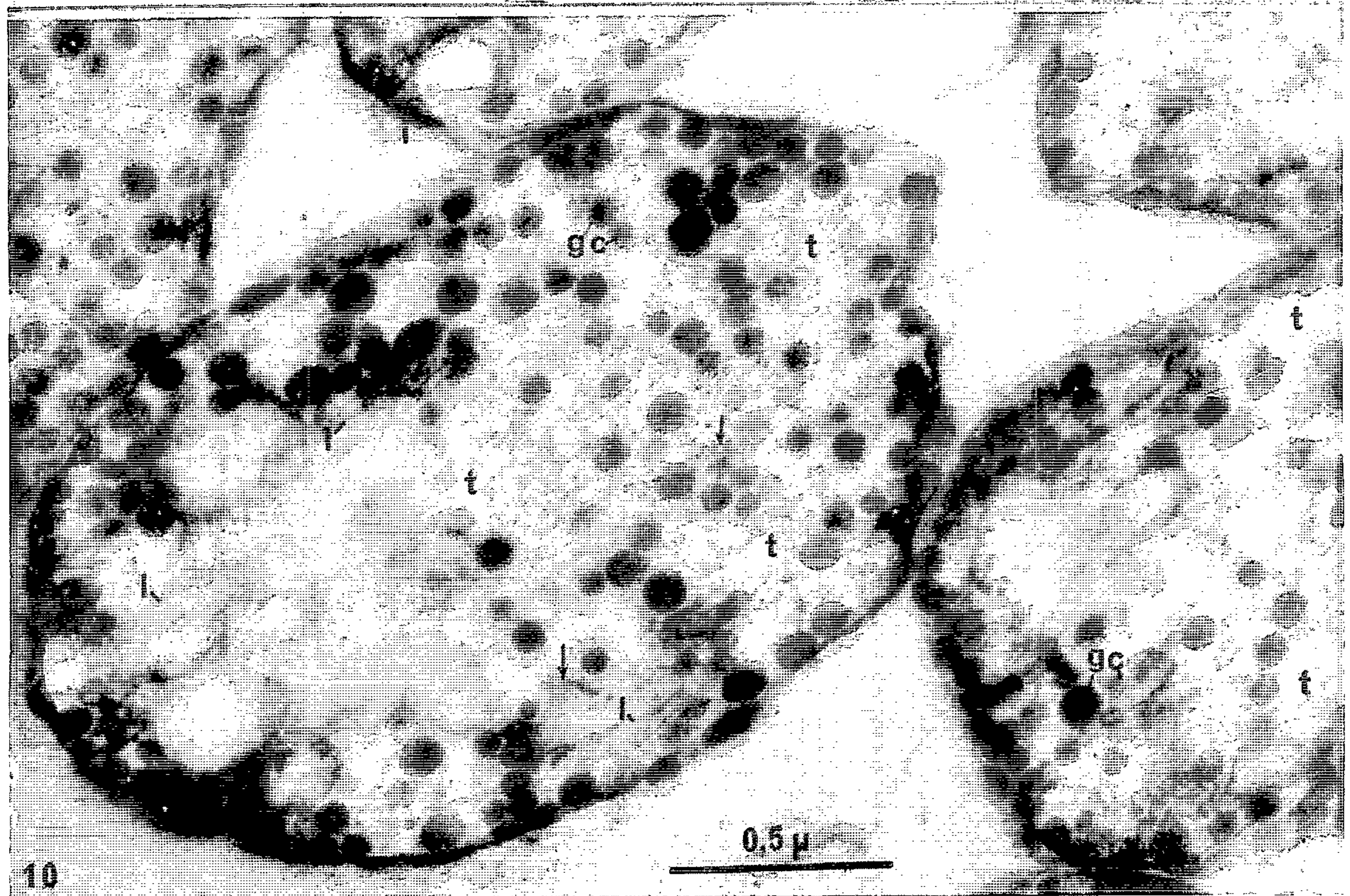

gc
t
t
l
t
t
l
l
gc
t
0,5μ
10

Fig. 5. — Plastes plus évolués dans une travée cytoplasmique appartenant à une cellule d'un pétale dont la vacuolisation est achevée. Phase de transition du chloroplaste au chromoplaste; augmentation du nombre des globules faiblement osmiophiles, *gc*, où le pigment est dissous, mais organisation de granums, *gr*, irréguliers et peu épais. La trame fibrillaire, *t*, est toujours reconnaissable ainsi que les grains ribonucléoprotéiques qui l'épaississent (flèches). (G × 43 750.)

Fig. 6 et 8. — Chromoplastes adultes dans un pétale jaune, non étalé. Régression des lamelles plastidales, *l*, et substance fondamentale entièrement envahie par des globules osmiophiles, *gc*, où le pigment caroténoïde est dissous. Entre les globules pigmentés, des grains ribonucléoprotéiques sont toujours identifiables. En *a*, élaboration d'amidon. Autour des vésicules amylifères (*fig.* 6, *va*) l'organisation fibrillaire *t* du stroma reste nette. (G × 34 000.)

Fig. 7. — Aire cytoplasmique d'une cellule de pétale dont la vacuolisation est achevée. Fixation : $KMnO_4$. Phase de transition du plaste chlorophyllien au chromoplaste jeune. Remarquer dans les plastes *p*, les abondantes lamelles, *l*, les globules pigmentés, *gc*, mal conservés par le fixateur et les grains d'amidon, *a*. *di*, dictyosomes; *mi*, mitochondries; *gl*, globules lipidiques cytoplasmiques que le fixateur n'a pas conservés; *re*, réticulum endosplasmique. (G × 21 250.)

Fig. 9 et 10. — Chromoplastes âgés dans un pétale adulte totalement étalé. Réduction du nombre des globules lipidiques, supports du pigment, *gc*; anciennes lamelles granaires, *l*, dégénérescentes; grains ribonucléoprotéiques encore abondants dans la substance fondamentale du plaste de la figure 9 (flèches). Le chromoplaste de la figure 10 montre un stroma fait d'une trame fibrillaire lâche, *t*, presque totalement déprouvue de grains ribonucléoprotéiques. Fig. 9 (G × 78 000); Fig. 10 (G × 52 500).

puis atteint son optimum avant l'ouverture de la fleur. Dans les pétales jeunes étalés, le dépôt de pigment décroît, la substance fondamentale s'appauvrit en grains R.N.P, tandis que sa trame fibrillaire demeure nette.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) *Naturwiss.*, 42, 1955, p. 395-396.

(2) *Planta*, 51, 1958, p. 104-114 et *J. Ultr. Res.*, 1, 1958, p. 397-411.

(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 173.

(4) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2915.

(5) *Comptes rendus*, 1963, sous-presse.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Transport d'un inhibiteur et ramification du thalle jeune du* Saprolegnia monoica *Pr.* Note (*) de M. **Jean-Paul Larpent**, présentée par M. Roger Heim.

Les apex mycéliens attirent les inhibiteurs et les stimulateurs de croissance puisés dans le milieu de culture par les parties âgées du thalle. Ces détournements modifient la ramification sur un milieu donné, mais un appauvrissement excessif de cytoplasme peut être responsable d'une morphologie analogue, sans qu'un phénomène de transport soit mis en cause.

Nous avons montré ([1]) que les hyphes du *Saprolegnia monoica* Pr. se développant successivement sur deux milieux de culture différents, sont le siège de phénomènes de transport intenses. Des substances stimulatrices migrent en sens unique de l'arrière vers les zones en croissance, ce qui autorise les filaments du thalle à se ramifier dans des conditions qui ne le permettraient pas. On sait, d'autre part, que l'érythromycine à la concentration de 400 mg/l empêche la formation des ébauches latérales sur les axes mycéliens ([2]).

Nous avons voulu savoir si cette inhibition pouvait se transmettre à travers une discontinuité du milieu, vers les apex en croissance des jeunes hyphes.

Pour cela, on repique, en cellule de Van Tieghem, sur milieu gélosé avec 400 mg/l d'érythromycine, des boutures mycéliennes du *Saprolegnia monoica* Pr. prélevées sur le pourtour d'une colonie en croissance. On oblige ensuite le champignon à continuer son développement sur un deuxième milieu de culture dépourvu d'antibiotique et nettement séparé du premier (figure du tableau I).

Sur le premier substrat les axes s'allongent sans se ramifier (une ramification tous les 11400 μ après 24 h de croissance). Cette inhibition des ébauches latérales se transmet sur le second milieu de culture, malgré la discontinuité (une ramification tous les 11642 μ après 40 h de croissance contre une tous les 213 μ pour les témoins) (tableau I).

Nous pourrions nous demander si cette influence des parties âgées du thalle sur les parties jeunes provient réellement d'un transport, ou si les apex mycéliens sont simplement modifiés par leurs conditions de développement antérieures (induction).

Nous pouvons répondre à cette question en sectionnant les axes, peu après qu'ils ont atteint le deuxième milieu de culture, c'est-à-dire en les isolant ainsi des parties âgées. Après 40 h, les ramifications sont distantes de 326 μ au lieu de 11640 μ sur des témoins restés en communication avec le milieu à l'érythromycine (tableau I). Le transport de l'érythromycine est donc bien responsable des phénomènes morphologiques observés sur le deuxième substrat.

TABLEAU I.

Mise en évidence d'un phénomène de transport d'inhibiteur (érythromycine) dans le mycélium jeune du Saprolegnia monoica *Pr.*

1er milieu de culture. Extrait de levure 4 g/l +Erythromycine 400 mg/l
Discontinuité
2e milieu de culture. Extrait de levure 4 g/l
Inoculum

1er milieu de culture. Extrait de levure 4 g/l + Erythromycine 400 mg/l
2e milieu de culture. Extrait de levure 4 g/l
Inoculum
Mycélium sectionné

Age du mycélium	Transport de l'inhibition due à l'érythromycine et ramification du thalle du *Saprolegnia monoica* Pr. Distance moyenne en microns entre deux ramifications sur le 2e milieu de culture.	Ramification du thalle du *Saprolegnia monoica* Pr. après suppression des phénomènes de transport. Distance moyenne en microns entre deux ramifications sur le 2e milieu de culture.
21 h	8 500	6 689
24 h	15 237	10 847
40 h	11 642	326

Distance moyenne en microns entre deux ramifications sur milieu à l'extrait de levure 4 g/l.

213

Nous avons vérifié que le fait de sectionner les axes n'est pour rien dans cette apparition des ébauches latérales car si le champignon se développe successivement sur deux milieux de culture avec 400 mg/l d'érythromycine, son comportement n'est pas modifié, même après cette opération.

Mais lorsque l'inhibition de la ramification résulte non de la présence d'un antibiotique mais d'une carence du premier milieu de culture, les résultats sont différents. Les hyphes cultivés sur milieu de Machlis appauvri s'allongent sans se ramifier. S'ils poursuivent leur évolution sur un milieu riche, ils forment des ébauches latérales avec un certain retard par rapport à des témoins demeurant continuellement dans des conditions favorables (tableau II). Y aurait-il alors formation et transport d'un inhibiteur lors de la vie sur milieu carencé ? Non ! car si l'on sectionne des axes au niveau de la discontinuité, on ne provoque aucune modification. Le retard de la ramification reste identique (tableau II).

Il s'agit donc d'un caractère des apex eux-mêmes, d'une fixation temporaire de propriétés du cytoplasme due, sans doute, aux mauvaises conditions de vie imposées par le premier milieu de culture. On sait d'ailleurs, par des mesures de poids sec, que des inoculums provenant d'une souche jeune en pleine activité donnent en un temps donné des récoltes bien supérieures à celles obtenues avec des boutures de même taille prélevées sur des colonies âgées [(3), (4), (5)].

TABLEAU II.

L'inhibition de la ramification sur milieu riche à l'extrait de levure 4 g/l provoquée par une croissance préalable sur milieu pauvre à 0,2 g/l d'extrait de levure ne met en jeu aucun phénomème de transport.

Age du mycélium	Distance moyenne en microns entre deux ramifications sur le 2e milieu de culture.	Distance moyenne en microns entre deux ramifications sur le 2e milieu de culture.
19 h	1 063	1 321
23 h	624	616
25 h	446	404

	Distance moyenne en microns entre deux ramifications sur cultures témoins en milieu unique.
Extrait de levure 4 g/l	213
Extrait de levure 0,2 g/l	18 263

En résumé, grâce à ces techniques, nous avons montré que les inhibiteurs de la ramification comme les stimulateurs sont capables d'être transportés vers les apex d'axes mycéliens en croissance.

Le sommet des hyphes est donc un centre d'appel qui attire indistinctement les substances utiles ou nuisibles puisées dans le milieu de culture par les parties âgées du thalle. Mais les phénomènes de transport n'expliquent pas tous les cas d'inhibition des ramifications, notamment lorsqu'un appauvrissement excessif du cytoplasme cellulaire est en cause.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) J.-P. LARPENT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4006.
(2) J.-P. LARPENT, 88e *Congrès des Sociétés savantes*, Clermont-Ferrand, 1963 (sous presse).
(3) E. W. B. WARD et N. COLOTELO, *Can. J. Microbiol.*, 6, 1960, p. 545.
(4) W. A. TABER, *Can. J. Microbiol.*, 3, 1957, p. 803.
(5) J. MEYRATH, *Experientia*, 18, 1962, p. 41.

(Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence, par chromatographie sur papier, d'acides phénoliques et de coumarines dans les feuilles de Céleri* (Apium graveolens *L.*) *atteint par la Septoriose* [Septoria apii (*Briosi et Cav.*), (*Chest*)] (1). Note (*) de M. **Gérard Cavalié**, présentée par M. Raoul Combes.

Les substances phénoliques solubles dans l'éther, obtenues après hydrolyse acide et alcaline d'un extrait alcoolique de feuilles de Céleri atteint par le *Septoria*, ont été analysées. Les acides caféique, férulique, *p*-coumarique sont plus abondants dans l'hydrolysat alcalin; la scopolétine, l'esculétine, l'herniarine le sont davantage dans l'hydrolysat acide. Les acides protocatéchique, vanillique, salicylique ont également été identifiés.

L'importance des composés phénoliques dans les relations hôte-parasite est actuellement bien établie [(2), (3)]. Leur présence dans les plantes résistantes, leur élaboration au cours de l'infection, leur transformation, par des enzymes, en composés plus toxiques, leur action conjuguée avec celle d'autres métabolites montrent le rôle que de telles substances peuvent jouer dans la résistance des plantes aux agents pathogènes (champignons, virus).

Dans le cadre d'une étude d'ensemble sur les déviations du métabolisme provoquées par les champignons parasites, et concernant plus particulièrement la présence, l'évolution et le rôle des composés phénoliques, j'ai essayé de déterminer la nature de ces substances dans du Céleri sain et du Céleri atteint par le *Septoria*.

Je me propose dans cette Note d'exposer les résultats acquis sur un échantillon de Céleri fortement atteint par ce champignon.

Pour l'extraction, seules les folioles présentant un début de jaunissement et une très forte densité de taches nécrotiques, ont été retenues.

L'extraction des substances phénoliques a été effectuée de la manière suivante :

— fixation du matériel végétal frais par immersion dans l'éthanol à 95° bouillant et maintenu à l'ébullition pendant 10 mn;

— broyage à l' « omni-mixer Servall »;

— extraction à reflux, en renouvelant l'éthanol toutes les 3 h jusqu'à ce que le liquide d'extraction ne présente plus de réaction colorée avec le mélange chlorure ferrique-ferricyanure de potassium;

— évaporation de l'alcool sous vide partiel, reprise de l'extrait par l'eau bouillante et filtration.

L'extrait aqueux est alors divisé en deux parties : l'une subit une hydrolyse acide (milieu HCl, 2 N; bain-marie bouillant pendant 1 h), l'autre une hydrolyse alcaline (milieu NaOH, 2 N, sous atmosphère d'azote, pendant une nuit) [(4), (5)].

L'extraction des substances phénoliques de ces deux hydrolysats est effectuée au moyen d'éther éthylique dans un perforateur, pendant 16 h. L'éther est ensuite évaporé et les substances qu'il renfermait, dissoutes dans 1 ou 2 ml d'éthanol.

Les essais de chromatographie sur papier effectués sur cette fraction éthanolique ont montré que les meilleurs résultats étaient obtenus en utilisant comme solvant le mélange butanol secondaire-tampon phosphate [4]. La concentration du tampon, sa nature, l'utilisation de l'eau ou du tampon dans le mélange solvant permettent de faire varier les R_f, et de bien séparer, soit les acides phénoliques, soit les coumarines. Les résultats obtenus ont pu être vérifiés en utilisant d'autres solvants ou couples de solvants. La chromatographie en couche mince a aussi été utilisée.

L'examen des chromatogrammes en lumière ultraviolette [6], la révélation à l'acide sulfanilique diazoté [7] permettent l'identification des différentes substances, identification confirmée par l'utilisation de composés témoins (Fluka).

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus.

Composés phénoliques dans l'ordre des R_f croissants.	Hydrolyse	
	acide.	alcaline.
Acide protocatéchique	++	+
» caféique	+	+++
» vanillique	+	—
» férulique	+	+++
» *p*-coumarique	—	+
» salicylique	+	—
Esculétine	++	+
Scopolétine	+++	+
Herniarine	++	+

Le fait que l'esculétine, la scopolétine et l'herniarine soient présentes en plus grande quantité dans l'hydrolysat acide permet de supposer que ces substances se trouvent dans la plante à l'état d'osides [[8], [9], [10]]. Par contre, l'acide caféique, l'acide férulique et l'acide *p*-coumarique, plus abondants dans l'hydrolysat alcalin, existeraient principalement à l'état d'esters; j'ai d'ailleurs constaté la présence, dans du Céleri sain, d'acide chlorogénique et d'acide *p*-coumaroylquinique.

J'envisage dans un prochain travail, d'étudier l'évolution des acides phénoliques et des coumarines des feuilles de Céleri à différents stades du développement de la maladie.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme G. Bailly.

(2) D. S. Kirkham, in *Plant Pathology*, The University of Wisconsin Press, Madison, 1959, p. 110.

(3) *Phenolics in plants in health and disease*, ed. J. B. PRIDHAM, *Symposium Publications Division*, Pergamon Press, London, 1960.

(4) C. F. VAN SUMERE, C. VAN SUMERE-DE PRAETER, L. C. VINING et G. A. LEDINGHAM, *Canad. J. Microbiol.*, 3, 1957, p. 847.

(5) R. K. IBRAHIM et G. N. H. TOWERS, *Arch. Biochem. Biophys. U. S. A.*, 87, 1960, p. 125.

(6) T. SWAIN, *Biochem. J.*, G. B., 53, 1953, p. 200.

(7) D. E. HATHWAY, *in* I. SMITH, *Chromatographic and electrophoretic techniques*, Interscience publishers Inc., New-York, 1, 1960, p. 308.

(8) J. B. HARBORNE et J. J. CORNER, *Biochem. J.*, G. B., 81, 1961, p. 242.

(9) V. C. RUNECKLES et K. WOOLRICH, *Phytochemistry*, 2, 1963, p. 1.

(10) S. ASEN et S. L. EMSWELLER, *Phytochemistry*, 1, 1962, p. 169.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les acides aminés libres de deux espèces de Polypodiacées :* Aspidium aculeatum *Sw.*, *et* Pteridium aquilinum (*L.*) *Kuhn*, ([1]). Note (*) de Mlle **Pierrette Baldy**, présentée par M. Raoul Combes.

On observe chez *Aspidium aculeatum* Sw. et chez *Pteridium aquilinum* (L.) Kuhn une accumulation de l'arginine dans le rhizome et des amides dans les organes de la partie aérienne.

Dans une étude sur la présence de l'arginase chez les Cryptogames vasculaires ([2]), j'ai constaté une répartition très inégale de l'enzyme dans les différentes espèces et sa localisation préférentielle dans le limbe. De plus, j'ai observé la très faible teneur en azote de la fronde d'*Aspidium aculeatum*, azote qui se trouve pour la presque totalité sous la forme protéique.

Antérieurement, Wetzel ([3]), chez *Dryopteris Filix-mas*, signalait que la majorité de l'azote du rhizome au repos existait sous forme soluble. Des expériences récentes m'ont permis de noter, au contraire, pour *Aspidium aculeatum* la faible importance de la fraction azotée soluble dans les organes de la partie souterraine récoltée en hiver. J'ai cependant poursuivi l'étude de la composition azotée de cette fougère en dosant les acides aminés libres et j'ai étendu les déterminations à *Pteridium aquilinum*, les deux espèces étant caractérisées par une activité arginasique très différente. Les analyses ont porté sur du matériel végétal récolté au printemps, lorsque les frondes sont entièrement déroulées; les organes suivants : rhizome, pétiole, rachis principal et limbe ont été envisagés séparément.

Après extraction des acides aminés libres ([4]), les dosages sont effectués à « l'amino-acid-analyzer Beckman ». Les résultats, exprimés en micromoles par gramme de poids sec, sont rassemblés dans le tableau I. Ils montrent que les teneurs les plus élevées chez *Aspidium* s'observent pour le pétiole (164 μM). Par contre, le rhizome de *Pteridium* est l'organe le plus riche en acides aminés libres (58 μM seulement).

On constate de plus :

— la prédominance de l'arginine dans le rhizome d'*Aspidium* et de *Pteridium*; elle constitue 60 % des acides aminés libres de cet organe dans *Aspidium* et 40 % dans *Pteridium*;

— l'accumulation des amides dans la partie aérienne de ces Fougères, pétiole et rachis principal, le phénomène étant aussi plus marqué chez *Aspidium* que chez *Pteridium* (tableau II). L'importance de ces composés dans le limbe est moindre.

La localisation plus particulière de l'arginine dans le rhizome et ses variations dans les différents organes ne semblent, *a priori*, aucunement liées à l'activité plus ou moins grande de l'arginase. C'est ce qu'on peut constater après examen du tableau III dans lequel sont consignés, pour

TABLEAU I.

(En micromoles par gramme de matériel végétal.)

Acides aminés.	*Aspidium aculeatum* Sw. Rhizome.	Pétiole.	Rachis principal.	Limbe.	*Pteridium aquilinum* L. Kuhn. Rhizome.	Pétiole.	Rachis principal.	Limbe.
Méthionines sulfoxides (*)...	0,3	0,3	tr	0,4	0,6	0,3	0,5	0,3
Acide aspartique..........	0,5	6,1	2,1	1,3	0,7	0,9	0,5	0,6
Thréonine................	0,5	2,2	1,1	0,7	1,5	0,6	1,2	1,4
Sérine....................	0,9	7,4	3,0	2,3	3,2	3,1	2,4	1,8
Amides (**).............	7,8	106,9	35,6	13,4	8,6	11,7	15,7	3,6
Acide glutamique.........	2,4	11,6	7,6	9,8	2,3	4,9	4,0	8,0
Proline..................	tr.	0	0	tr.	0	tr.	tr.	tr.
Glycocolle...............	0,3	0,5	tr.	tr.	0,3	0,3	0,5	0,5
Alanine..................	1,6	3,2	2,6	4,3	3,2	4,1	5,3	9,4
Valine...................	0,3	1,4	0,3	0,6	tr.	0,3	0,6	1,3
Méthionine...............	0	tr.	0	tr.	0	0	0	0
Isoleucine...............	0,2	0,4	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,8
Leucine..................	0,3	1,0	0,4	0,5	0,2	0,3	0,3	0,6
Tyrosine.................	tr.	0,1	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Phénylalanine............	0,8	1,5	1,1	0,6	1,7	1,6	1,8	2,3
Acide γ-aminobutyrique....	3,6	2,4	2,0	8,6	4,9	4,8	10,2	3,5
Ornithine................	0	tr.	tr.	0,9	0,4	0	0	tr.
Tryptophane..............	0,2	0,5	0,3	0,1	0,3	tr.	0,2	0,2
Lysine...................	1,8	2,3	0,2	3,5	4,1	0,6	0,6	0,8
Histidine................	0,5	1,6	0,4	0,8	1,2	0,6	0,5	0,4
Arginine.................	32,7	15,0	1,1	14,4	24,5	2,3	2,6	0,8
TOTAUX..........	54,7	164,4	58,1	62,6	57,9	36,6	47,2	36,3

(**) Valeur exprimée en équivalent méthionine.

(*) Valeur exprimée en équivalent asparagine.

tr., traces.

TABLEAU II.

Espèces.	Organes.	Amides (en % des acides aminés libres totaux).
Aspidium aculeatum Sw.............	Rachis principal	61
	Pétiole	65
Pteridium aquilinum (L.) Kuhn......	Rachis principal	33
	Pétiole	30

TABLEAU III.

Espèces.	Organes.	Arginine libre (μM/1 g de matériel sec).	Urée formée (μM/1 g de matériel sec).
Aspidium aculeatum Sw.........	Limbe	14,4	2 070
	Rachis principal	1,1	75
	Pétiole	15	750
	Rhizome	32,7	200
Pteridium aquilinum (L.) Kuhn...	Limbe	0,8	0
	Rachis principal	2,6	0
	Pétiole	2,3	0
	Rhizome	24,5	0

chaque organe, la teneur en arginine libre et l'activité arginasique. Cette dernière a été déterminée, après hydrolyse enzymatique de l'arginine dans les conditions optimales d'action, par dosage de l'urée engendrée ([1]). La transformation due à cette enzyme est ici exprimée en micromoles d'urée formée par gramme de matériel sec.

De l'ensemble de ces résultats découle l'intérêt d'envisager ultérieurement l'étude du métabolisme de l'arginine et celui des amides, à des stades de végétation différents.

Par ailleurs, il convient de rappeler que dans un travail sur *Asplenium septentrionale*, Virtanen et son école ([5]) avaient mis en évidence, par chromatographie sur papier, d'importantes quantités d'acide α-aminopimélique et d'acide γ-hydroxy-α-aminopimélique. Ces deux composés n'ont pu être décelés dans les conditions du dosage, ainsi que par chromatographie sur papier.

Virtanen et Linko ([6]) avaient également signalé la présence, en quantités notables, d'ornithine libre dans *Asplenium nidus*; or, cet acide aminé est inexistant à l'état libre (rhizome d'*Aspidium*, pétiole et rachis principal de *Pteridium*) ou est trouvé à l'état de traces dans certains organes des deux espèces étudiées.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme Savy-Hontang.

([2]) P. Baldy, *Thèse 3e cycle de Physiologie végétale*, Toulouse, 1962.

([3]) K. Wetzel, *Chemie und Stoffwechsel*, in *Manual of Pteridology*, Martinus Nijhoff, La Haye, 1938, p. 347.

([4]) Y. Guitton, Communication personnelle.

([5]) A. I. Virtanen et A. M. Berg, *Acta. Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1085; A. I. Virtanen, E. Uksila et E. J. Matikkala, *Acta. Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1091.

([6]) A. I. Virtanen et P. Linko, *Acta. Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 531.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences,
118, route de Narbonne, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches préliminaires sur les cultures de* Pinus Pinaster : *réalisation de cultures initiales.* Note (*) de M. **Alain David**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des cultures initiales de Pin maritime peuvent être obtenues, soit à partir d'explantats (prélevés sur la tige principale de pins de huit ans) constitués par le liber pourvu de cambium correspondant ou par du bois, soit en mettant en culture un brachyblaste pourvu d'un talon d'auxiblaste et d'une partie des pseudophylles.

Plusieurs espèces de conifères ont déjà fait l'objet de recherches sur la culture de leurs tissus [(1) à (5)]. A la suite de ces travaux, nous avons essayé de réaliser des cultures de tissus de *Pinus pinaster.*

Les sujets de huit ans sur lesquels les explantats ont été prélevés se trouvaient dans une lande sèche située dans la commune de Marcheprime (Gironde). Pour chaque prélèvement un jeune pin était abattu.

Le milieu de culture utilisé était celui de Heller avec, comme substance de croissance, l'acide naphtalène acétique et pour certains essais, le lait de coco.

Des tubes de culture étaient placés à l'obscurité, d'autres étaient exposés à la lumière de six tubes Phytor situés à 34 cm de l'extrémité des tubes. La température était de 24 à 25°C.

Les explantats mis en culture étaient en général constitués par du liber et du cambium ou par du bois. Ils étaient prélevés au laboratoire sur des rondins de la tige principale de 30 cm de longueur, provenant de pins abattus 20 heures plus tôt ; quelquefois ces explantats étaient constitués par des brachyblastes pourvus d'un talon d'auxiblaste et de la moitié environ des deux pseudophylles correspondantes.

L'acide naphtalène acétique a entraîné la prolifération du cambium se trouvant sur les explantats de liber ou les fragments d'auxiblastes situés ou non au contact des milieux de culture et du bois situé au voisinage de ce dernier. Les concentrations favorables sont inférieures à 10^{-4}. Une concentration de 10^{-8} favorise encore nettement la croissance du cambium prélevé en avril. Dans nos conditions expérimentales, le lait de coco utilisé à la concentration de 20 % n'a pas donné de meilleurs résultats que l'acide naphtalène acétique (*fig.* 2).

La lumière a réduit la prolifération (*fig.* 1) : les cultures deviennent chlorophylliennes puis se nécrosent au bout de douze semaines.

La prolifération est influencée par l'époque du prélèvement. Les cellules se multiplient en mars-avril, avant même que le cambium manifeste une

activité chez les pins demeurant en forêt. Cependant, à partir du moment de la reprise de l'activité cambiale, (le 24 avril, en 1963), la prolifération cellulaire est devenue beaucoup plus importante.

En résumé : le cambium et le bois de *Pinus pinaster* prolifèrent sur des milieux de culture contenant 10^{-4} à 10^{-8} d'acide naphtalène acétique. La prolifération est plus intense lorsque les explantats sont prélevés pendant la période d'activité normale du cambium chez les pins se trouvant dans la nature. La lumière entrave sensiblement cette prolifération.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Cultures initiales de tissus de Pin maritime.

A à F : L'explantat, constitué par un fragment de liber pourvu du cambium a été placé dans un milieu de Heller contenant 10^{-5} d'acide naphtalène acétique.

A : Photographie prise 2 mois et demi après la mise en culture (23 mars 1963). Le cambium a donné un tissu chlorophyllien sous l'influence de la lumière.

B : Même culture vue de profil : *à droite*, liber; *à gauche*, tissu néoformé provenant de la prolifération du cambium.

C : Mêmes conditions expérimentales que A mais les cultures ont été placées à l'obscurité : la prolifération du tissu cambial est beaucoup plus intense.

D : Photographie prise 1 mois et demi après la mise en culture (25 avril 1963, après la reprise de l'activité cambiale chez les arbres). La prolifération est plus rapide (à l'obscurité) qu'avant la reprise de l'activité cambiale.

E : Prolifération obtenue après un mois seulement de culture à l'obscurité (tissu mis en culture le 29 avril).

F : Même explantat que E vu de profil : *à droite*, liber et *à gauche*, tissu néoformé provenant de la prolifération du cambium.

G à L : L'explantat, constitué par un fragment de bois prélevé au voisinage immédiat du cambium, est placé dans un milieu de Heller; les photographies ont été prises au bout d'un mois de culture à l'obscurité.

G : Fragment de bois mis en culture le 29 avril 1963, sur milieu de Heller contenant 10^{-5} d'acide naphtalène acétique.

H : Fragment de bois mis en culture le 7 mai. Milieu de Heller contenant 10^{-7} d'acide naphtalène acétique.

I : Même culture vue de profil : l'explantat apparaît sous la forme d'une mince lame brune. On remarque que les tissus ont proliféré de part et d'autre de l'explantat.

J : Fragment de bois mis en culture le 7 mai. Milieu de Heller contenant 10^{-8} d'acide naphtalène acétique.

K : Même culture que J vue de profil.

L : Fragment de bois mis en culture le 14 mai. Milieu de Heller contenant 20 % de lait de coco : la prolifération est moins importante qu'avec l'acide naphtalène acétique.

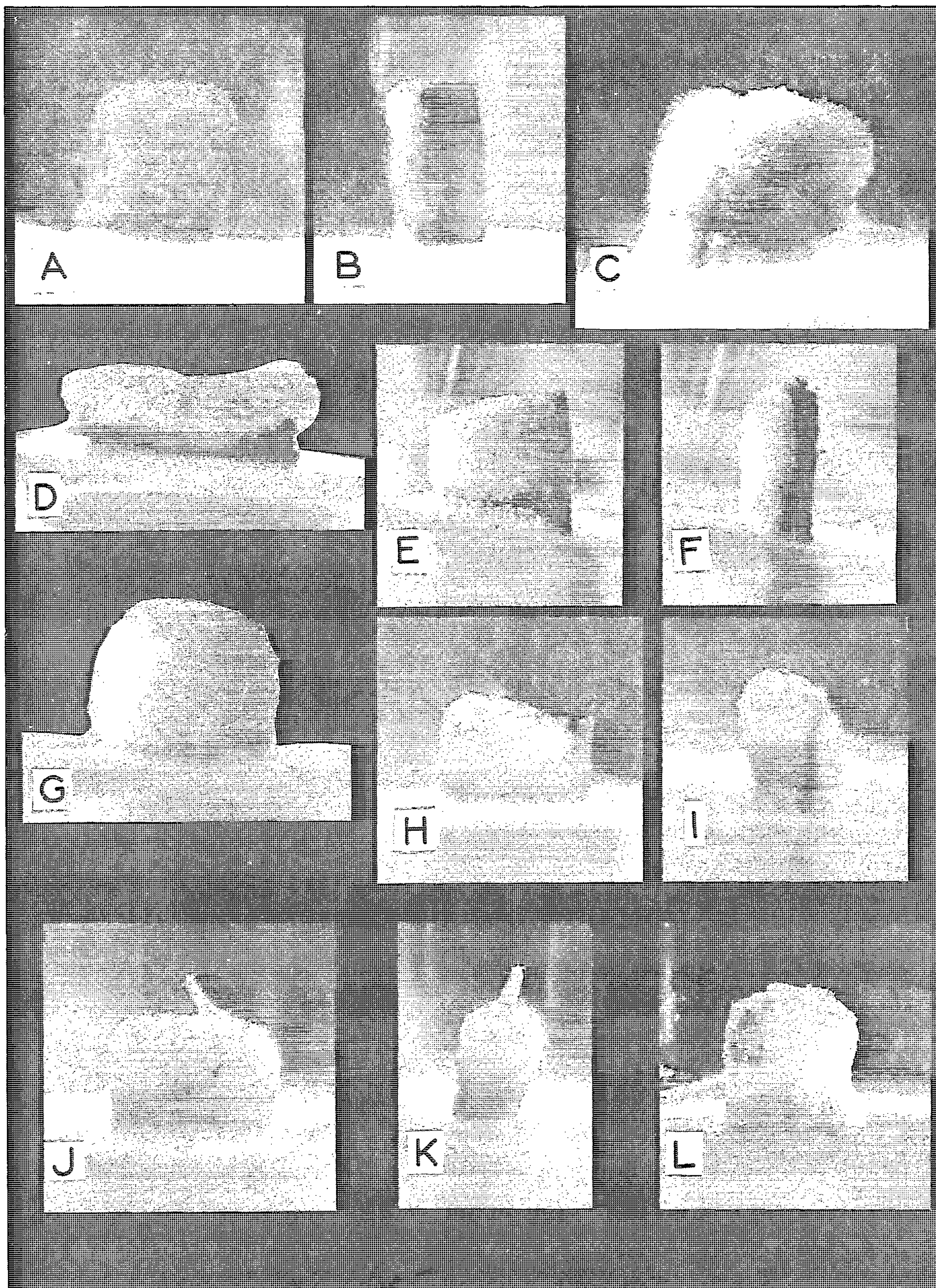


Fig. 1.

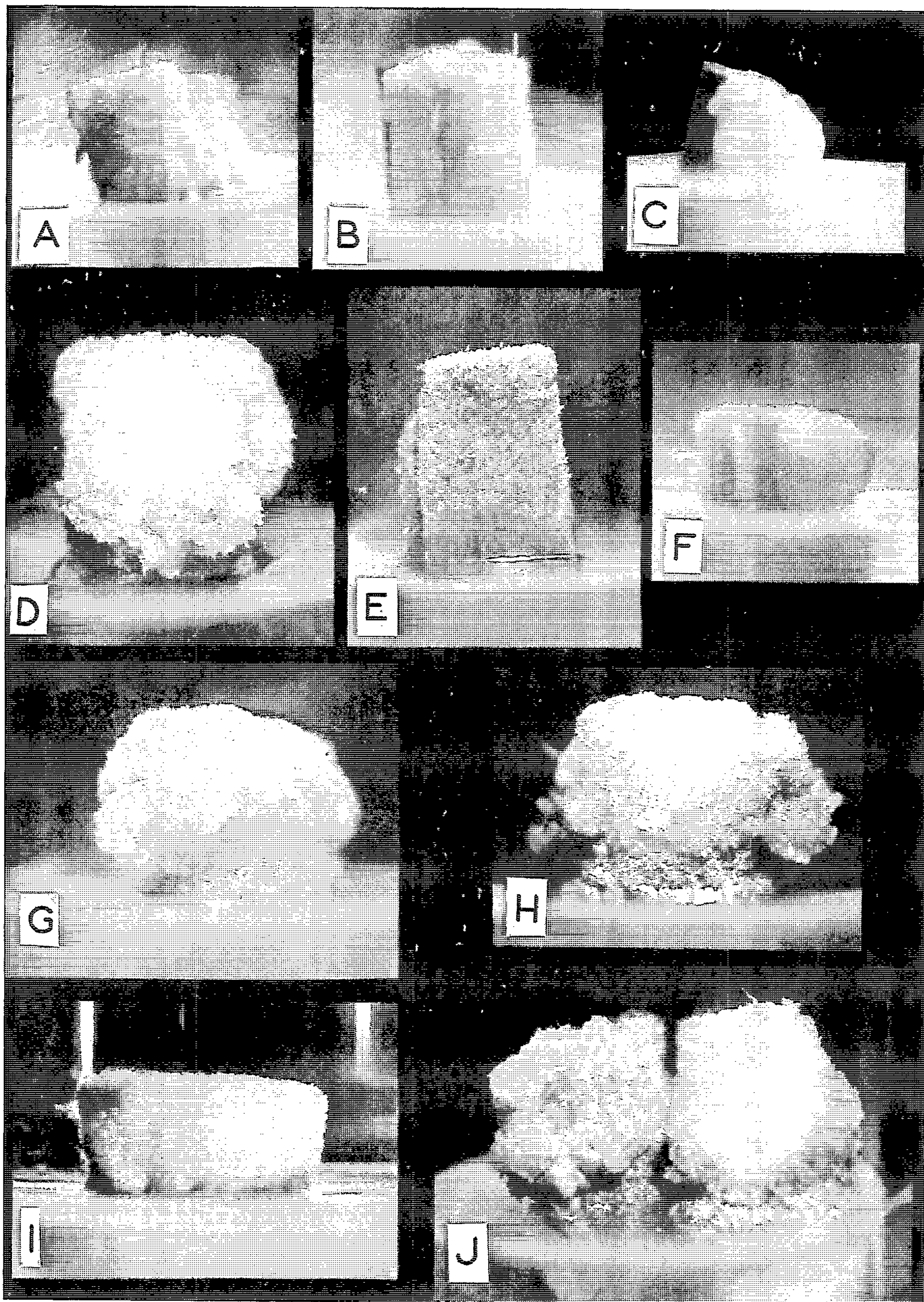


Fig. 2.

Fig. 2. — Cultures initiales de tissus de Pin maritime réalisées à l'obscurité.

A, C, D, E, H, L : L'explantat est constitué par un fragment de liber pourvu du cambium.

E : Le milieu ne contient pas d'acide naphtalène acétique; l'explantat a été mis en culture le 23 août et la photographie prise 2 mois plus tard : le cambium a légèrement proliféré, mais les tissus néoformés commencent à se nécroser.

A : Le milieu de Heller contient 10^{-7} d'acide naphtalène acétique : l'explantat a été mis en culture le 7 mai, la photographie prise après un mois de culture.

C : Mêmes conditions expérimentales mais avec 10^{-8} d'acide naphtalène acétique.

H : Milieu de Heller contenant 10^{-5} d'acide naphtalène acétique. L'explantat a été mis en culture le 23 août, la photographie a été prise au bout de 2 mois : la prolifération est très importante.

D : Mêmes conditions expérimentales mais avec 10^{-8} d'acide naphtalène acétique, la prolifération est sensiblement moins importante.

I : Explantats mis en culture le 14 mai ; milieu contenant 20 % de lait de coco, photographie prise au bout d'un mois : mais la prolifération est peu importante.

B et F : L'explantat est constitué par le liber, le cambium et le bois. Le cambium et le bois ont proliféré. Les photographies ont été prises un mois après la mise en culture (13 mai 1963).

F : Milieu contenant 10^{-7} d'acide naphtalène acétique.

B : Milieu contenant 10^{-8} d'acide naphtalène acétique.

G : Fragments de bois mis en culture le 7 mai, dans un milieu de Heller contenant 10^{-7} d'acide naphtalène acétique, photographié 5 mois et demi plus tard.

J : Explantats mis en culture dans le même tube, dans un milieu de Heller contenant 10^{-5} d'acide naphtalène acétique (23 août).

A gauche : explantat constitué par le liber et le cambium.

A droite : explantat constitué par du bois.

Photographie prise après 2 mois de culture.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) E. Ball, *Growth*, 14, 1950, p. 295-325.
(2) E. Constabel, *Rev. Gén. Bot.*, 65, 1958, p. 390-396.
(3) J. R. Loewenberg et F. Skoog, *Physiol. Plant.*, 5, 1952, p. 33-36.
(4) J. Reinert et P. R. White, *Physiol. Plant.*, 9, 1956, p. 177-189.
(5) W. R. Tulecke, *Science*, 117, 1953, p. 599-600.

AGRONOMIE. — *Utilisation du molybdène comme engrais complémentaire pour les Graminées.* Note de M. **Didier Bertrand**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le molybdène, oligoélément indispensable aux Graminées est très peu toxique et est facilement extrait du sol en quantités beaucoup plus grandes que ne l'indiquent les techniques usuelles de dosage du molybdène dit assimilable, expliquant les échecs enregistrés jusqu'ici dans l'emploi de cet élément comme engrais complémentaire pour ces végétaux.

Il semblait jusqu'ici que l'emploi des sels de molybdène comme engrais complémentaire ne présentait que peu d'intérêt pour les Graminées, ce qui est étonnant *a priori*, ceux-ci contenant normalement du molybdène ([1]). Or lorsqu'on veut utiliser de façon pratique les oligoéléments en agriculture, des questions essentielles se posent : quand, et combien faut-il en mettre pour obtenir l'optimum de rendement ? ou si l'on préfère : quelles sont les quantités à ne pas dépasser pour ne pas tomber au-delà de l'optimum de concentration nutritive ? *A priori* l'analyse du sol devrait permettre d'apporter une réponse, mais en fait on ignore totalement les processus d'assimilation des éléments de la terre par les racines des plantes. Toutefois, une soixantaine d'expériences réalisées en champs, depuis quatre ans, m'ont permis en ce qui concerne des Légumineuses et des Papilionacées courantes ([2]) d'apporter une réponse pratique pour le molybdène. Mais les résultats ainsi acquis ne se sont pas montrés valables pour les Graminées, le seul point obtenu étant le peu de toxicité des sels de molybdène pour ces végétaux.

Les Graminées, étant riches en silice, j'avais émis depuis longtemps l'hypothèse que les racines de ces végétaux, dissociant les silicates, libéraient certains oligoéléments fortement liés à ceux-ci, les extrayant du sol en quantités beaucoup plus grandes que ne pouvaient le faire d'autres végétaux; mais aucune démonstration n'en avait été effectuée jusqu'à présent. Ayant eu l'occasion de trouver un champ dont le sol était très pauvre en molybdène, j'ai pu réaliser une expérience à grande échelle avec du maïs, graminée bien connue pour ses exigences en engrais (commune d'Echarcon, Seine-et-Oise). L'analyse du sol avait donné les résultats suivants, au kilogramme de terre : N total, 0,81 g; et « assimilables » P, 93 mg; K, 278 mg; Ca, 2,5 g; Mg, 27,8 mg; Cu, 8,2 mg; Mn, 0,26 mg; B, 9 mg; et Mo extrait par l'acétate ([2]), 6,3 μg seulement; Mo total ([3]), 2,85 mg; pH 7,0. Il a été mis par hectare (surface totale : 4,5 ha).

1100 kg d'engrais dit complet formule 8/15/12; 150 kg d'ammonitrate 33/50; 3,7 kg de sulfate de manganèse et comme « engrais vert » la moutarde cultivée en 1962 a été enfouie. Le Maïs était la variété hybride

I. N. R. A. 258, particulièrement bien adaptée pour cette région. Les dimensions de chaque lot : 1680 m² ont été conditionnées par les dimensions de l'appareil (Vermorel) utilisé pour répandre la solution de molybdate d'ammonium, le 6 juin 1963, juste après le binage. Les plantes avaient alors environ 30 cm au-dessus du sol, le nombre de pieds étant de 59100 par hectare. Au mois d'août les plantes traitées étaient visiblement plus grandes que les témoins, mais en septembre cette distinction n'était plus apparente. Les conditions atmosphériques très défavorables : froid et pluies abondantes, ont obligé lors de la récolte (10 novembre) à effectuer des prélèvements dans chaque lot, au lieu de récolter chaque lot en entier, et à sécher les grains à 105° pour avoir des résultats ayant un sens. Ces prélèvements ont été de 50 plantes, prises au hasard, par lot et un échantillonnage effectué sur huit parcelles témoins, prises dans le restant du champ, a donné en moyenne, un rendement en grains secs, exceptionnellement élevé, de 7,22 t/ha avec un écart d'au plus + 0,35 ou — 0,39 rendant très significatifs les résultats obtenus pour les lots traités avec le molybdate d'ammonium (tableau).

	N° des lots.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Molybdène (g/ha)	0	93	165	325	805
Poids sec à 105° des graines (t/ha)	7,22	7,91	8,15	8,76	8,46

D'autre part, du point de vue qualité : l'analyse de lipides (4,5 %), protéines (8,6 %) et amidon (58 %) ne montre que des différences très inférieures aux erreurs de techniques des dosages (au plus de 2 %) entre les graines des lots témoins et celles du lot IV.

L'utilisation des nombres du tableau pour déterminer la courbe de rendement en fonction des doses de molybdate d'Am mises par hectare (4) donne un optimum vers 500 g de molybdène par hectare (ou environ 1 kg de molybdate) avec une augmentation de rendement de plus de 21 % sur le témoin pourtant déjà très élevé. Le calcul du pied de courbe, qui représente la quantité de molybdène extrait du sol (4) se trouve ici assez imprécis, car on ne dispose que de points dans la zone de l'optimum, points qui ne sont connus qu'avec une certaine erreur, mais elle est de l'ordre de 2 kg de molybdène par hectare, soit de 400 μg par kilogramme de terre, en admettant 500 kg de terre utile au mètre carré, ce qui est de l'ordre de grandeur admis pour le Maïs. Dans ces conditions, on est très loin des 6,3 μg extraits par l'acétate d'Am, à pH neutre. Comme on peut penser que cette extraction est insuffisante, nous avons essayé d'extraire le sol par de l'acide chlorhydrique normal et, comme prévu, les sels de molybdène étant très peu solubles en milieu de bas pH, le résultat a donné pratiquement 0 μg. Par contre, avec de l'acide acétique au 1/100 il en a été trouvé 92 μg et avec de l'ammoniaque au 1/100, 113 μg. Il est donc évident que confor-

mément à l'hypothèse émise, les racines du Maïs ont dissocié les silicates de molybdène, silicates qui retiennent énergiquement cet élément [5].

Il y a lieu de noter qu'un résultat analogue a été obtenu avec le manganèse.

En conclusion : 1° les techniques d'estimation du molybdène assimilable du sol actuellement en usage, ne sont pas valables en ce qui concerne les Graminées;

2° le molybdène garde pour ces végétaux tout son intérêt en tant qu'engrais lorsqu'il est employé à doses convenables et à assez fortes doses il est peu toxique pour ceux-ci, contrairement à d'autres plantes (Soja, par exemple) [6].

(1) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 206, 1939, p. 2024.
(2) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *C. R. Acad. Ag.*, 1963, p. 1049.
(3) Molybdène dosé suivant D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2977.
(4) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2810.
(5) D. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 6, 1939, p. 1676.
(6) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2814.

(*Institut Pasteur, Chimie biologique.*)

ZOOLOGIE. — *Étude d'une population de Crapauds accoucheurs dans un lac de haute montagne.* Note (*) de M. **Eugène Angelier** et Mme **Marie-Louise Angelier**, présentée par M. Albert Vandel.

Le Crapaud accoucheur, *Alytes obstetricans* (Laurenti, 1768), est commun dans toute la France; c'est une forme de climat tempéré, et même méridional. Selon H. Strübing (1954) (¹), la température préférée de l'adulte serait de 31,5°C; celle de la larve se situerait entre 21,9 et 25,3°C (E. Rühmekorf, 1958) (²). Cependant, en France, on a signalé l'*Alytes* jusqu'à 1600 m dans les Alpes et 2 000 m dans les Pyrénées (lac Bleu, Hautes-Pyrénées).

Au cours de recherches sur la faune lacustre du massif du Néouvieille, nous avons relevé la présence de l'*Alytes* dans deux lacs de haute altitude : le lac d'Orédon (1850 m) et le Gourg de Rabas (2 400 m), petit lac situé au-dessus du plateau d'Aumar, près du col de Madamette. Le gel prolongé de ces lacs et les basses températures estivales perturbent considérablement la reproduction et le développement larvaire de ce Batracien.

A basse altitude, la femelle pond 3 à 4 fois dans l'année, entre mars et septembre. Les têtards qui éclosent au printemps achèvent leur métamorphose à la fin de l'été; ceux qui naissent en été ne se transforment que l'année suivante. Au niveau du lac d'Orédon, on n'observe guère de mâles porteurs d'œufs avant le début de l'été; dans le Gourg de Rabas, l'éclosion des jeunes têtards commence avec la seconde quinzaine du mois d'août.

Les conditions d'existence, dans ce dernier lac, sont particulièrement défavorables. Il est en effet gelé plus de huit mois par an; en juillet-août, par les journées les plus ensoleillées, la température atteint à peine 16°C durant quelques heures, en surface, sur les bords peu profonds où les têtards se rassemblent.

Alytes obstetricans et *Triturus helveticus* cohabitent dans le lac (le Gourg de Rabas est d'ailleurs la plus haute station connue de ces deux Batraciens). La population d'*Alytes*, importante, est observée depuis 1957; plusieurs centaines de têtards sont mesurés régulièrement (après anesthésie au *Sandoz* MS 222), et leur stade de développement noté.

Du dégel au gel (de juillet à octobre), la population de têtards comporte des individus à tous les stades du développement larvaire, et de taille extrêmement variable. Au début du mois d'août, par exemple, elle est

constituée de la façon suivante (prélèvement du 2 août 1959, 578 têtards examinés) :

Stade du développement.	% d'individus par rapport à la population totale.	Longueur totale des individus (mm) minimale.	maximale.	moyenne.
A. Aucune trace des pattes postérieures	5,7	25	57	39
B. Bourgeons des pattes postérieures	13	43	65	56
C. Pattes postérieures visibles, mais très petites	34,5	58	80	67
D. Pattes postérieures allongées sur la queue	40,3	64	80	70
E. Pattes postérieures en flexion (genou)	5,5	65	79	70
F. Bourgeons des pattes antérieures	1	58	77	67

Les têtards présentant les pattes antérieures bien développées et la queue en nette régression sont très rares; le 2 août 1959, nous en avons recueilli 5 seulement sur toute la bordure du lac.

Chaque année, de jeunes têtards éclosent au cours de la seconde quinzaine d'août. L'analyse des prélèvements, à partir de cette époque, montre que cette nouvelle génération représente 9 à 20 % de la population totale, suivant les années. La longueur des jeunes têtards, 14 à 18 mm à l'éclosion, atteindra une moyenne de 25 mm à la fin du mois de septembre. Nous retrouverons cette génération lors du dégel de l'année suivante; les pertes qu'elle a subies durant l'hiver sont telles qu'elle ne représente plus que 5 à 10 % de la population (5,7 % en 1959). Les têtards n'ont encore aucune trace des pattes postérieures; leurs bourgeons peuvent apparaître à partir de l'automne.

La population d'*Alytes* du Gourg de Rabas comporte plusieurs générations de têtards vivant côte à côte; on peut évaluer, très approximativement, leur nombre. En effet, si chaque année la génération née au cours de l'été précédent représente 5 à 10 % de la population, celle-ci comporte au moins 10 à 20 générations différentes. Certainement plus, d'ailleurs, car la mortalité énorme qui affecte les têtards durant la première année doit continuer à se manifester, bien qu'à un degré moindre, au cours des années suivantes. Chaque génération voit son effectif diminuer tous les ans et sa proportion par rapport à l'ensemble de la population se réduire. On peut raisonnablement conclure que certains têtards d'*Alytes* du Gourg de Rabas sont âgés de plus de 20 ans.

75 % des têtards ont, soit des pattes postérieures réduites, soit des pattes normales mais allongées sur la queue. Un tel pourcentage signifie que la métamorphose de l'*Alytes* stagne à ces deux stades (C et D) durant de longues années. Il est intéressant de noter que la croissance pondérale s'achève avec le stade D.

Les stades ultimes de la métamorphose, flexion des pattes postérieures et surtout formation des pattes antérieures, sont caractérisés par une

forte mortalité. Quelques rares individus deviendront adultes chaque année, à un âge particulièrement avancé.

La vie larvaire de l'*Alytes* dans un lac situé à 2 400 m d'altitude nous apparaît ainsi : les jeunes têtards naissent très tardivement dans l'été, et leurs chances de survie au cours du premier hiver ne dépassent pas 50 %. A l'âge de un an, leur longueur totale est en moyenne de 39 mm, et les bourgeons des pattes postérieures peuvent apparaître à partir de 13 à 14 mois. La suite de la métamorphose se déroulera durant plusieurs années. Au cours des derniers stades, la mortalité s'accroît, et on peut estimer que certains têtards ont alors au moins 20 ans.

Quelques rares individus atteignent le stade adulte.

Les conditions d'existence de l'*Alytes obstetricans* dans le Gourg de Rabas sont à la limite des possibilités de l'espèce. Les quelques individus qui peuvent arriver chaque année en âge de se reproduire suffisent cependant à maintenir la population du lac, car il n'y a dans celui-ci aucun prédateur, ni même véritable concurrent. Un alevinage de quelques truites suffirait à détruire rapidement la population.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(2) E. RÜHMEKORF, *Z. Morph. Ökol. Tiere*, 47, 1958, p. 20-36.

(3) H. STRÜBING, *Z. Morph. Ökol. Tiere*, 43, 1954, p. 357-386.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences, Toulouse et Station Biologique du lac d'Orédon, Hautes-Pyrénées.*)

ENTOMOLOGIE. — *Les formations tentoriales chez la larve de* Calliphora erythrocephala *Meigen* (*Diptère*). *Étude embryologique.* Note (*) de M[lle] **Jeanne Schoeller**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'embryon jeune de *Calliphora* possède une ébauche gnatho-céphalique tout à fait typique. Puis au cours d'une étape très rapide du développement embryonnaire, la structure de la tête est profondément remaniée. Chez la larve, la tête paraît très réduite, mais en réalité elle se continue par des organes internes importants, difficilement analysables.

Une étude à la fois descriptive et expérimentale de la céphalogenèse embryonnaire m'a permis d'identifier certaines structures de la larve. En particulier, j'ai pu constater que l'asticot possède des formations tentoriales, mais trop modifiées pour être reconnues comme telles lors d'une simple étude anatomique.

Chez l'embryon de *Calliphora*, comme chez ceux d'autres Insectes, les formations tentoriales sont représentées par deux paires d'invaginations :

Les ébauches des bras antérieurs du tentorium sont déjà présentes chez l'embryon, 9 h environ après la ponte. Elles sont situées un peu en arrière de l'ouverture buccale, à la limite des lobes hypopharyngiens et des lobes procéphaliques. Elles correspondent à deux invaginations tubulaires, rectilignes, à parois minces et à la lumière très étroite. Dès leur apparition, les bras antérieurs se sont rapidement allongés, car ils mesurent déjà 70 μ.

Les ébauches des bras postérieurs peuvent être observées chez un embryon de 10 h 40 mn : ce sont deux invaginations de quelques cellules seulement, situées en arrière des plaques optiques, à la limite des lobes procéphaliques et du gnathos. Leur origine maxillo-labiale, difficile à préciser par l'examen des coupes histologiques, a pu être déduite des résultats d'ablations électives de territoires gnathaux.

Au cours du développement, les bras postérieurs restent réduits. Au contraire, les bras antérieurs s'allongent et traversent presque toute la tête. Ils rejoignent les bras postérieurs auxquels ils se raccordent chez un germe de 11 h.

Très rapidement, la topographie de la tête est bouleversée par des mouvements complexes. Le tentorium prend alors sa forme et sa place définitives :

— Les territoires qui supportent les bras antérieurs s'invaginent à l'intérieur du corps, en même temps que le matériel hypopharyngien, pour former le plancher cibarial. Puis le labium s'invagine à son tour et repousse vers l'arrière le plancher cibarial, si bien que les territoires où s'ouvrent les bras antérieurs occupent une place de plus en plus postérieure dans l'embryon.

— En même temps, un repli dorsal apparaît en arrière des plaques optiques. Il se déplace ensuite vers l'extrémité antérieure du germe. Ceci aboutit à la formation d'une poche qui est dorsale par rapport au cibarium; cette poche dorsale sécrètera une grande partie du squelette céphalo-pharyngien de la larve. Au fur et à mesure qu'il progresse, le repli dorsal entraîne vers l'avant les bras postérieurs.

Deux tractions opposées s'exercent donc sur le tentorium qui tend à prendre une direction perpendiculaire à l'axe antéro-postérieur du germe. En même temps, les bras antérieurs se raccourcissent et deviennent plus épais. Sur les coupes transversales d'un embryon âgé, leur cavité apparaît dans le prolongement de la cavité cibariale. Le tentorium relie désormais le cibarium à la poche dorsale.

Contrairement à ce qu'on pourrait supposer, le changement de forme des bras antérieurs au cours du remaniement de la tête n'est pas provoqué par les deux tractions qui s'exercent en sens inverse sur le tentorium. En effet, des bras antérieurs libérés de leur attache sur le repli dorsal par la suppression expérimentale précoce des ébauches des bras postérieurs, présentent un raccourcissement et un épaississement comparables à ceux observés chez les témoins.

En résumé, des ébauches tentoriales sont présentes chez l'embryon de *Calliphora*. Les bras antérieurs sont bien développés, les bras postérieurs sont en revanche rudimentaires. Ceci paraît correspondre à la manifestation d'une tendance signalée par Cook [1] chez certaines larves de Nématocères et de Brachycères Orthorrhaphes.

Ces formations tentoriales subsistent chez la larve de *Calliphora* : elles sont très modifiées et relient le cibarium à la poche dorsale.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

[1] E. S. Cook, *Microentomology*, 14, 1949, p. 1-57.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

ENTOMOLOGIE. — *Caractères de la diapause nymphale chez* Thaumetopœa pityocampa *Schiff.* Note (*) de MM. **Émile Biliotti**, **Guy Demolin** et **Raymond Ham**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les chrysalides de *Thaumetopœa pityocampa* subissent une période de diapause préestivale caractérisée par une diminution considérable du métabolisme et l'arrêt du développement des ébauches génitales. Cette phase peut être suivie d'une période de diapause prolongée d'une ou plusieurs années. L'importance de la fraction de population qui se maintient en diapause prolongée est fondamentale pour interpréter la dynamique des populations de l'espèce.

Le cycle de *T. pityocampa* est marqué par un développement nymphal d'une durée variable (par exemple de quatre mois environ, de mi-avril à août, dans la région méditerranéenne). Un certain nombre d'individus peuvent rester à l'état de chrysalide dans leur cocon hypogé pendant une période complémentaire d'une ou, exceptionnellement, de plusieurs années.

Ce phénomène a été observé depuis longtemps sur cette espèce ainsi que sur l'espèce voisine *T. wilkinsoni* Tams. [1], il se retrouve sous une forme comparable chez *T. pinivora* Tr. où l'arrêt prolongé du développement nymphal est la règle, et aussi chez *T. processionea* L. où nous l'avons déjà signalé, mais où il apparaît irrégulièrement [2].

Si l'on évalue à l'aide de pesées journalières la perte de poids des chrysalides au cours de la vie nymphale pour avoir une idée de l'intensité du métabolisme pendant cette période, on constate que celle-ci peut être divisée en trois parties (les nombres donnés ci-dessous correspondent aux moyennes observées pour des populations de la zone méditerranéenne française).

1° Une période de 10 jours environ au cours de laquelle chaque chrysalide subit une perte de poids de l'ordre de 5 mg qui peut d'ailleurs correspondre, en partie, à une certaine dessiccation avant le durcissement des téguments.

2° Une période d'environ 80 jours au cours de laquelle la perte de poids totale atteint 13 mg, ce qui correspond à une diminution journalière de 0,16 mg (alors que dans la phase précédente elle était de 0,5 mg).

3° Une dernière période qui correspond à une trentaine de jours à la température du laboratoire, est marquée par une perte de poids de 32 mg par individu en moyenne, ce qui correspond à une chute journalière supérieure à 1 mg.

On constate donc que le cycle de développement est marqué par une longue période d'arrêt suivie d'une reprise d'activité accélérée. Si l'on étudie les réponses des chrysalides à différents types de chocs thermiques, on voit que cet arrêt de développement correspond à une diapause vraie.

En suivant l'évolution des gonades au cours de la vie nymphale, nous avons pu mettre en évidence que la période de diapause se plaçait avant la différenciation des cellules de la lignée germinale et correspondait à un

arrêt complet du développement de l'appareil génital. Notons cependant que chez la femelle on observe, au cours de la période de diapause, une accumulation de chromatine résiduelle à l'extrémité des ébauches de gaines ovariques qui pourrait correspondre à une atrésie de la première chambre folliculaire. Dans les deux sexes, la différenciation proprement dite des cellules germinales ne commence qu'après la fin de la période de diapause.

Le cycle de *T. pityocampa* comporte donc régulièrement une diapause nymphale préestivale. Sa durée varie suivant les localités; elle peut être réduite à quelques jours dans les populations de montagnes des Alpes-Maritimes et du mont Ventoux. Une période complémentaire de *diapause prolongée* d'un an peut faire suite à la première.

Des échantillonnages systématiques de nombreuses populations naturelles nous ont permis de constater que le taux de diapause prolongée variait considérablement suivant les années et d'une localité à l'autre; voisin de zéro pour les populations de la côte méditerranéenne, il atteint régulièrement 100 % dans les montagnes de Corse.

L'importance de la fraction de population de *T. pityocampa* qui se maintient en diapause prolongée est fondamentale pour interpréter la dynamique des populations de l'espèce. Ces chrysalides échappent, en effet, à la plupart des ennemis naturels de la Processionnaire du Pin à l'exception de certains prédateurs non spécifiques, du Chalcidien : *Psychophagus omnivorus* Walk et des mycoses à *Beauveria* dont le développement est lié essentiellement aux conditions climatiques. Par contre, les principaux endoparasites : *Phryxe caudata* Rond ([3]), *Erigorgus femorator* Aub. présents dans les chrysalides, subissent un arrêt de développement correspondant à celui de l'hôte.

Dans certains cas de destruction massive des populations de larves actives, la présence de cette « réserve » de chrysalides en diapause dans le sol est susceptible de rétablir un niveau de population important dans le courant de l'été suivant.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) D. S. Wilkinson, *Bull. Ent. Res.*, 17, 1926, p. 163-182.

(2) E. Biliotti, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1703.

(3) E. Biliotti, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 915.

(*I. N. R. A., Station de Zoologie agricole et de Lutte biologique, route du Cap, Antibes, Alpes-Maritimes.*)

CYTOLOGIE. — *Les premiers stades de la myofibrillogenèse dans les muscles du vol de* Calliphora erythrocephala (*Mg.*) (*Insecte Diptère*). Note (*) de M. **Jacques Auber**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les protofilaments primaires et secondaires se forment indépendamment les uns des autres et ne présentent pas d'emblée les discontinuités observées chez l'imago. Les premières ébauches des faisceaux myofibrillaires ne comprennent que des protofilaments secondaires auxquels s'associent ultérieurement des protofilaments primaires.

Les recherches effectuées à l'aide du microscope ordinaire sur le développement des muscles du vol chez la nymphe de *Drosophila melanogaster* ([1]) et de *Calliphora erythrocephala* ([2]) ont montré que le matériel myofibrillaire apparaît tout d'abord à la périphérie des fibres musculaires, mais il n'avait guère été possible d'aller plus loin dans l'analyse de la myofibrillogenèse. Au microscope électronique, le mode d'accroissement des myofibrilles a été précisé chez *Calliphora* ([3]) ; vers le 4e jour de la nymphose, on observe, allongés parallèlement aux myofibrilles, des filaments tubulaires ([4]) (protofilaments primaires), continus sur une longueur au moins égale à celle de plusieurs sarcomères et de structure uniforme. Ces protofilaments, dont le diamètre, de 200 Å, est légèrement supérieur à celui des filaments primaires définitifs, semblent s'accoler aux myofibrilles et contribuer ainsi à leur accroissement.

De nouvelles observations sur les muscles du vol chez *Calliphora*, nous ont permis de retrouver des protofilaments à des stades beaucoup plus précoces de la nymphose. Dès la 45e heure (à 25°C), alors qu'aucun groupe

Explication des Figures.

Micrographies électroniques des muscles thoraciques longitudinaux dorsaux chez *Calliphora erythrocephala* Mg. Fixation par le glutaraldéhyde tamponné à pH 6, suivie d'une post-fixation osmio-chromique. Coloration par l'acide phosphotungstique (*fig.* 1, 2, 4, 6, 7 et 8) ou par l'hydroxyde de plomb (*fig.* 3 et 5).

Fig. 1. — Coupe transversale montrant des protofilaments primaires isolés et des faisceaux de protofilaments secondaires (flèche). Stade 48 h (G × 74 000).

Fig. 2. — Coupe longitudinale passant par un faisceau de protofilaments secondaires. Stade 48 h (G × 64 000).

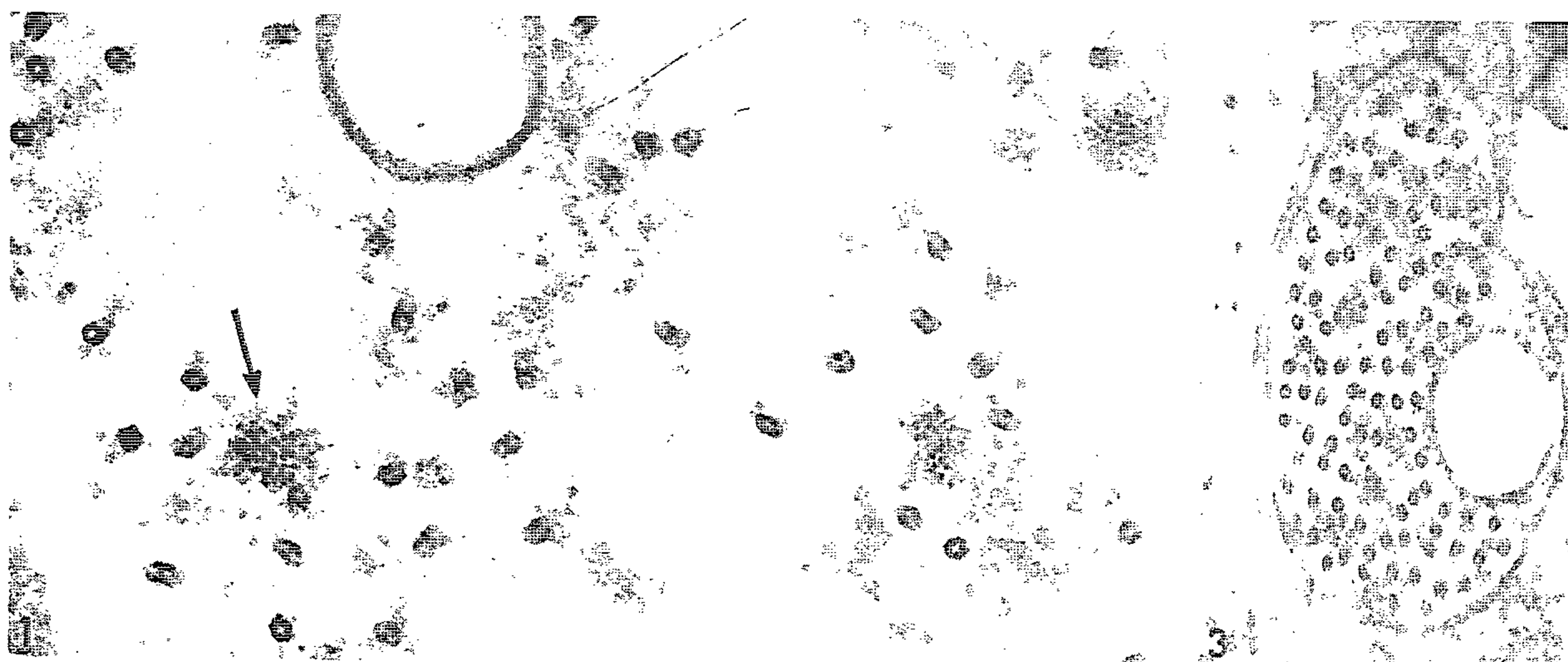
Fig. 3. — Coupe transversale d'une cellule épidermique tendineuse renfermant des tonofilaments tubulaires. Stade 56 h (G × 50 000).

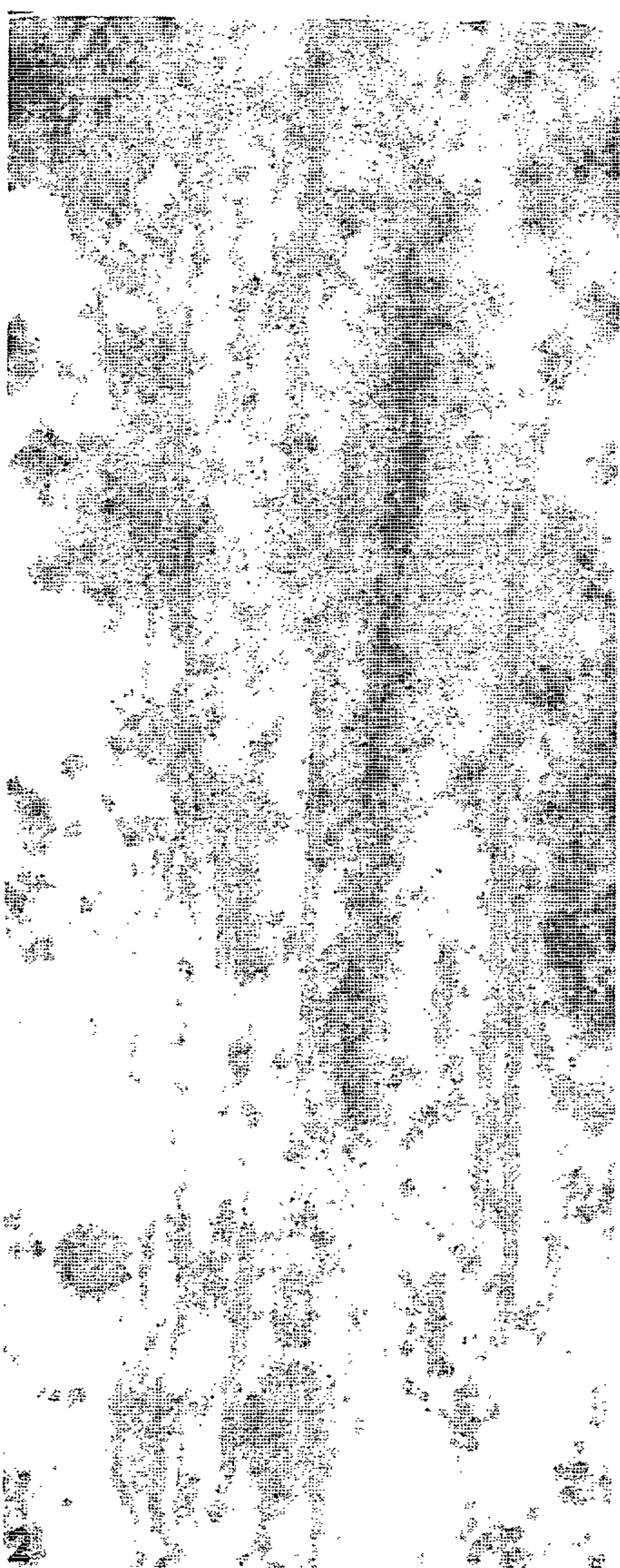
Fig. 4. — Coupe longitudinale d'un groupe de faisceaux de myofilaments; dans leur voisinage, on distingue des protofilaments primaires continus (flèche). Stade 53 h (G × 35 000).

Fig. 5. — Coupe longitudinale d'un faisceau de myofilaments en cours de clivage. Stade 64 h (G × 25 000).

Fig. 6. — Coupe longitudinale d'un faisceau de myofilaments entouré de protofilaments primaires. Stade 69 h (G × 75 000).

PLANCHE I.





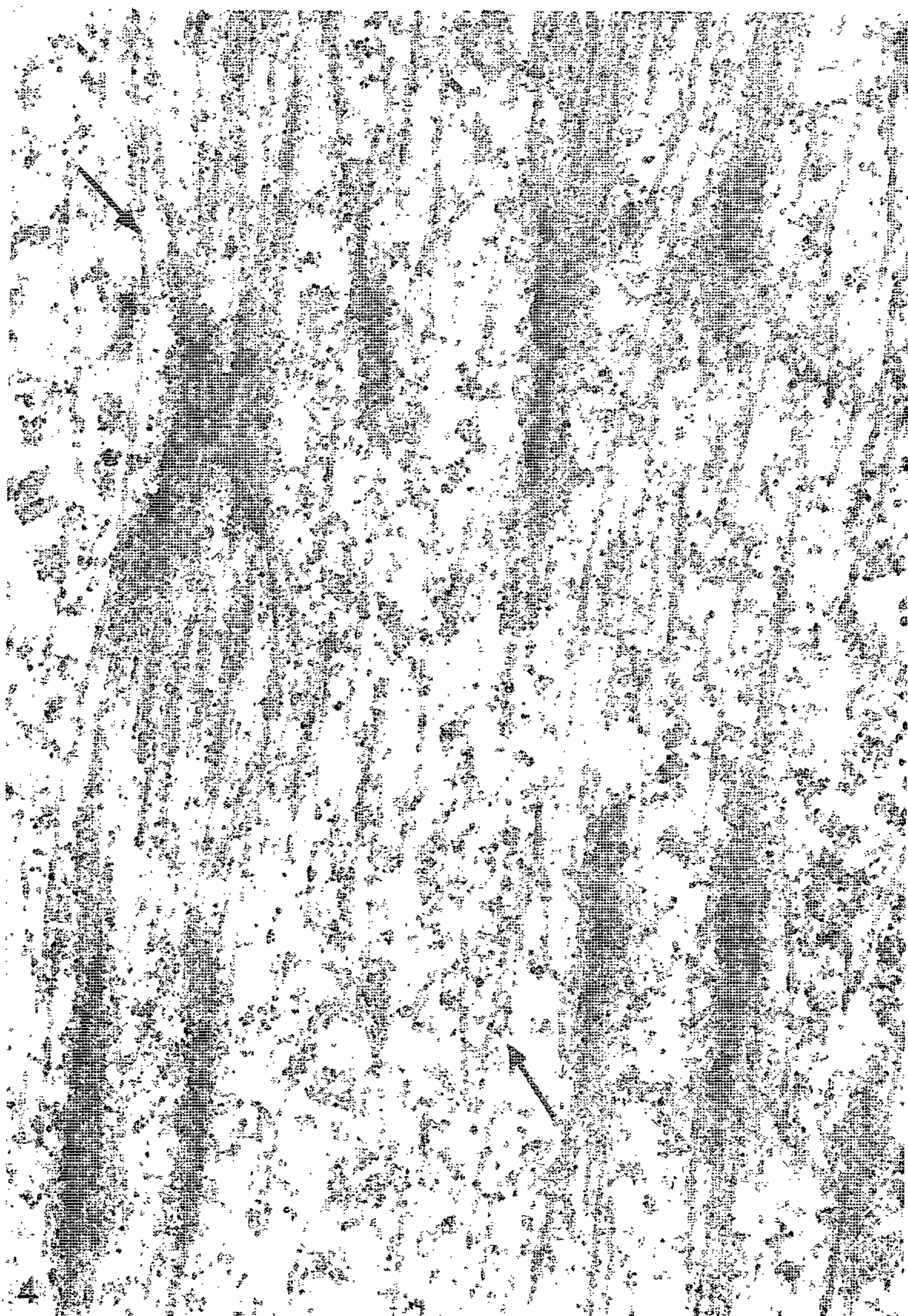
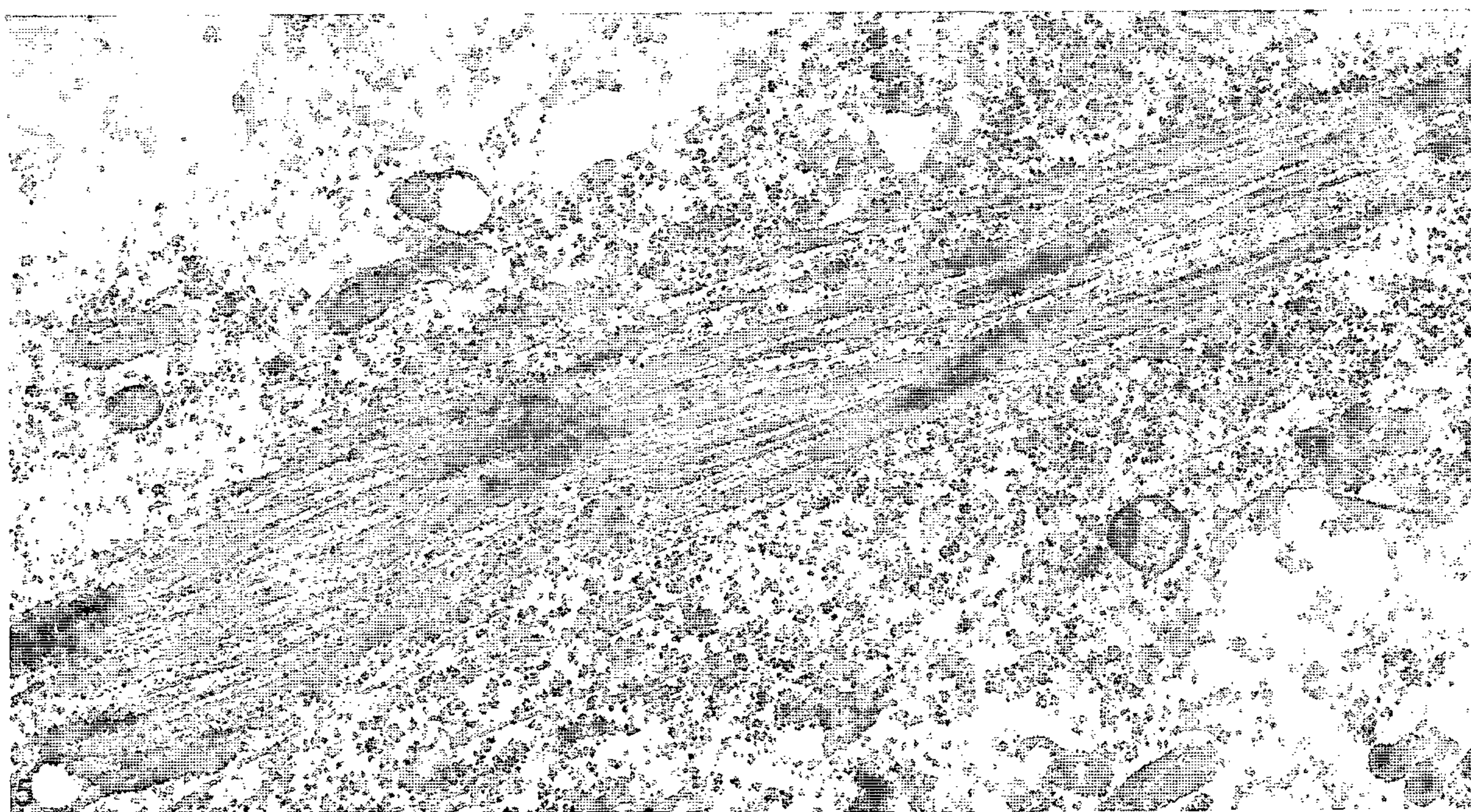


PLANCHE II.



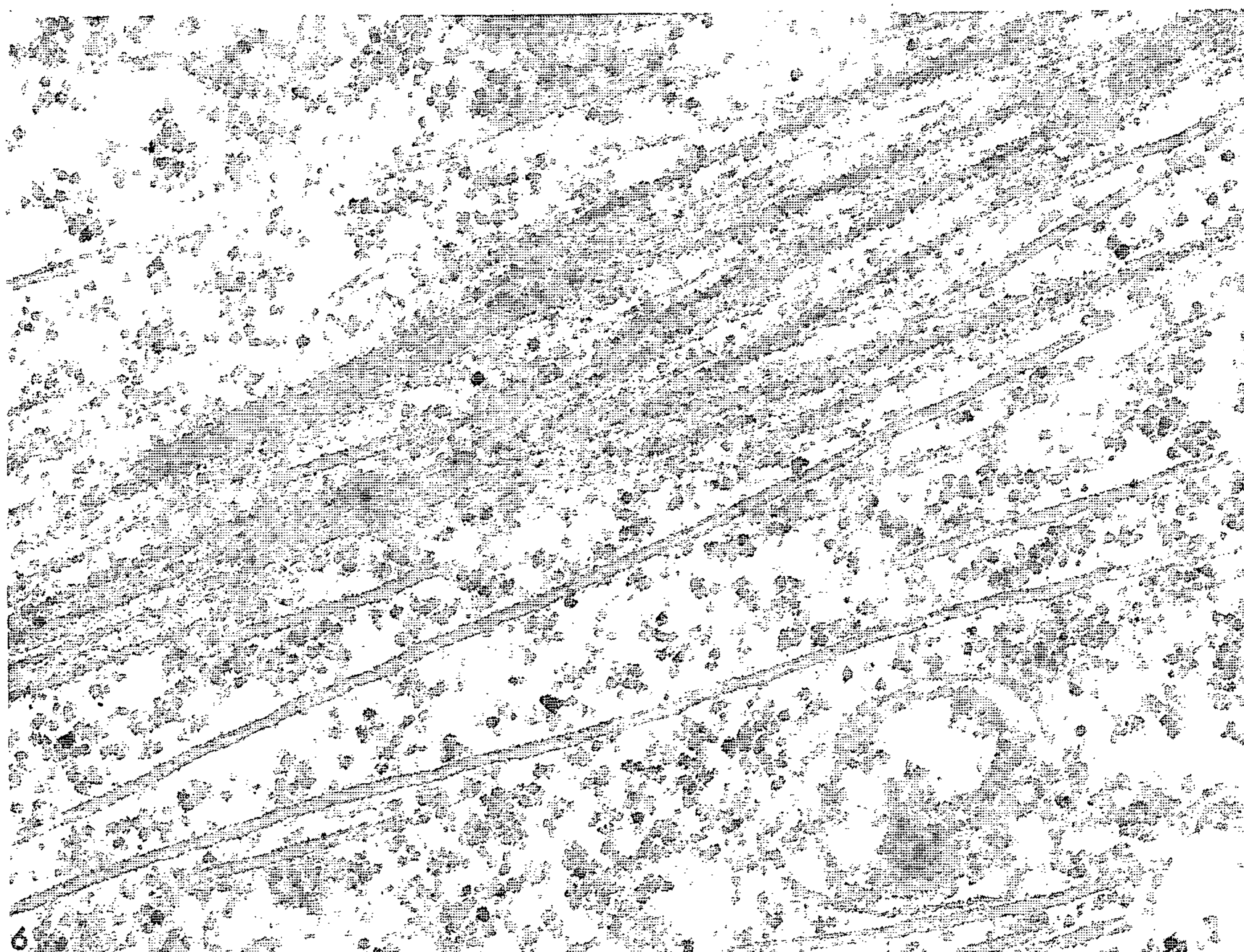


PLANCHE III.



7 b

PLANCHE IV.

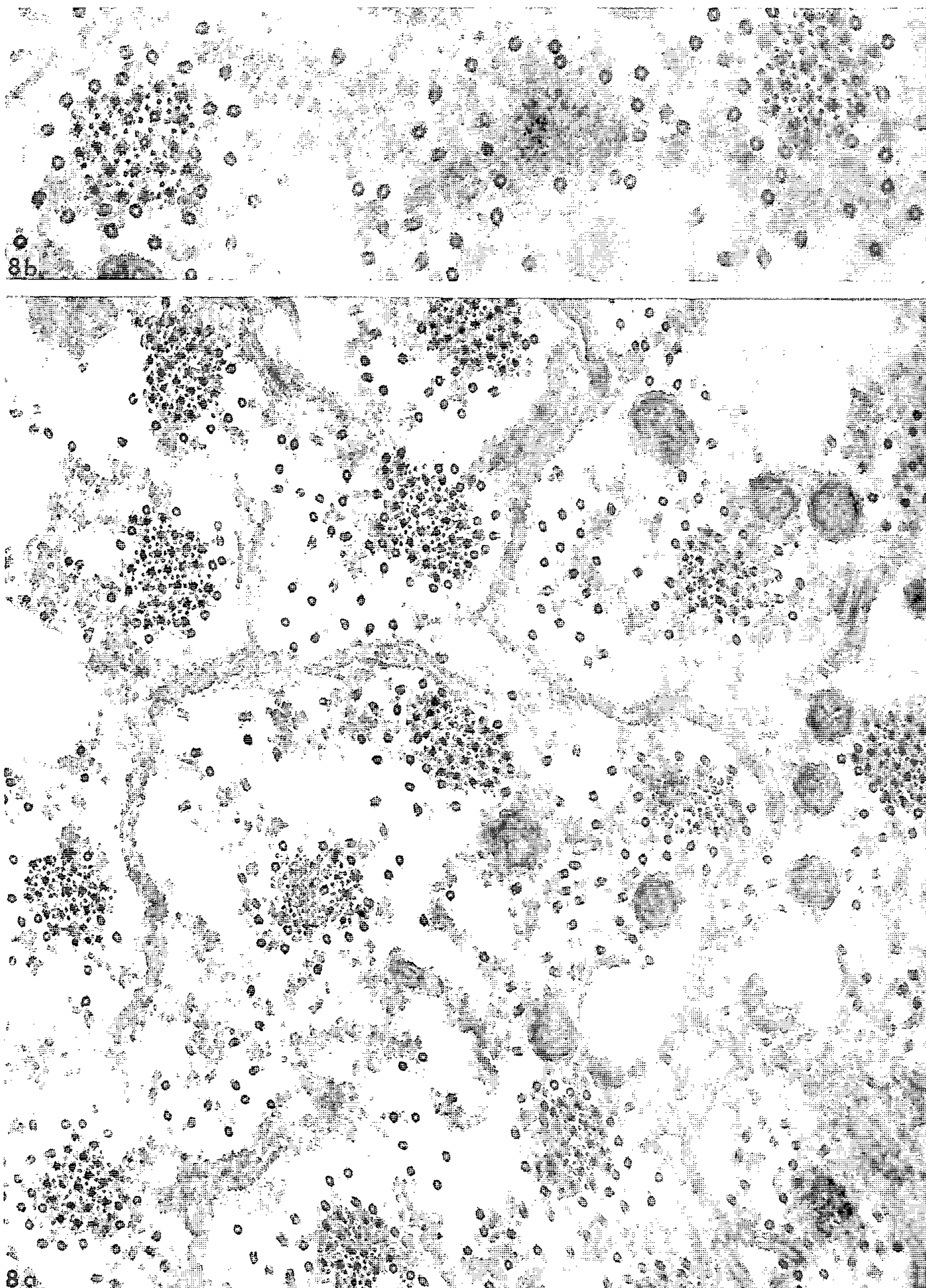


Fig. 7. — Coupes transversales (stade 64 h). *a*, au microscope ordinaire : coloration par l'hématoxyline ferrique (G × 690); *b*, au microscope électronique : les zones denses (flèche) ne renferment que des filaments secondaires (G × 65 000).

Fig. 8. — Coupes transversales : myofibrilles entourées par des protofilaments primaires. Stade 80 h (*a* : G × 65 000; *b* : G × 80 000).

de myofilaments n'est encore décelable, il existe dans toute l'étendue des coupes de la fibre musculaire des filaments tubulaires en tout point comparables à ceux qui ont été décrits au stade de 4 jours. Ces protofilaments primaires s'allongent parallèlement à l'axe de la fibre et semblent répartis sans ordre ; ils sont indépendants les uns des autres et peuvent parfois être observés sans interruption sur une longueur de plus de 4 μ. Vers les stades de 46 à 48 h, on observe, uniquement, semble-t-il, à la périphérie de la fibre musculaire, en plus des protofilaments primaires tubulaires, des faisceaux de fins filaments (*fig.* 1 et 2) que leur évolution ultérieure permet de considérer comme des protofilaments secondaires. Ces filaments, comparables par leur diamètre aux filaments secondaires définitifs, s'allongent eux aussi parallèlement à l'axe de la fibre musculaire. Les faisceaux qu'ils composent et qui constituent les premières ébauches myofibrillaires, contiennent un nombre de filaments variant, en général, entre 6 et 20. Sur une longueur qui peut atteindre jusqu'à 4 μ, les protofilaments secondaires d'un même faisceau sont serrés les uns contre les autres ; aux extrémités de chacune de ces formations compactes, les filaments fins s'écartent les uns des autres et se prolongent librement sans toutefois changer d'orientation générale.

Chez des nymphes de 51 à 53 h, les faisceaux que nous venons de décrire sont beaucoup plus nombreux, semblant parfois dériver les uns des autres par clivages longitudinaux. Leurs portions denses, correspondant aux zones de resserrement des filaments fins, ne s'étendent plus, souvent, que sur la longueur d'un micron et se répartissent alors périodiquement — environ tous les 2 μ — le long d'un même faisceau (*fig.* 4). Entre ces zones denses le faisceau s'élargit en fuseau et, à ces niveaux, on distingue, entre les filaments fins, des filaments tubulaires dont le diamètre en se réduisant légèrement est devenu analogue à celui des myofilaments primaires. Les filaments fins sont souvent rattachés aux filaments tubulaires qu'ils entourent par des ponts transversaux. Les segments séparés par les zones denses semblent déjà préfigurer les sarcomères. Ces zones denses ne sont cependant pas encore entièrement assimilables à des stries Z dont elles n'ont pas la structure, telle qu'elle est connue chez l'imago [(5), (6)]. Les filaments primaires dont les rapports avec les filaments secondaires sont déjà comparables à ceux qu'ils présentent chez l'adulte, mais encore beaucoup moins réguliers, sont interrompus au niveau des zones denses (*fig.* 6 et 7 *b*). Les filaments secondaires, au contraire, ne s'interrompent pas au niveau des zones denses ; ils ne s'interrompent pas davantage dans la partie médiane du sarcomère, d'où l'absence, à ce stade, de bande H.

Dans les heures qui suivent, les faisceaux se multiplient, probablement par clivages, et se disposent côte à côte (*fig.* 5). Ils dessinent ainsi en coupe transversale des festons irréguliers, déjà décelables au microscope ordinaire (*fig.* 7 *a*), dont la complication augmente avec le développement de la fibre musculaire. Entre les principaux groupes de faisceaux de myofilaments s'insinue un réseau irrégulier de tubules qui se forment à partir de la membrane plasmique externe. Vers la 64e heure, ce réseau, en pénétrant à l'intérieur des groupes initiaux de faisceaux, les découpe en groupes plus petits qui seront à leur tour soumis au même processus. Vers la 80e heure (*fig.* 8), l'isolement des myofibrilles semble à peu près réalisé : chacune d'elles ne comprend qu'une vingtaine environ de filaments primaires associés les uns aux autres par des ponts transversaux et dessinant en coupe transversale une trame hexagonale comparable à celle des myofibrilles de l'imago.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) O. W. TIEGS, *Phil. Trans. Royal Soc. London*, B, 238, 1955, p. 221.

(2) J. AUBER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3127.

(3) J. AUBER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4074.

(4) Par leur structure tubulaire et leurs dimensions, les protofilaments primaires ressemblent aux tonofilaments des cellules épidermiques tendineuses (*fig.* 3), ce qui pourrait suggérer un même mode de formation pour ces deux types de filaments, mais ce rapprochement, purement morphologique, pourrait être également fait avec des neurofilaments. Quant à la composition chimique des protofilaments, aussi bien secondaires que primaires, d'autres recherches établiront si l'on peut ou non les assimiler biochimiquement aux filaments primaires et secondaires de l'imago, contenant respectivement myosine et actine.

(5) J. AUBER et R. COUTEAUX, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3425.

(6) J. AUBER et R. COUTEAUX, *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 309.

(*Laboratoire de Cytologie, Faculté des Sciences, Paris*
et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie,*
C. N. R. S., Paris.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de différents œstrogènes sur les territoires müllériens de l'embryon femelle de Lézard vivipare* (Lacerta vivipara *Jacquin*). Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, présentée par M. Étienne Wolff.

Lors d'une Note précédente [1] des effets de l'injection d'œstradiol à l'embryon de Lézard vivipare nous avions signalé l'existence d'une réaction particulière au niveau des canaux de Müller. Rappelons brièvement les faits : chez trois embryons femelles traités par le benzoate d'œstradiol nous avions constaté à la dissection que les canaux de Müller présentaient plusieurs petits nodules dans leurs régions moyenne et postérieure ; l'étude histologique révélait que chaque nodule correspondait à un segment müllérien secondaire, cheminant parallèlement au canal principal, débouchant dans celui-ci et de structure tout à fait identique.

A notre connaissance de tels résultats expérimentaux n'ont pas encore été signalés. Dantschakoff qui a injecté de la folliculine à l'embryon de Lézard [2] (*Lacerta agilis* probablement, l'auteur ne donne malheureusement pas de précisions quant à l'espèce utilisée dans ses expériences) constate seulement une hypertrophie générale des oviductes chez les femelles après la naissance, et ne signale pas la présence de formations müllériennes secondaires. Aussi avions-nous émis l'hypothèse d'une action atypique due à l'absorption de doses trop élevées d'hormones. Le nombre réduit de cas observés pouvait également donner à penser qu'il s'agissait là d'une « curiosité » apparue fortuitement dans nos expériences. Il importait donc de savoir si ce phénomène de prolifération se manifestait avec de faibles doses d'hormones, s'il était constant chez l'espèce étudiée et s'il pouvait être reproduit avec d'autres œstrogènes. Ce sont les résultats de ces nouvelles expériences que nous exposerons ici.

Protocole expérimental. — Des embryons prélevés dans l'utérus maternel entre le stade 31 (avant la différenciation sexuelle) et le stade 35 (après la différenciation sexuelle) sont cultivés *in vitro* suivant une technique précédemment décrite [3]. Pour chaque portée, qui constitue une série expérimentale, des témoins sont cultivés dans les mêmes conditions que les individus traités.

Nous avons injecté au niveau de l'allantoïde ou du cœur, au moyen d'une seringue de précision (Hamilton microliter syringe) :

— de 2 à 4 μg de benzoate d'œstradiol (soit 20 à 40 U.I.B.)
[Benzogynestryl Roussel [1]] ;

— de 20 à 40 μg de valérianate d'œstradiol
[Œstradiol Retard Pharlon] [1] ;

— de 5 à 10 μg de diéthylstilbœstrol
[Stilbœstrol Borne [1]].

Nous avons fait remarquer que nous ne connaissions qu'approximativement les doses injectées dans nos précédentes expériences ([1]). Dans ces nouvelles séries expérimentales nous avons obtenu, grâce à l'utilisation d'un autre type de seringue (*voir* plus haut), une précision suffisante.

Les embryons sont disséqués dans le liquide de Ringer et fixés au mélange de Bouin à partir du stade 38.

			Nombre de femelles		
Hormone.	Série.	Stade de l'injection	traitées normales.	traitées présentant des proliférations.	témoins.
Stilbœstrol	D_{10}	31	1	3	3
	D_{46}	31	0	6	1
	D_{47}	31	1	2	2
Valérianate d'œstradiol	D_{48}	31	2	1	2
	D_{67}	32	0	2	0
Benzoate d'œstradiol	D_{76}	33	1	4	1
	D_{77}	33	3	0	0
	D_{79}	35	2	2	1
			10	20	10

Résultats. — Les effets produits sur l'embryon mâle sont aussi minimes que ceux qui ont été précédemment notés ([1]) : il ne se forme pas de canaux de Müller complets. Les segments müllériens plus ou moins développés qu'on peut observer ne présentent jamais de nodules indiquant l'existence d'une prolifération à ce niveau.

Le détail des observations concernant les femelles traitées est rapporté dans le tableau. Si chez certains individus (10 cas) les canaux de Müller paraissent normaux, tout au moins à l'observation macroscopique, chez d'autres, plus nombreux (20 cas), les canaux de Müller présentent des nodules tout à fait analogues à ceux que nous avions déjà signalés. Le phénomène a été constaté dans toutes les séries expérimentales sauf dans la série D_{77} : il s'est donc produit avec les trois œstrogènes utilisés et aux différents stades de l'intervention. A cet aspect macroscopique tout à fait particulier des canaux de Müller correspond une structure histologique analogue à celle que nous avions décrite ([4]). Nous donnerons ultérieurement des résultats plus détaillés de l'étude histologique ([5]).

Le nombre des proliférations varie suivant les cas. Elles ne se situent pas toujours à des niveaux identiques d'un individu à l'autre et présentent une répartition un peu désordonnée, mais elles sont surtout visibles macroscopiquement sur les segments moyen et postérieur (à partir du niveau des gonades) et principalement au niveau ou immédiatement en arrière des glandes génitales. Généralement les deux canaux de Müller sont affectés, rarement un seul. Les nodules sont parfois plus nombreux d'un côté que de l'autre. Ces variations ne paraissent pas être très significatives.

Si les embryons sont fixés à un stade tardif, immédiatement avant la naissance (stade 40), on constate que le diamètre des canaux de Müller des femelles traitées a considérablement augmenté. Il est plus important que chez les témoins cultivés et que chez les embryons développés *in utero*.

Discussion. — Nous pouvons maintenant affirmer que le phénomène que nous décrivons ici est assez constant chez *Lacerta vivipara* (20 cas sur 30). Remarquons d'autre part que les doses d'hormone injectées sont relativement faibles (quelques microgrammes à quelques dizaines de microgrammes) par rapport aux doses habituellement utilisées dans ce genre d'expériences. L'existence d'un tel phénomène n'a jamais été constatée, ni spontanément au cours du développement normal *in vitro*, *in utero*, ou après la naissance (pendant la période de croissance et de différenciation régionale des oviductes), ni dans d'autres cas expérimentaux (embryons mâles traités par les œstrogènes, embryons des deux sexes traités par les androgènes). Nous pensons qu'il s'agit, pour les stades de développement envisagés (stade 31 à 35), d'une réponse élective des territoires müllériens de l'embryon femelle de Lézard vivipare à un agent œstrogène (trois œstrogènes différents ont été éprouvés).

Cette réaction atypique des canaux de Müller apporte des données nouvelles sur la compétence des territoires müllériens de l'embryon femelle de Lézard vivipare à l'égard des œstrogènes.

D'après l'ensemble des connaissances acquises sur la différenciation sexuelle des Vertébrés en général, il semble peu probable que les ébauches müllériennes des mâles génétiques n'aient pas la même sensibilité à l'égard des œstrogènes que celles des femelles. Nous devons admettre pour le moment qu'une très forte inhibition, qui ne peut même pas être levée par un traitement hormonal, empêche chez le mâle la manifestation d'une compétence semblable. Mais les recherches doivent être poursuivies pour pouvoir confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Conclusion. — Un phénomène général de prolifération atypique des territoires müllériens a été mis en évidence chez l'embryon femelle de Lézard vivipare traité par un œstrogène. Il paraît être lié à la réaction d'une région müllérienne, dont l'extension varie au cours du développement.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) J. P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3261.

(2) V. DANTSCHAKOFF, *Arch. f. Entw. mech. d. Organ.*, 138, 1938, p. 465.

(3) J. P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1130.

(4) Il nous paraît intéressant de préciser l'origine de ces formations : dérivent-elles des canaux de Müller ou sont-elles des néoformations qui s'y abouchent secondairement ? Rappelons à ce propos que A. Raynaud a signalé chez l'embryon d'Orvet (*Bull. biol. Fr. et Belg.*, 96, 1962, p. 281) l'existence de proliférations et invaginations secondaires au niveau de la plaque müllérienne. Il est possible qu'il existe une relation entre les formations décrites par cet auteur (encore que celles-ci soient localisées à la région de l'ostium) et celles que nous avons obtenues expérimentalement. Nous poursuivons des recherches dans ce sens.

(5) Ces substances ont été mises à notre disposition par les établissements Roussel, Pharlon et Borne.

(*Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la production d'un champ plumaire supplémentaire chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de Mme **Madeleine Kieny** et M. **Philippe Sengel**, présentée par M. Étienne Wolff.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré qu'un fragment d'organe axial (tube neural ou myosclérotome) d'embryon de Poulet, implanté dans le territoire présomptif du ventre d'un embryon de Poulet de 2 jours, est capable de provoquer la différenciation d'un champ plumaire supplémentaire dans le tégument ventral de l'hôte.

Nous avons poursuivi nos expériences d'implantation d'organes axiaux et les avons complétées en éprouvant l'action morphogène d'autres implants vivants (fragments d'organes embryonnaires non axiaux) ou inanimés (gels d'agar, paraffine, filtre Millepore, polyéthylène, aluminium). Nous avons aussi réalisé des simulacres d'intervention en pratiquant des incisions ou des excisions dans le territoire présomptif du ventre.

Toutes les implantations ont été faites sur des embryons de Poulet de race Leghorn blanche de 2 jours d'incubation (6 à 26 somites). Les fragments implantés mesurent environ 3 × 0,3 × 0,3 mm, sauf les implants d'aluminium et de filtre Millepore, qui ont une épaisseur respectivement de 0,02 et 0,15 mm. Les hôtes ont été sacrifiés 8 à 18 jours après l'opération.

Tableau I.

Différenciation d'un champ plumaire supplémentaire après l'implantation de divers objets vivants ou inanimés.

Nature des implants.	Nombre d'embryons opérés survivants.	Nombre d'embryons portant un champ plumaire supplémentaire.	Pourcentage d'induction (%).	Nombre moyen de germes plumaires par champ supplémentaire.
Tube neural	92	45	49	41
Organes axiaux non neuraux	35	9	26	32
» axiaux	**127** (*)	**54**	**43**	**39**
» non axiaux	67	21	31	31
» non neuraux	**102**	**30**	**29**	**31**
Implants vivants	**194**	**75**	**39**	**37**
Gels d'agar	125	48	38	37
Paraffine	41	16	39	38
Filtres Millepore	60	2	3	8
Polyéthylène	16	1	6	16
Aluminium	15	1	7	8
Noir animal (simulacres)	26	0	0	0

(*) Les nombres en caractères gras donnent la somme des effectifs de deux ou plusieurs catégories d'implantation.

Le nombre croissant de nos résultats nous ayant fourni une image plus précise de la variabilité des perturbations plumaires produites par les implants, nous avons été amenés à utiliser une définition plus restreinte du champ plumaire supplémentaire : c'est un ensemble de germes plumaires situé *en dehors* des ptérylies pectorales et ventrales, celles-ci devant être sensiblement normales dans le nombre et l'arrangement de leurs germes plumaires; le champ supplémentaire peut confluer avec une ptérylie voisine ou en être entièrement séparé par une aptérie. Les germes plumaires désorientés ou transposés à la suite de perturbations ou d'inhibitions graves des ptérylies ne sont pas comptés comme des germes supplémentaires.

Résultats. — En général, les implants sont encore en place 24 h après l'opération. Mais ce n'est pas une condition nécessaire pour obtenir un champ plumaire supplémentaire : à maintes occasions, le greffon avait disparu le lendemain de l'implantation et pourtant un champ plumaire supplémentaire s'est ensuite développé. Inversement, le maintien du greffon pendant au moins 24 h n'aboutit pas obligatoirement à des perturbations du plumage : certains hôtes sont parfaitement normaux au moment de la fixation. Les résultats sont consignés dans le tableau I.

1. Implantation d'organes vivants. — Nous avons implanté des fragments de tube neural, de muscles dorsaux, de cartilage vertébral, de cartilage de membre, de foie, d'intestin, de poumon et de pancréas d'embryons de Poulet de 3, 4, 5, 6, 7, 10 ou 16 jours d'incubation. Dans l'ensemble, les pourcentages d'induction d'un champ plumaire supplémentaire sont du même ordre de grandeur pour toutes les catégories d'organes implantés. En effet les 194 embryons survivants, dont 75 sont porteurs d'un champ plumaire supplémentaire, forment une population assez homogène ($\chi^2 = 4{,}89$, soit $0{,}08 < P < 0{,}14$). Cette valeur de P proche du seuil de signification indique cependant une tendance à l'hétérogénéité. Il est facile de voir que les greffons de tube neural ont abouti à un pourcentage d'induction plus élevé (49 %) que celui qui a été obtenu en moyenne avec l'ensemble des organes non neuraux (29 %) : $\chi^2 = 4{,}72$, soit $0{,}03 < P < 0{,}05$.

2. Implantation d'objets inanimés. — *a. Gels d'agar* ([2]). — Nous avons éprouvé l'action morphogène de fragments de gel d'agar (gélose Difco à 5 % dans l'eau) contenant ou non de l'extrait de cerveau ou de muscle d'embryon de Poulet. Nous avons obtenu 33 % d'induction avec la gélose pure, 42 % avec la gélose additionnée d'extrait de cerveau ; cette différence n'est pas statistiquement significative. L'extrait de cerveau, dont l'un de nous ([3]) a montré l'activité morphogène sur la peau indifférenciée de 5 jours cultivée *in vitro*, n'est donc pas responsable de l'induction de germes plumaires supplémentaires *in vivo*.

b. Paraffine ([2]). — Les implants de paraffine se sont révélés tout aussi efficaces que les fragments d'organes vivants ou de gélose pour la production d'un champ plumaire supplémentaire.

c. Filtres Millepore (type HA ou PH), polyéthylène, aluminium. — Après l'implantation de l'un ou l'autre de ces trois solides, nous n'avons obtenu que quatre cas de germes plumaires supplémentaires sur 91 embryons récupérés. Encore ces germes plumaires sont-ils très peu nombreux et leur disposition ne rappelle-t-elle celle d'une ptérylie que dans le cas de l'implant de polyéthylène.

d. Les interventions témoins consistent à inciser le territoire présomptif du ventre comme s'il devait recevoir un implant ou à en exciser un quadrilatère d'environ 0,09 mm^2 dont l'arête antérieure coïncide avec l'emplacement habituel de la fente d'insertion et à marquer les bords de la plaie au noir animal. Tous les 26 embryons ainsi opérés se sont développés normalement sans présenter la moindre perturbation de leur plumage.

CONCLUSIONS. — Nos expériences montrent que des implants inanimés sont capables, tout comme les greffons vivants, de provoquer la différenciation d'un champ plumaire supplémentaire dans le tégument ventral de l'embryon de Poulet. Par conséquent, les implants n'agissent ni par un apport cellulaire, ni vraisemblablement par la transmission d'un agent morphogène. Les résultats positifs obtenus avec la paraffine suggèrent plutôt que les implants agissent soit par leurs propriétés physicochimiques de surface, soit par une perturbation mécanique des mouvements morphogénétiques. Il reste à souligner cependant que le tube neural exerce une action plus puissante que celle de tous les autres implants.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) P. SENGEL et M. KIENY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 774.

(2) Nous avons inclus du noir animal dans les fragments de gélose et de paraffine afin de les rendre mieux visibles.

(3) P. SENGEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 924 et *Arch. Anat. Histol. Embryol. norm. exp.*, 44, 1961, p. 215-239.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Étude expérimentale de la sortie d'une enceinte chez* Tribolium confusum *(Insecte Coléoptère)*. Note (*) de MM. **Jean-Marie Legay** et **Jean-Luc Chasse**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La dispersion et les déplacements des êtres vivants posent des problèmes multiples dont l'intérêt est à la fois biologique, économique et social. Ils entraînent donc actuellement de nombreuses recherches tant chez les animaux que chez l'Homme. Une bonne part des échecs ou des difficultés rencontrés dans ce domaine, sur le terrain ou au laboratoire, est due à l'imperfection des mesures de déplacements ou à la trop grande simplicité des modèles mathématiques utilisés.

Nous avons donc cherché à reprendre la question avec un matériel favorable, *Tribolium confusum*, et à partir d'un schéma simple mais susceptible de complications progressives. Nous avons étudié la sortie d'un groupe de *Tribolium* à partir d'une enceinte circulaire, munie d'une porte. L'aire de l'enceinte est 93 cm^2 (diamètre : 10,9 cm) et la largeur de la porte 4 cm. L'enceinte est constituée par un cylindre en polystyrène (hauteur, 2 cm; épaisseur, 2 mm) — aux parois lisses afin que les *Tribolium* ne puissent y grimper — posé sur une feuille de papier. Les expériences ont lieu à la chambre noire sous une lumière rouge diffuse (lampe 40 W, écran Kodak n° 2, distance 1 m) pour éviter les phénomènes de phototropisme très marqués chez *Tribolium confusum*. Les conditions climatiques ont été les suivantes : température : 23,0 à 24,3°C; humidité relative : 74 à 83 %.

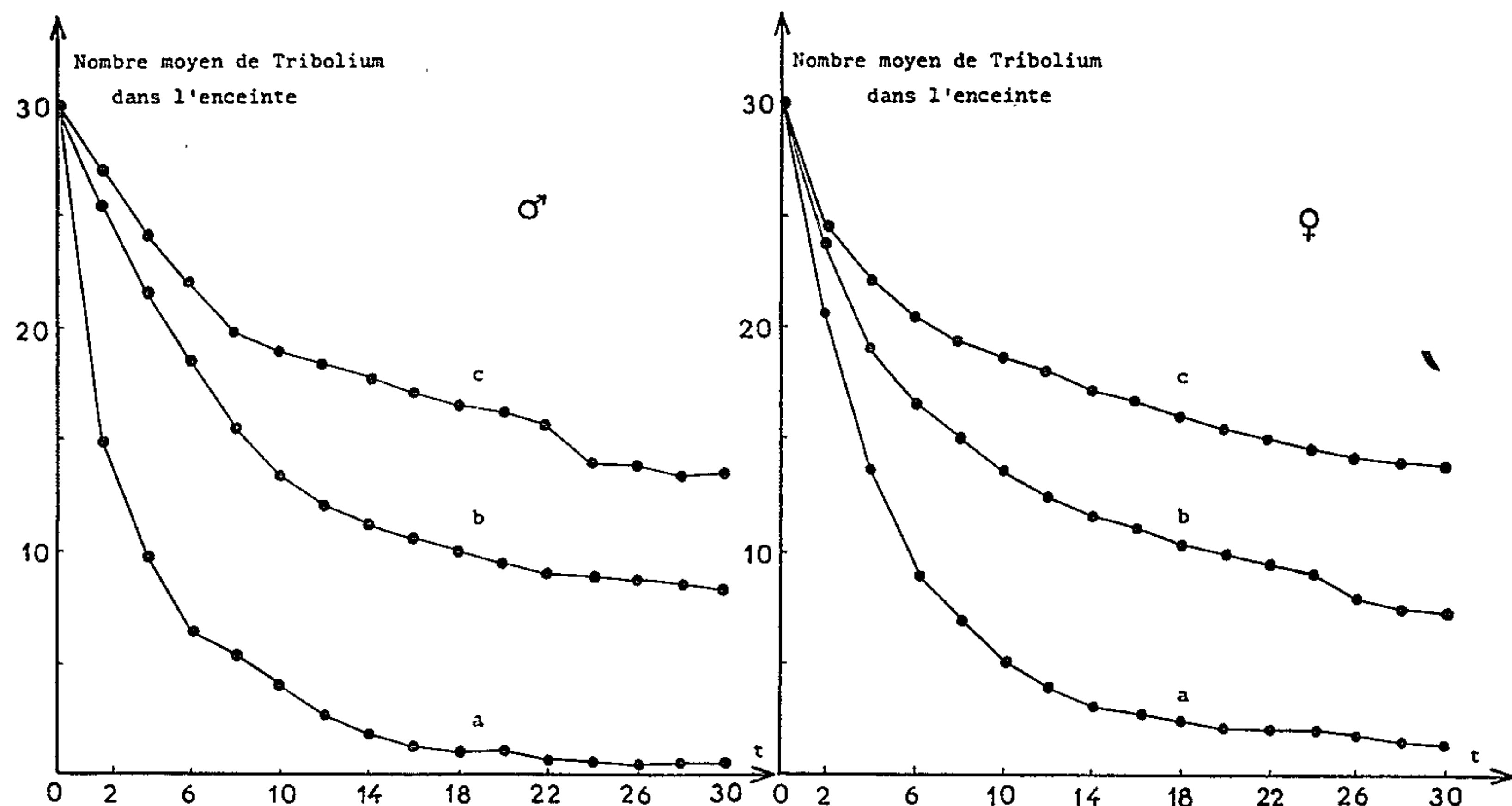
Les expériences portent, en général, sur 30 *Tribolium*. Naylor [1] ayant mis l'accent sur certaines différences dans les modalités de dispersion entre les deux sexes, nous les avons séparés pour effectuer notre étude.

Des recherches préliminaires ont permis non seulement d'aboutir au schéma que nous venons de décrire mais aussi de définir le processus expérimental suivant. L'enceinte est fermée par une porte amovible et les *Tribolium* — après un repos de 24 h — sont introduits dans l'enceinte où ils demeurent 2 mn avant l'ouverture de la porte qui est comptée comme temps zéro. On note alors le moment où chaque insecte sort de l'enceinte et l'on recueille les insectes sortis. On ne considère un insecte comme « sorti » que si le franchissement de la porte est net. Les insectes séjournant un temps plus ou moins long au niveau de la porte sont considérés comme appartenant toujours à l'enceinte. Le comptage se poursuit durant 30 mn. *Immédiatement* après cette expérience (exp. *a*) les mêmes insectes sont introduits dans l'enceinte et le même phénomène est mesuré (exp. *b*); un troisième essai (exp. *c*) est réalisé dans les mêmes conditions.

Entre chaque expérience, la feuille de papier qui sert de support à la marche des insectes est changée, afin d'éviter un marquage chimique.

On sait en effet que *Tribolium confusum* émet des méthyl et éthylbenzoquinones auxquelles il est sensible [Roth (²)].

Les résultats obtenus à partir de huit séries d'expériences chez les mâles et six chez les femelles sont représentés par les courbes du nombre moyen d'Insectes restant dans l'enceinte, en fonction du temps (*fig.* 1). Les résultats nous montrent que les courbes de sortie ont une allure exponentielle et qu'elles sont semblables pour les deux sexes. Les *Tribolium* ayant effectué un premier essai ont une vitesse de sortie plus faible lors d'une seconde introduction dans l'enceinte, et encore plus faible lors d'une troisième répétition.



Variations du nombre moyen d'Insectes restant dans l'enceinte en fonction du temps, selon le sexe et selon trois essais successifs (*a* : 1er essai, *b* : 2e essai, *c* : 3e essai).

Ce phénomène, associé à des expériences complémentaires portant sur un petit nombre ou au contraire sur un grand nombre de *Tribolium* placés dans l'enceinte, conduit à penser que la sortie est liée à deux facteurs : le comportement d'exploration et la pression de population.

L'exploration est facile à mettre en évidence : si l'on place un *Tribolium* seul dans l'enceinte, il est actif, parcourt un certain chemin, et après un temps plus ou moins long, franchit la porte. D'autre part, la réduction de la vitesse de sortie au cours des essais successifs peut s'interpréter comme le résultat d'une diminution de l'activité exploratrice.

La pression de population est clairement révélée par des expériences utilisant un grand nombre de *Tribolium* et au cours desquelles on observe — du moins dans les premières minutes — une véritable « fuite » hors de l'enceinte.

Soulignons que notre dispositif simplifie le problème de la dispersion et en permet une analyse expérimentale; d'une part, les déplacements s'effectuent dans le plan; d'autre part, l'espace proposé n'est pas homogène

(il n'y a qu'une porte), enfin les sorties ne dépendent pas des caractéristiques d'un trajet ultérieur. Nous avons tenté d'étudier, dans une première phase, les réactions d'échappement à partir d'un lieu donné. Les modèles mathématiques rendant compte des phénomènes d'émigration en fonction de la distance parcourue sont de la forme exponentielle : $y = a\,e^{-bf(x)}$ [Goux ([3])]. La transposition à un phénomène exprimé en fonction du temps ne nous paraît pas possible sans modifications. De tels modèles, non fondés sur des hypothèses biologiques, rendraient imparfaitement compte de la réalité. Un modèle établi sur les hypothèses biologiquement vraisemblables de comportement explorateur et de pression de population a été construit et fera l'objet d'une prochaine étude.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) *Ecology*, 40, 1959, p. 453-465.

([2]) *Ann. Entomol. Soc. Am.*, 36, 1943, p. 397-424.

([3]) Communication au *Colloque de Monaco* (mai 1962) sur *La mesure des déplacements humains*.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Action du diméthylparaaminoazobenzène sur la mitose des Amphibiens Urodèles.* Note (*) de MM. **Paul Sentein** et **Louis Porra**, présentée par M. Robert Courrier.

Ce corps cancérigène provoque dans les divisions de segmentation des anomalies du fuseau mitotique sans inactivation de la polarité, et avec ruptures chromosomiques, une gélatinisation des chromosomes dans les mitoses épithéliales des larves.

La liaison entre le pouvoir cancérigène et l'induction d'anomalies mitotiques n'est pas clairement établie pour des colorants tels que le *diméthylparaaminoazobenzène* (jaune de beurre). Cependant Miller et Miller (1) admettent que ce pouvoir cancérigène est lié au fait que certaines cellules seulement sont sensibles à l'action de ce produit et cela en raison de leur richesse en lipides. Or cela peut être le cas des cellules embryonnaires ou qui leur ressemblent.

Nous avons voulu comparer cette action à celle de substances antimitotiques connues, en utilisant comme test les mitoses de l'œuf d'Urodèle en segmentation (2) et celles des cellules épithéliales de l'épiderme des larves dans les mêmes espèces.

Le produit (0,1 g) a été dissous dans 2 ml de triéthylène-glycol pour 500 ml d'eau, et ainsi a été préparée une solution à 1/5 000, les témoins ont été placés dans la même solution de triéthylène-glycol.

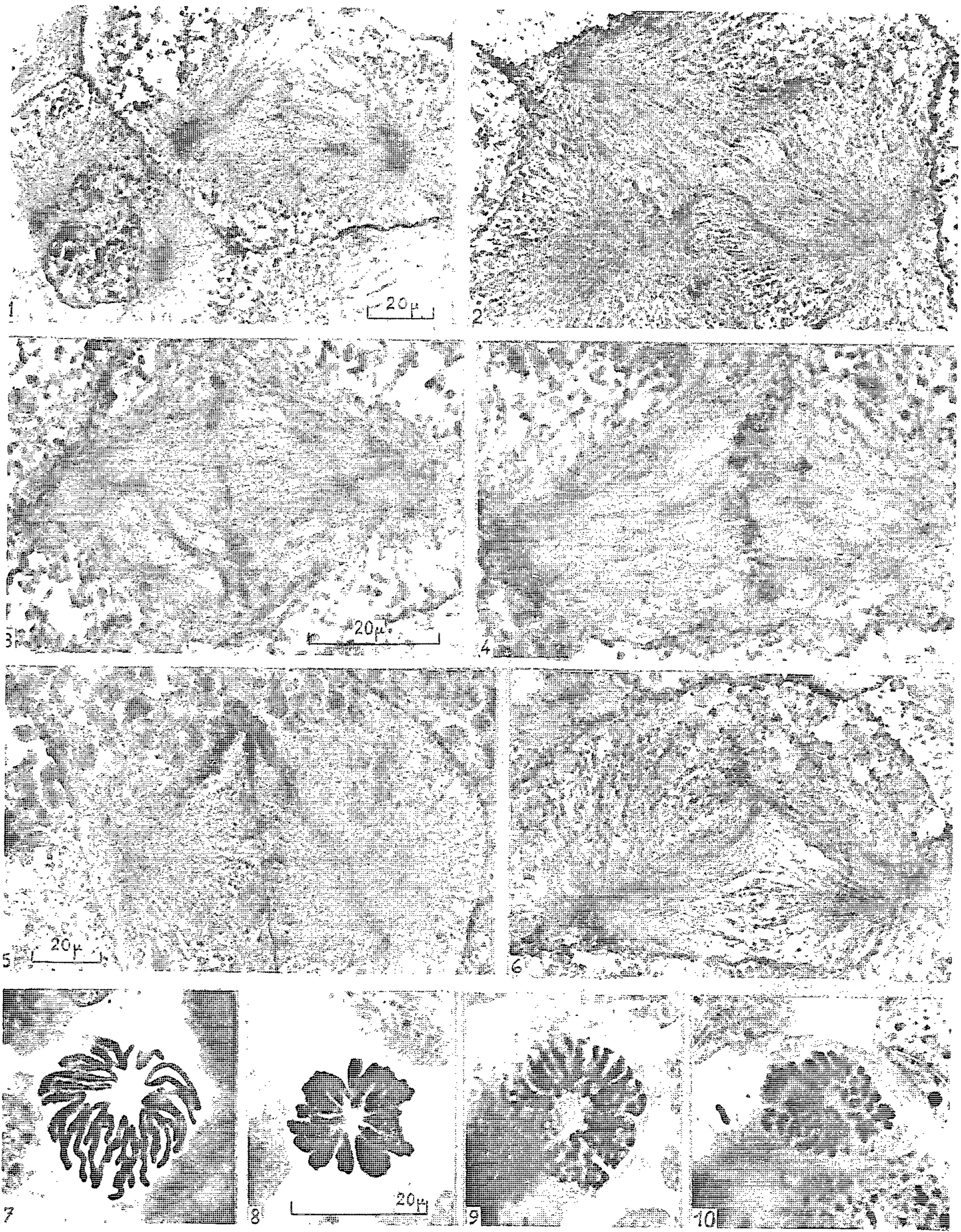
Les œufs de *Triturus helveticus* Raz., traités par la solution du colorant, fixés et colorés suivant les techniques de l'un de nous (3), ont été examinés après 24 h. A ce moment leurs mitoses présentaient les anomalies suivantes :

1° *lésions de l'appareil achromatique sans inactivation du centre cellulaire*, c'est-à-dire fibres du fuseau et de l'aster dissociées, agglutinées et surtout tordues, élargissement de l'équateur du fuseau surtout sensible à la métaphase, mais également à l'anaphase, parfois torsion complète et plicature de l'axe fusorial avec en général conservation de la bipolarité, mais parfois fuseaux pluripolaires ou encore fuseaux tronqués à l'équateur et unipolaires, cinèses achromosomiques, enfin tendance au dédoublement longitudinal des pôles;

2° anomalies des noyaux résultant de cette faiblesse de l'appareil achromatique : noyaux doubles (tétraploïdes) ou en anneaux, parfois micronoyaux;

3° anomalies de la cytodiérèse, sillons irréguliers ou incomplets, déplacement des axes mitotiques par rapport à l'axe des blastomères;

4° chromosomes souvent, mais non toujours, rompus et même granuleux, parfois transformation télophasique des chromosomes en caryomères qui se forment à l'équateur du fuseau, comme dans l'action de


1
20 µ
2
3
20 µ
4
5
20 µ
6
7
8
20 µ
9
10

la quinoline [4], retards et ponts télophasiques, tendance à l'agglutination des chromosomes. Il est toujours difficile de dire si les lésions chromosomiques sont dues à une action directe radiomimétique ou simplement au ralentissement de l'évolution mitotique et aux anomalies du fuseau.

A mesure que la segmentation avance, ces anomalies deviennent moins nettes, révélant ainsi une certaine *réversibilité*, en ce qui concerne tout au moins les lésions du fuseau. Mais la diminution progressive du volume de l'appareil achromatique peut expliquer en partie cette apparente diminution des lésions.

Les œufs de *Pleurodeles waltlii* Michah. sont en général plus sensibles à toutes les actions antimitotiques : c'est pourquoi nous les avons traités par une solution à 1/10 000 pendant 15 h seulement. L'action est aussi nette que chez *Triturus*, mais moins brutale : la torsion des fibres du fuseau est évidente à la métaphase (*fig.* 1, 3, 4 et 6) et à l'anaphase (*fig.* 2), une véritable plicature s'observe à la télophase (*fig.* 5). Les fibres du fuseau sont en même temps dissociées et tordues, l'équateur étalé montre des amas latéraux de pigment et de granules divers, manifestant une prédominance de courants transversaux (*fig.* 2 et 6), les pôles tendent à se dédoubler (*fig.* 3 et 6), les chromosomes, à s'agglutiner et à se fragmenter (*fig.* 3, 4, 5 et 6). L'angulation du fuseau est accentuée à la fin de la mitose par le fait que celui-ci est déplacé à l'équateur par la formation incomplète du sillon (*fig.* 5).

Les larves de *Triturus helveticus* Raz., au stade 40 de Gallien et Bidaud [5], ont été traitées par une solution à 1/5 000 pendant 7 h. Les métaphases chez les animaux traités (*fig.* 8) diffèrent de celles des témoins (*fig.* 7) par l'épaississement des chromosomes, correspondant à une sorte de gélatinisation, qui rappelle l' « effet physiologique » des rayons X et s'accompagne d'un certain degré de « stickiness ». Ces chromosomes évoluent cependant vers la télophase, tout en restant rassemblés en groupe monocentrique (*fig.* 9). Parfois des fragments chromosomiques sont aberrants à l'anaphase (*fig.* 10). Ces phénomènes sont tout à fait semblables à ceux que l'un de nous a observé après action du *paraamino-salicylate de sodium* [6] ou d'un dérivé de la colchicine synthétisé par J.-P. Fourneau [7] l'*amino*-2 *colchimidazole*.

L'utilisation de deux espèces d'inégale sensibilité et de deux types cellulaires très différents nous permet donc d'analyser de façon précise le mode d'action du *diméthylparaaminoazobenzène* sur la mitose : dans les divisions de l'œuf, les anomalies du fuseau sont au premier plan, dans celles de l'épithélium larvaire c'est au contraire la gélatinisation des chromosomes. Mais en aucun cas il n'y a similitude avec l'action de la colchicine (blocage total prémétaphasique et accumulation des cinèses bloquées à cause de l'intégrité des mécanismes préprophasique et prophasique).

Il est évident que ces effets sont liés à la fixation directe du toxique sur les lipides cellulaires, puisque les œufs, embryons et larves ainsi traités,

donnent après fixation une coloration rouge macroscopiquement très nette avec le réactif de Mayer [Nagatani (8)].

Ce colorant cancérigène a donc une action incontestable sur la mitose des Urodèles, mais cette action est nuancée. Ces nuances seraient certainement impossibles ou très difficiles à reconnaître si l'on utilisait comme test des cellules de Mammifères.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) J. A. MILLER et E. C. MILLER, *Adv. in Cancer Res.*, 1, 1953, p. 339.
(2) P. SENTEIN, *Pathol. Biol.*, 9, 1961, p. 445.
(3) P. SENTEIN, *Chromosoma.*, 13, 1962, p. 67.
(4) P. SENTEIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4759.
(5) L. GALLIEN et O. BIDAUD, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 22.
(6) P. SENTEIN, *Arch. Anat. micr.*, 46, 1959, p. 211.
(7) J. P. FOURNEAU et I. GRUNDLAND, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 1571.
(8) Y. NAGATANI, *Intern. Rev. Cytol.*, 10, 1960, p. 243.

(Laboratoire de Biologie, Faculté de Médecine, Montpellier.)

BIOLOGIE. — *Étude et interprétation des effets à long terme, des implantations abdominales de corps allates, sur la réactivité phototropique de* Locusta migratoria migratorioïdes *(R. et F.), phase grégaire (Insecte Orthoptéroïde).* Note (*) de M. **Pierre Cassier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'action excitatrice des corps allates implantés, sur le phototropisme du Criquet migrateur, est fugace. Ainsi 23 jours après leur opération, les Criquets sont moins réactifs à l'égard de la lumière que les individus normaux (période de latence plus élevée). Cette diminution de la photosensibilité peut être attribuée : 1° à l'inactivité des implants sans connexion avec les centres neurosécréteurs et les *Corpora cardiaca*; 2° à l'involution des propres corps allates des opérés à la suite d'une régulation (« feed-back ») provoquée par le taux hormonal momentanément élevé.

Afin d'expliciter les variations du phototropisme apparaissant, en conditions physiques constantes, lors de la maturation sexuelle des adultes et parallèlement au cycle de ponte des femelles de *Locusta*, nous avons été conduit à étudier l'action des corps allates sur le comportement. C'est ainsi que nous avons montré dans une Note précédente [1] que les implantations abdominales de deux paires de corps allates, à des adultes mâles, mûrs, de *Locusta migratoria*, ont 5 jours après l'opération une double action : 1° elles accroissent la réactivité phototropique (diminution de la période de latence et de l'angle de polarisation); 2° elles augmentent l'état tonique (vitesse réelle de progression croissante). Elles sont, par contre, sans effet sur la précision de l'orientation phototropique de ces insectes : rapport de rectitude constant.

Nous avons par la suite soumis régulièrement ces animaux au test phototropique et constaté une diminution progressive de leur photosensibilité. Les résultats que nous donnons ici sont ceux obtenus 23 jours après l'implantation des corps allates.

Les techniques expérimentales et le mode opératoire utilisés ont été décrits dans la Note précédente [1]. Ces expériences portent sur trois lots de 20 Criquets mâles [*Locusta migratoria migratorioïdes* (R. et F.)] de phase grégaire, mûrs, âgés de 35 jours lors de l'implantation.

Premier lot : Animaux témoins.

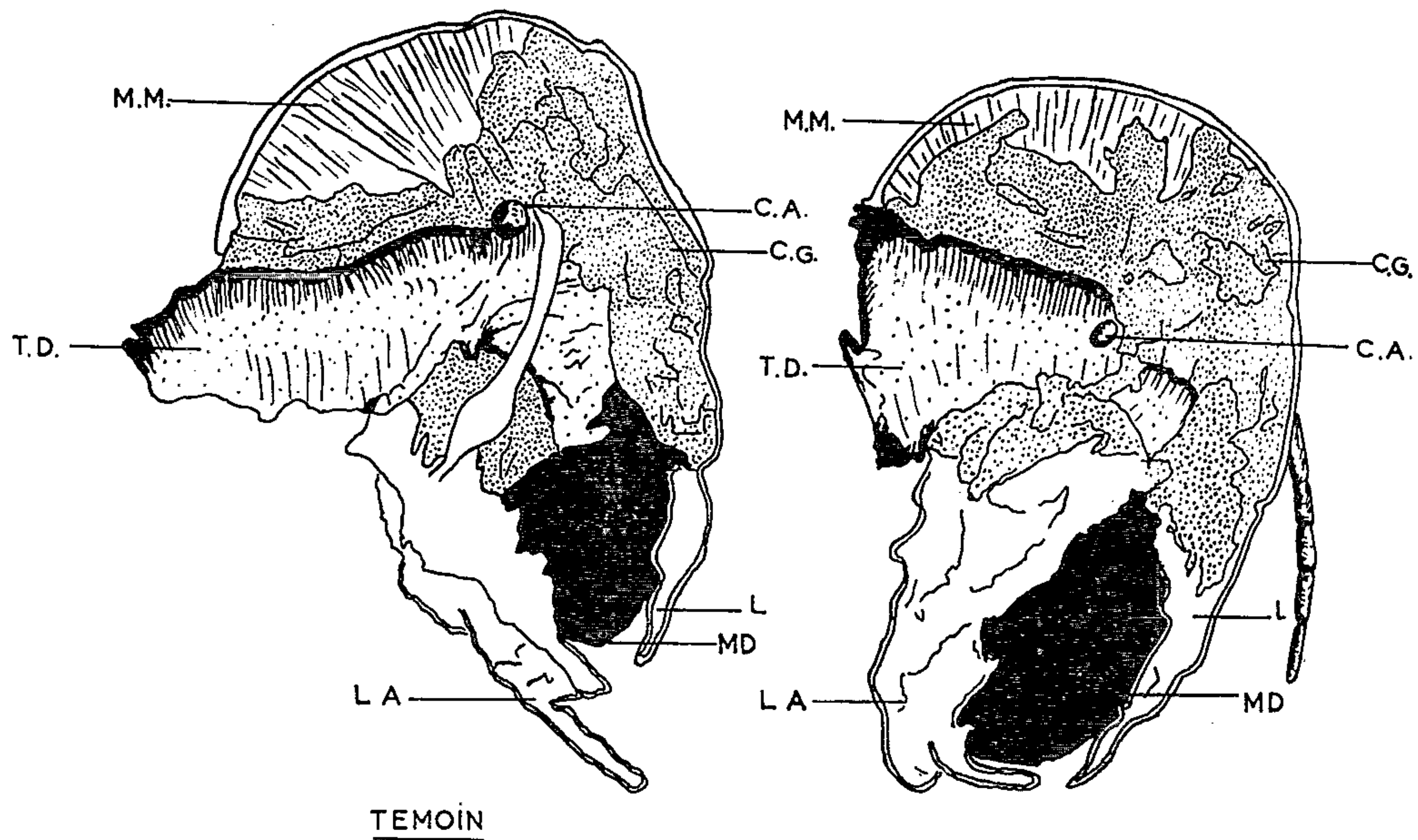
Deuxième lot : Animaux de « contrôle » ayant reçu 23 jours auparavant une injection abdominale de 0,01 ml de sérum de Beadle et Ephrussi stérilisé par ébullition.

Troisième lot : Criquets « opérés » ayant subi, 23 jours auparavant, l'implantation abdominale de deux paires de corps allates repris dans 0,01 ml du liquide physiologique précédent.

RÉSULTATS. — Les caractéristiques du phototropisme ont été définis par ailleurs ([2]).

Lots.	Caractéristiques du phototropisme. Période de latence (s).	Angle de polarisation (deg).	Rapport de rectitude.	Vitesse réelle (cm/s).
Témoins	103,75	36°5	1,656	2,500
« Contrôle »	103,70	35°75	1,054	2,530
« Opérés »	160,40	35°00	1,054	2,575

— L'injection du sérum physiologique seul est toujours sans effet sur le comportement phototropique des Criquets. Ainsi la réactivité des animaux de « contrôle » est, compte tenu des différences liées aux variations individuelles, identique à celle des témoins.



Représentation à la même échelle de têtes ouvertes sagittalement de :
à gauche : Criquet normal, témoin;
à droite : Criquet ayant reçu deux paires de corps allates 23 jours auparavant.
(C. A., corps allates; C. G., corps gras; L., labre; LA, labium; MD, mandibule; M. M., muscles masticateurs; T. D., tube digestif.)

— Vingt-trois jours après l'implantation des corps allates, la réactivité phototropique des opérés est plus faible que celle des témoins (période de latence plus élevée). Le rapport de rectitude est toujours inchangé; quant à l'angle de polarisation, sa valeur est voisine de celle mesurée sur les pistes des Criquets normaux.

— L'effet des corps allates implantés est donc inversé par rapport à ce que nous avions observé 5 jours après l'opération.

Interprétation. — Compte tenu de ce que nous savons de l'effet excitateur normal du principe actif libéré par les corps allates (hormone juvénile) il faut admettre que la réactivité phototropique amoindrie constatée 23 jours après l'opération est liée à un niveau hormonal très bas.

Deux hypothèses permettent d'expliquer ce fait :

1° Les corps allates implantés sans connexion avec les centres neuro-sécréteurs et les *corpora cardiaca* sont inactifs. Ils n'interviennent que momentanément en libérant l'hormone juvénile qu'ils contiennent.

2° Les corps allates implantés provoquant une élévation du taux hormonal dans l'hémolymphe des Criquets induisent en retour (« feed-back ») une mise au repos des corps allates des opérés. Cette dernière hypothèse est facile à vérifier car l'involution de ces glandes se traduit morphologiquement par une diminution de volume (visible sur la planche ci-dessous) et par un changement de forme (de sphériques elles deviennent lenticulaires). Histologiquement, nous observons une augmentation de la densité nucléaire.

Cette régulation dont le mécanisme exact ne nous est pas connu n'a, à ma connaissance, jamais été signalée chez *Locusta* mais existe chez *Dixippus* (3) et *Pyrrhocoris* (4).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) P. Cassier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4048.

(2) P. Cassier, *Insectes Sociaux*, 9, n° 3, 1962, p. 213-230.

(3) O. Pflugfelder, *Z. Wiss. Zool.*, 149, 1937, p. 477-512.

(4) V. J. A. Novak et E. Rohdendorf, *Acta Symp. Evolut. Insect.*, Praha, 1959, p. 157.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOGÉOGRAPHIE. — *Premières recherches ornithologiques sur la côte sénégalaise (de la rivière Casamance à la presqu'île du Cap-Vert).* Note (*) de M. **René de Naurois**, présentée par M. Heim de Balsac.

Après les prospections de l'îlot Bijalo par Watson et des îles de la Madeleine par Heim de Balsac, il fallait procéder à un examen systématique de cette côte de 250 km. Ce travail effectué de 1961 à 1963 a permis de constater une pénétration imprévue d'Oiseaux paléarctiques dans le domaine éthiopien en même temps qu'il montrait une variation inattendue des périodes d'activité sexuelle.

1. Du Sud au Nord, la côte peut être divisée en cinq sections :

1° De l'estuaire de la *Casamance*, L 12°33' à 13°05' : côte basse avec mangrove profonde. La forte houle du Nord-Ouest provoque la formation de crochons et de flèches de sable plus ou moins mouvantes qui peuvent se trouver séparées du continent et offrir aux oiseaux de mer la sécurité que requiert leur nidification. C'est ainsi que la *Presqu'île aux Oiseaux* actuellement transformée en îlot (L. 12°46'), porte une colonie mixte de *Sterna maxima albidiaorsalis* (Sterne royale) (500 couples au moins) et *Hydroprogne caspia* (Sterne caspienne) : ponte fin mai début juin. La mangrove abrite des Hérons et Aigrettes qui, à l'inverse de leurs congénères du delta du Sénégal, nichent en petits groupes disséminés : une seule grânde colonie a été notée dans *l'Ile aux Oiseaux*, sur la Casamance, 6 km en aval de Ziguinchor.

2° De la L. 13°05' à l'estuaire de la Gambie, L. 13°30 : côte en falaise avec boisements de Rôniers (*Borassus*) s'étendant jusqu'au rivage, sans peuplement avien particulier. Mais sur l'îlot *Bijolo*, L. 13°23' (3 km au large), Walton trouva en 1947, à côté de *Larus cirrocephalus* (Mouette à tête grise) et *Hydr. caspia*, deux nids de *St. maxima*, les premiers à être découverts sur la côte d'Afrique (résultat publié en 1963 seulement). *Pandion haliaëtus* (Balbuzard) est commun sur cette côte, mais ne semble pas y nicher.

3° De l'estuaire de la *Gambie* à celui du Saloum, L. 13°50 : côte basse à mangrove profonde; dans l'angle mort formé par les axes des estuaires, plusieurs îles, L. 13°40, plus ou moins recouvertes de végétation. A la fin mai 1963, sur l'île principale (15 ha), recouverte d'un épais tapis d'*Ipomea*, *Sporobolus*, *Sesuvium*, etc. une cinquantaine de couples de *Larus cirrocephalus* étaient en pleine incubation. Quelques autres pondaient sur un îlot de sable. Sur une autre île (3 ha) étaient installés en colonie mixte : *Hydropogne caspia*, en début de ponte; *Sterna hirundo* (St. Pierregarin) avec une dizaine de nids contenant des œufs; *Larus genei* (Goéland railleur), au nombre d'une centaine de couples creusant leurs nids et commençant à pondre. Quelques *Ardeidés* sont nicheurs d'été dans les *Avicennia*.

4° De l'estuaire du Saloum au cap Manuel, L. 14°40' : côte alternativement basse et en falaise, sans îlots et pauvrement peuplée en oiseaux. *Leptopilos crumeniniferus* (Marabout), à notre connaissance, ne se reproduit pas (au voisinage du littoral tout au moins) plus au Nord que 13°40'. C'est dans la mangrove du *Sine*, par 14°10, qu'*Ardea goliath* (Héron G.) trouve aussi sa limite. *Torgos tracheliotes* (Vautour oricou), à la même latitude, atteint semble-t-il sa limite méridionale. *Pelecanus rufescens* (Pélican gris), bien représenté sur le rivage et les marigots (Baling, Somone, etc.), a été découvert nicheur de septembre à décembre, en colonie compacte (1000 couples au moins), sur un groupe de Baobabs (*Adansonia*) par 14°22'; l'espèce, toujours en région côtière, ne semble pas se reproduire plus au Nord. A notre étonnement, nous n'avons trouvé aucun nicheur — rapace ou autre — dans les hautes falaises de Popenguine, L 14°.

5° Côte rocheuse de la presqu'île du Cap-Vert et *îles de la Madeleine : Milvus migrans parasitus* (Milan noir) et *Necrosyrtes monachus* (Vautour charognard) ont proliféré à Dakar à tel point que les emplacements de nidification paraissent déjà leur faire défaut. Le Milan s'installe parfois sur les parois face à la mer. Sur les Madeleines (3 km au large), Heim de Balsac, en 1947, avait noté la reproduction de *Milv. mig.* et *Phaeton ethereus* (une vingtaine de nids) ainsi que la présence de *Corvus albus* (Corbeau pie), *Pandion Haliaëtus* et *Sula leucogaster* (Fou à ventre blanc; une trentaine d'immatures). Nous avons retrouvé ces espèces : le Corbeau pie semble nicheur; le gros des Phaëtons s'est transporté de l'île principale, où demeurent trois ou quatre couples, sur les îlots presque inaccessibles qui abritent au moins vingt couples. *Falco peregrinus* (Faucon pèlerin), identifié par Heim de Balsac sur l'île de Gorée, a été revu par nous sur la Madeleine où nous croyons avoir découvert son aire.

2. La présence sur la côte sénégalaise de *Lar. cirrocephalus*, *Hydrop. caspia*, *St. maxima*, après leur découverte au Banc d'Arguin (Mauritanie) en 1958, appelle les commentaires suivants :

En 1962 dans l'Aftout es Sahel (Sud-Mauritanien) nous avions trouvé une colonie de St. Caspienne (16°40'), et en 1961, en Guinée Portugaise, deux colonies : l'une de St-Caspienne, l'autre de Mouette à tête grise (10°56' et 11°16'). Les peuplements sénégalais, pour ces deux espèces, ne font donc que s'intercaler aux seuls points où des îles leur procurent la sécurité nécessaire. Les répartitions et époques de reproduction, toutefois, appellent plusieurs observations : 1° *Lar. cirrocephalus* pond en mai au Saloum, mais en juillet-août (en pleine saison des pluies) dans les Bijagos. Il y a là un décalage du cycle qui demandera un supplément d'enquête; 2° *Hydr. caspia* pond régulièrement dès mars au Banc d'Arguin, en novembre dans l'Aftout, fin mai-début juillet au Saloum (année 1963), en novembre encore aux Bijagos. Comment expliquer cette alternance le

long du méridien de cycles printaniers et automnaux ? Existerait-il des populations à cycles décalés de 3 à 6 mois, constituant peut-être des sous-espèces physiologiques ? Ou bien — moins probablement — l'intervalle entre deux pontes pourrait-il être inférieur à un an pour certains groupes ? Ou encore — et plus simplement — le Saloum accueillerait-il en mai des oiseaux dont la reproduction aurait été interrompue 6 mois plus tôt dans l'Aftout ou les Bijagos ? 3° *St. maxima* est, comme nicheuse, absente des Bijagos; et aucune colonie n'a été signalée plus au Sud. Son aire de reproduction africaine se réduit donc à l'îlot Casamançais et à l'archipel du Banc d'Arguin, séparés par 7° du méridien (moins de 800 km). L'extension sur la côte d'Amérique est plus large : des îles Vénézuéliennes par 12° à la côte de Virginie par 33°. Mais l'ensemble constitue une ceinture relativement étroite, comme si l'espèce était assujettie à des conditions écologiques strictes où la température aurait un rôle. Le courant chaud du Gulf Stream et le courant froid des Canaries tendent en effet à égaliser les températures de l'air des deux côtés, en dépit de l'inégalité des latitudes (32° en Virginie et 20° au Banc d'Arguin); 4° La reproduction de *St. hirundo* et de *L. genei* sur les îles du Saloum sont remarquables : C'est de 700 km vers le Sud qu'il faut repousser l'aire de répartition (limite antérieure 19°35′ au Banc d'Arguin). Le fait cesse d'être surprenant pour *Sterna* si l'on remarque qu'une nidification a lieu par 12° de latitude sur les îles vénézuéliennes; et cela dans des conditions de lieu, d'époque et de climat qui soulignent le parallélisme des phénomènes sur les deux rives de l'Atlantique.

Le gros des populations de *L. Genei*, a son centre en mer Noire. L'aire se prolonge dans le golfe Persique, exclut la mer Rouge et l'Oman, mais atteint la côte du Mekran (Sind, L. 21°). Quelque 2 000 oiseaux au Banc d'Arguin par 20° et une colonie d'importance non négligeable au Saloum par 13°40′ font penser à une ancienne extension à partir des « bases » mésogéennes : soit de lagune en lagune le long des côtes méditerranéennes et tingitanes, soit à travers les lacs sahariens aux époques « humides » du quaternaire. C'est un fait que les populations atlantiques se montrent remarquablement sédentaires et que, d'autre part, les migrations vers l'Ouest à partir de la mer Noire ne semblent pas dépasser la Méditerrannée occidentale. L'habitat mauritano-sénégalais apparaît ainsi comme une aire disjointe.

La petite colonie de *Phaëton ethereus* sur l'île de la Madeleine s'avère stable. On la voit comme une antenne vers l'Est des peuplements de l'archipel du Cap-Vert, eux-mêmes considérés comme une avancée orientale à partir de l'Amérique centrale (Caraïbes, Galapagos, etc.). L'espèce, en effet, ne dépasse la longitude de Dakar que pour occuper — en force d'ailleurs et à côté de *Ph. lepturus* — l'île de l'Ascension; et nous venons d'explorer les îles Saô Tomé et Principe (golfe de Guinée, baie de Biafra) pour y constater la présence exlusive de *Ph. lepturus*.

Il apparaît que l'acquisition faunistique la plus remarquable réside dans l'ultime extension d'éléments paléarctiques jusqu'à la latitude limite des Bijagos; elle serait pour une part le résultat de la concordance de deux facteurs climatiques : alizés et courant froid des Canaries.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

BALSAC (HEIM de) 1947. — *L'Avifaune insulaire de la Presqu'île du Cap-Vert — Alauda* 1.
CAWKELL (E. M.) and MOREAU (R. E.) 1963. — *Notes on the birds of Gambia — Ibis* 2.
NAUROIS (R. de) 1959. — *Premières Recherches sur l'Avifaune des Iles du Banc d'Arguin (Mauritanie) — Alauda* 4.

(*I. F. A. N.*, *Dakar* et *Institut de Zoologie*, *Lille.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Fixation de l'ion cuivrique sur l'acide désoxyribonucléique de thymus de veau. Influences de la force ionique et du* pH. Note (*) de MM. **Claude Ropars** et **Roger Viovy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la résonance paramagnétique électronique (RPE) des solutions de DNA « dopé » par l'ion cuivrique, en fonction de la force ionique et du pH, confirme l'existence de deux types de sites de fixation. Les concentrations des composés formés subissent des variations relatives continues lorsque les conditions de milieu sont modifiées, ce qui indique l'existence de complexes en équilibres chimiques.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que les signaux RPE de solutions d'acide désoxyribonucléique « dopé » par l'ion cuivrique s'interprètent par l'existence simultanée de trois états magnétiques distincts : l'ion métallique se présente sous forme de cuivre ionique (Cu^{++}), de cuivre lié aux phosphates de la chaîne nucléique (Cu_p) et de cuivre fixé sur un site interne (Cu_S). Afin de compléter les caractéristiques de ces composés, nous avons entrepris une étude de ces signaux en fonction de la force ionique et du pH.

Les conditions opératoires ont été définies dans la Note précédente.

Influence de la force ionique. — En fixant la force ionique et la concentration totale en cuivre, nous avons enregistré les spectres de solutions dans lesquelles le rapport P/Cu, qui représente le nombre de nucléotides pouvant réagir avec un ion cuivrique, varie.

Pour les spectres de la figure 1, la force ionique est 10^{-2} M en NaCl; la figure 2 représente le cas où la force ionique est 3.10^{-1} M en Na_2SO_4.

La comparaison de ces deux figures montre que lorsque la force ionique augmente, les concentrations en cuivre fixé sur le DNA diminuent, la proportion en cuivre ionique subissant une augmentation parallèle. (Sur les figures les flèches indiquent la position des différents facteurs de Landé des composés présents.)

Influence du pH. — Pour des solutions telles que le rapport P/Cu est de 21,2 et la force ionique 10^{-2} M en NaCl, nous avons fait varier le pH de 4 à 8 en ajoutant de la soude ou de l'acide concentré, à la microseringue.

De pH 4 à 6, la concentration en Cu_S augmente légèrement au détriment des deux autres espèces en présence (*fig.* 3). A partir de pH 6, il précipite de l'hydroxyde Cu $(OH)_2$, le nombre de centres paramagnétiques diminue et par suite le rapport P/Cu augmente (*fig.* 4). Il s'ensuit une diminution parallèle du signal que nous attribuons au cuivre ionique et un glissement des courbes vers $g = 2,002$, traduisant l'augmentation relative de la teneur en Cu_S.

DISCUSSION. — 1° L'examen de ces courbes confirme que dans les solutions de DNA dopé par l'ion cuivrique, le métal existe sous la forme de trois états en équilibre. Leurs proportions relatives subissent des

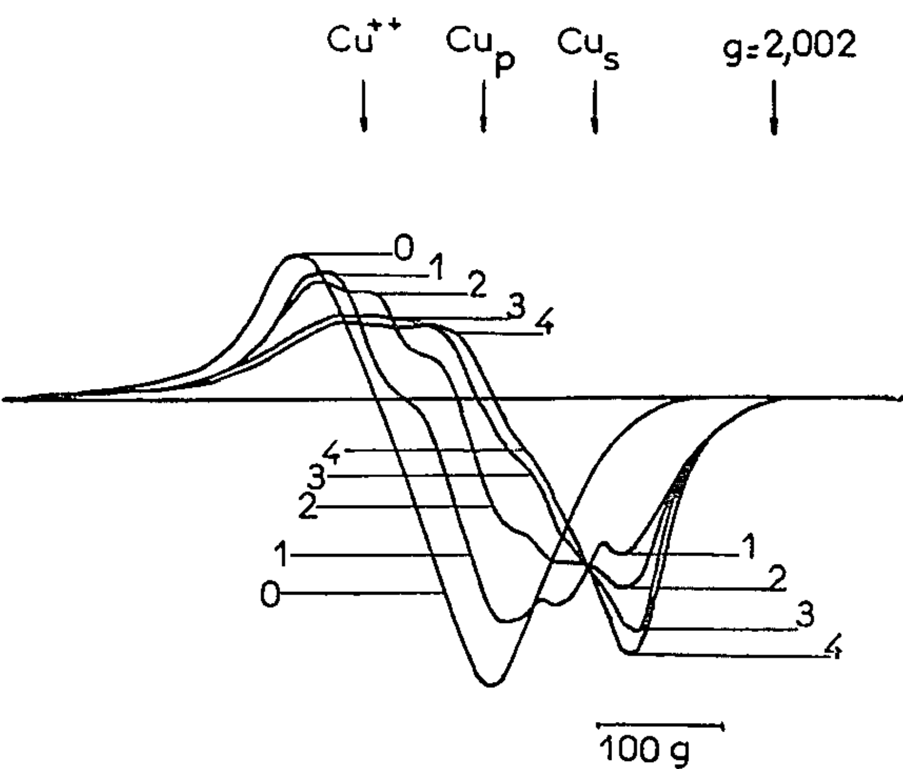


Fig. 1. — Influence de la force ionique.
NaCl, 10^{-2} M.

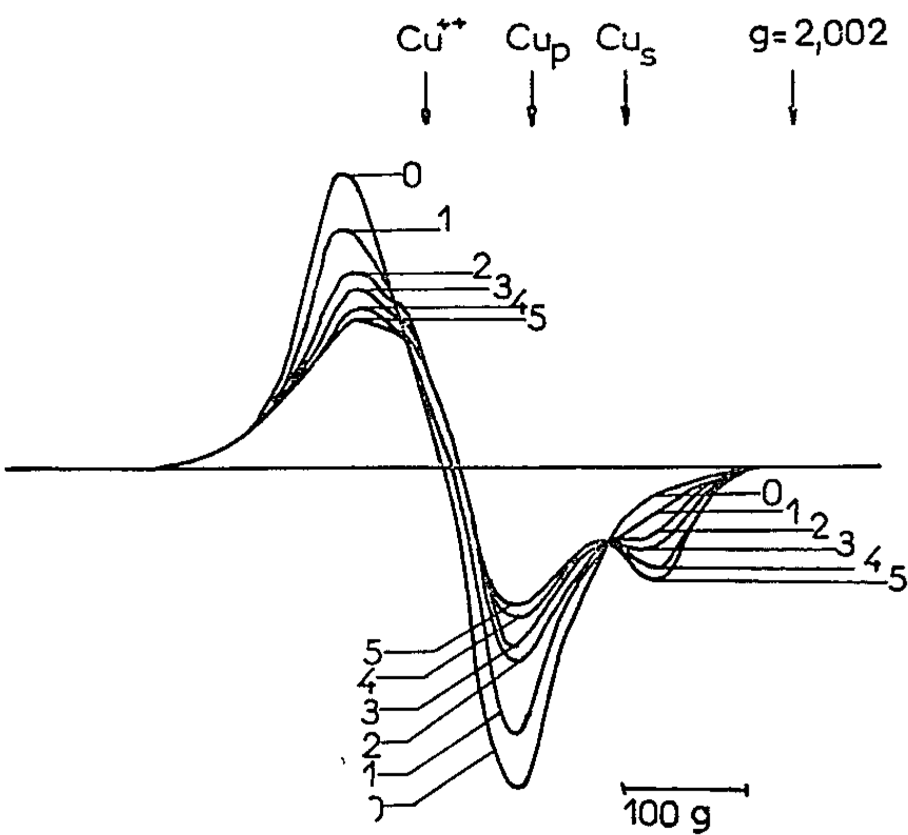


Fig. 2. — Influence de la force ionique.
Na_2SO_4, 3.10^{-1} M.

N°	0.	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{P}{Cu}$	0	2,96	8,8	14,6	20,5	26,64

La courbe 0 représente le signal du cuivre ionique de référence.

variations continues lorsqu'on agit sur les conditions de milieu ou sur les concentrations initiales. Il est donc possible d'affirmer que les composés Cu_p et Cu_s sont des complexes qui obéissent aux équilibres chimiques classiques. Les variations relatives des concentrations, en fonction de la force ionique en particulier, permettent en outre d'attribuer

au complexe Cu_s une constante de stabilité nettement supérieure à celle du complexe Cu_p.

2° *Cuivre ionique.* — Dans la Note précédente ([1]) nous avons vérifié par dialyse qu'il n'existait pas de surcharge dans les solutions étudiées.

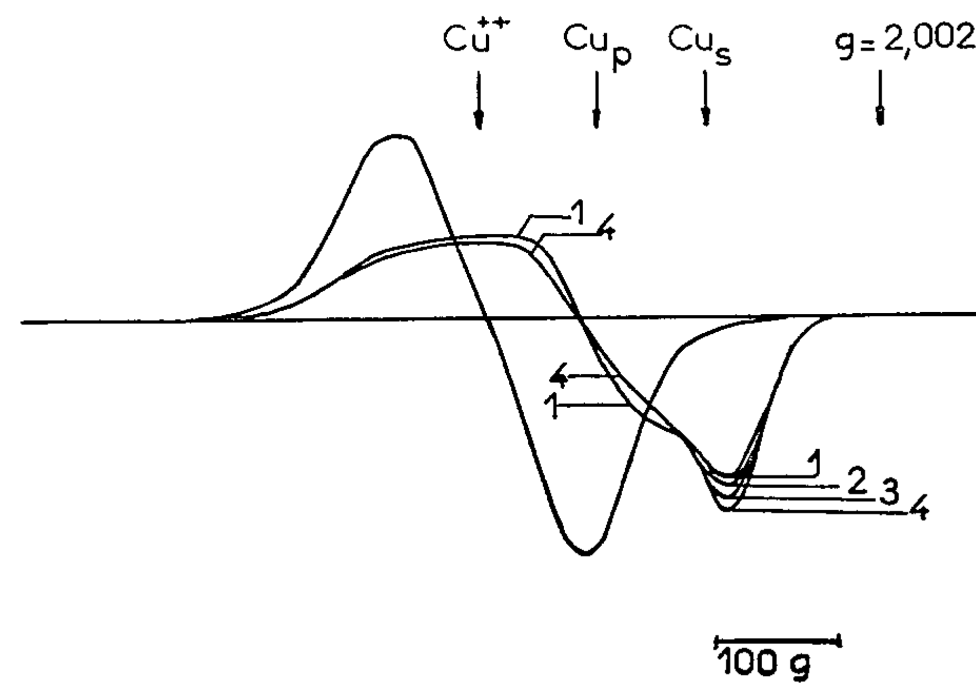


Fig. 3. — Influence des variations du pH (force ionique NaCl, 10^{-2} M; P/Cu = 21,2).

N°	1.	2.	3.	4.
pH	4	4,5	5	5,5

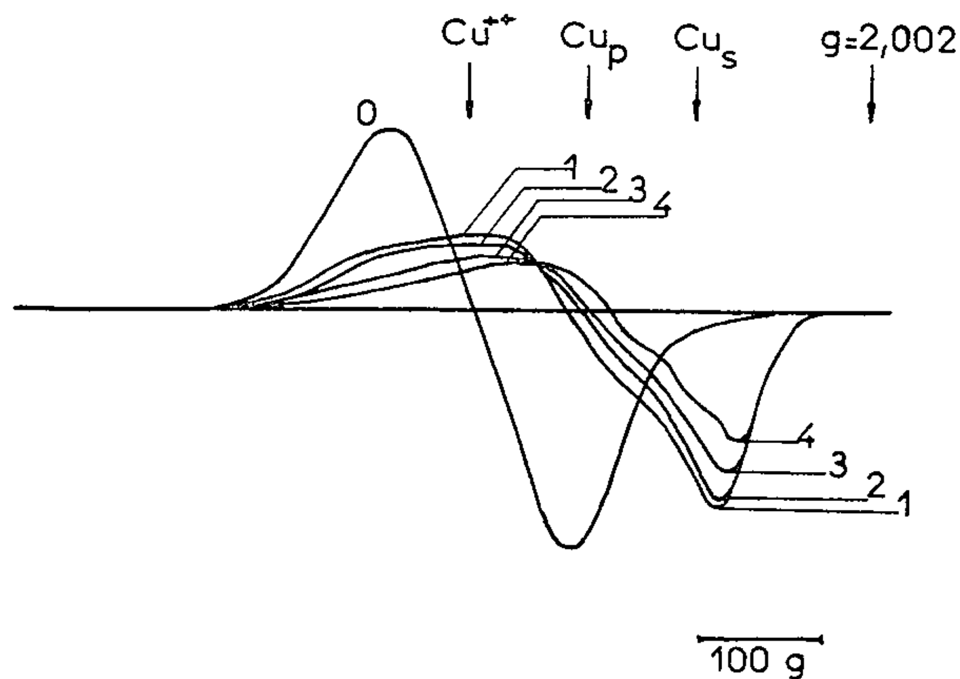


Fig. 4. — Influence des variations du pH (force ionique NaCl, 10^{-2} M; P/Cu = 21,2).

N°	1.	2.	3.	4.
pH	5,5	6	7	8

L'ion cuivrique, dans la solution de dialyse, n'était pas détecté par colorimétrie au 2.2'-diquinolyle (sensibilité : 0,010 μg/ml à 546 mμ) ([2]). La RPE nous indique que dans les composés DNA-cuivre il existe une forte proportion de cuivre ionique. Cette apparente contradiction s'explique par le fait que l'ion Cu^{++} est vraisemblablement bloqué dans « l'atmosphère ionique de Debye-Hückel » créée, au voisinage de la molécule de DNA, par les charges négatives des phosphates de la chaîne nucléique. Dans cet état, le cuivre ionique participe directement aux équilibres chimiques.

3° *Cuivre lié au* DNA : *a.* Les résultats obtenus en RPE ne permettent pas, *a priori*, d'attribuer une formule au complexe cuivre-phosphates. Dans les conditions de concentrations utilisées, la viscosité des solutions ne varie pas (3), il n'y a pas d'agrégation entre les chaînes (4); l'atome de cuivre est donc fixé sur le ou les phosphates d'une même macromolécule.

Étant données la valeur élevée du rapport P/Cu et la faible distance entre les groupements phosphates de la macromolécule en solution, il est possible de proposer la formule



—PO—Cu—OP—

En toute rigueur, il conviendrait d'envisager également le complexe $(—\mathrm{PO}—\mathrm{Cu})^{+}$ mais, pour les raisons que nous venons de donner, son existence est peu probable sauf, peut-être, en bout de chaîne.

En adoptant, la formule —PO—Cu—OP—, on peut donner un ordre de grandeur de la constante de stabilité du complexe cuivre-phosphates; pour K répondant à l'équation

$$\mathrm{K} = \frac{[(-\mathrm{PO})_2\mathrm{Cu}]}{[-\mathrm{PO}^-]^2[\mathrm{Cu}^{++}]},$$

on trouve une valeur égale à environ 7.10^4.

b. En ce qui concerne le troisième état du cuivre, une étude est actuellement en cours, portant sur la détermination de la nature des sites internes. Elle nous permettra de préciser la formule du complexe formé et l'ordre de grandeur de la constante de stabilité.

Ces résultats de RPE, associés à ceux donnés par l'étude des temps de relaxation [Eisinger et Coll. (5), (6)], nous montrent que ces méthodes d'investigation sont appelées à des développements intéressants dans l'étude générale de la fixation des ions de transitions sur les molécules biologiques.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) CL. ROPARS et R. VIOVY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3499.
(2) E. B. SANDELL, *Colorimetric determination of traces of metals*, Interscience Publishers.
(3) T. YAMANE et N. DAVIDSON, *B. B. A.*, 55, 1962, p. 609.
(4) G. ZUBAY et P. DOTY, *B. B. A.*, 29, 1958, p. 47.
(5) J. EISINGER, R. G. SHULMAN et W. E. BLUMBERG, *Nature*, 192, 1961, p. 963.
(6) J. EISINGER, R. G. SHULMAN et B. M. SZYMANSKI, *J. Chem. Phys.*, 36, n° 7, 1962, p. 1721.

(*Laboratoire de Biophysique, Muséum National d'Histoire naturelle, 61, rue Buffon, Paris, 5e.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Recherche de l'arbutoside et de l'aspéruloside chez quelques Rubiacées. Présence du monotropéoside chez les* Liquidambar *(Hamamélidacées).* Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Le présent travail a pour objet de réunir les résultats obtenus dans la recherche des hétérosides chez quelques Rubiacées-Cofféoïdées (*Asperula* et *Galium*) et Hamamélidacées (*Liquidambar*).

Rubiacées. — L'*Asperula tinctoria* L. (Petite Garance) est une plante herbacée vivace, des bois et clairières, à feuilles étroites, à fleurs blanc rosé. Ses tiges souterraines et racines renferment une substance colorante rouge parfois employée pour teindre la laine. Aucun hétéroside n'a été isolé de cette espèce, mais on y soupçonne la présence d'aspéruloside comme dans l'*Asperula odorata* et diverses autres Rubiacées [1].

Je me suis proposé d'extraire cet hétéroside. Les parties aériennes de la plante ont été récoltées (près de Nemours) au moment de la floraison et soumises à une méthode d'extraction déjà décrite pour l'aspéruloside des *Escallonia* [2]. Les épuisements de l'extrait déféqué par l'acétate d'éthyle ont fourni aussitôt une abondante cristallisation déjà très propre : Rdt 2,55 brut pour 100 g sec.

Toutefois, la substance obtenue ne donne qu'une faible coloration bleue par hydrolyse acide : elle est donc pauvre en aspéruloside et renferme surtout un hétéroside différent qui a été isolé par recristallisation dans l'alcool à 95° après addition d'éther (Rdt 1,5 à 2 %). Ce composé a été identifié à l'arbutoside par les caractères suivants :

Longues aiguilles incolores, F 197-199°, $[\alpha]_D$ — 65° anhydre (eau), coloration bleue avec $FeCl_3$, rouge avec HNO_3, pas de coloration avec H_2SO_4 ou NaOH. Composition centésimale conforme à la formule $C_{12}H_{16}O_7$. Après hydrolyse acide, l'éther enlève l'aglycone : beaux prismes, F 170°, sublimables, répondant à la formule $C_6H_6O_2$ et identifiés à l'hydroquinone. Enfin, cet hétéroside a un spectre d'absorption dans l'infrarouge qui concorde exactement avec celui de l'arbutoside de référence [3].

L'arbutoside avait déjà été signalé dans sept familles de Dicotylédones : Protéacées (*Persoonia, Grevillea, Hakea, Banksia*), Saxifragacées (*Bergenia*), Rosacées (*Pyrus, Pyronia, Rubus, Geum, Prunus*), Légumineuses (*Orobus*), Cléthracées (*Clethra*), Pirolacées (*Pirola*), Éricacées (*Ledum, Rhododendron, Azalea, Loiseleuria, Kalmia, Cassiope, Epigæa, Gaultheria, Arbutus, Arctostaphylos, Vaccinium, Calluna, Erica*). Les Cléthracées, Pirolacées et Éricacées sont des familles voisines (ordre des Éricales); les autres sont disséminées dans la classification systématique. La famille des Rubiacées qui s'ajoute aux précédentes, n'est proche d'aucune d'entre elles.

En vue de rechercher l'arbutoside chez les Rubiacées voisines, j'ai appliqué la même méthode d'extraction aux tiges feuillées des 13 espèces suivantes : *Coprosma lucida* Forst., *Asperula arvensis* L., *A. cynanchica* L., *A. galioides* Bieb., *A. odorata* L., *Galium Aparine* L., *G. arenarium* Loisel., *G. Cruciata* Scop., *G. erectum* Huds., *G. Mollugo* L., *G. rubrum* L., *G. saccharatum* All., *Rubia tinctorum* L.

Aucune de ces plantes n'a fourni d'arbutoside, mais l'aspéruloside a été isolé de sept espèces : *Coprosma lucida* (feuilles, en décembre), *Asperula cynanchica*, *Galium Aparine*, *G. arenarium*, *G. Cruciata* (Rdt 0,17 %), *G. saccharatum*, *Rubia tinctorum* (0,16 %). Cet hétéroside avait déjà été extrait, entre autres espèces, des écorces de *Coprosma lucida* (L. H. Briggs et G. A. Nicholls, 1954) ([4]), du *Galium Aparine* (H. Hérissey, 1926) et du *Rubia tinctorum* (A. R. Trim et R. Hill, 1951).

Pour toutes les espèces examinées, sauf *Galium rubrum*, le test de l'aspéruloside (coloration bleue par hydrolyse acide des liqueurs déféquées) a été positif; les teneurs étaient sans doute trop faibles pour permettre l'extraction sur 30 à 50 g de matériel sec. Il faut remarquer que Briggs et Nicholls avaient obtenu un test négatif avec l'*Asperula cynanchica*. La plupart des Rubiacées étudiées ont fourni du saccharose à l'état cristallisé.

Hamamélidacées. — Dans une autre Note ([5]), j'ai signalé la présence, chez le *Liquidambar styraciflua* L. (Copalme d'Amérique), d'un hétéroside proche de l'aspéruloside et du monotropéoside. Un nouvel examen de ce composé a permis de l'identifier au monotropéoside. Celui-ci n'avait été rencontré qu'une seule fois chez les végétaux, dans le *Monotropa Hypopitys* L. (Pirolacées) où M. Bridel l'a découvert en 1923 ([6]).

Les deux substances se présentent en prismes incolores analogues fondant vers 175-185°, $[\alpha]_D \# -130°$, nettement acides au bicarbonate de sodium, donnant avec H_2SO_4 une coloration rouge suivie d'un précipité bleu noir. Enfin, leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge sont identiques.

Le monotropéoside a également été isolé des rameaux d'une espèce voisine, *Liquidambar orientale* Mill., originaire d'Asie Mineure. Il existe aussi dans ses feuilles car les liqueurs déféquées, soumises à l'hydrolyse acide, ne tardent pas à présenter une coloration bleue suivie d'un précipité noir. Son bois en renferme un peu (coloration bleue faible); sa sécrétion oléo-résineuse (Styrax liquide officinal du commerce) en est dépourvue.

L'acide shikimique a été isolé des feuilles du *L. orientale* (identification : F 185° et spectre infrarouge); il a déjà été extrait de celles du *L. styraciflua* ([5]). Ainsi, malgré leur origine géographique différente, ces deux espèces ont conservé des caractères chimiques communs.

En résumé, l'arbutoside a été isolé de l'*Asperula tinctoria*, l'aspéruloside de l'*Asperula cynanchica* et de trois nouvelles espèces de *Galium*, le monotropéoside du *Liquidambar styraciflua* et du *L. orientale*.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) H. Hérissey, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1695; 182, 1926, p. 865; 184, 1927, p. 1674.

(2) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1643.

(3) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'Infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(4) L. H. Briggs et G. A. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3940.

(5) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 599.

(6) M. Bridel, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1742.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés,
Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

ENZYMOLOGIE. — *Méthodes de dosage de la désoxyribonucléase neutre et de son inhibiteur extrait du sérum de Rat.* Note (*) de MM. **Gérard Berger** et **Pierre May** (1), présentée par M. Jacques Duclaux.

On décrit des méthodes viscosimétriques de dosage de la désoxyribonucléase neutre et de son inhibiteur extrait du sérum de Rat.

On sait que l'action de la désoxyribonucléase neutre (DNAse I) sur une solution d'acide désoxyribonucléique (DNA) hautement polymérisé se traduit notamment par une chute de viscosité de la solution. Nous utilisons ce fait pour doser avec précision, d'une part, la DNAse I, d'autre part son inhibiteur extrait du sérum de Rat.

1. Dosage de la désoxyribonucléase neutre. — En premier lieu, nous montrons que la chute de viscosité d'une solution de DNA est une fonction doublement linéaire de la durée d'action et du taux de la DNAse I ajoutée, dans des conditions expérimentales convenablement choisies.

1° *Matériel.* — Nous utilisons :

— du DNA hautement polymérisé de thymus de Veau (Choay);

— de la DNAse I cristallisée de pancréas de Bœuf (Sigma);

— de la peptone « Bacto-Peptone Difco ».

Nous préparons :

— un tampon véronal 0,025 M véronal 0,005 M $MgSO_4$, pH 7,5;

— une solution à 2 % de peptone dans l'eau distillée. Cette solution sitôt préparée est portée à 100° pendant 2 mn;

— une solution de DNAse I à 40 μg/ml dans la solution de peptone. Cette solution « mère » est conservée à — 40°C;

— une solution de DNAse à 0,08 μg/ml préparée chaque jour en diluant 500 fois la solution mère dans le tampon véronal. Cette solution est maintenue à une température inférieure à 4°C, autant que les manipulations le permettent;

— une solution de DNA à 0,050 g/100 ml dans le tampon véronal.

Les mesures de viscosité apparente sont effectuées à l'aide du viscosimètre rotatif Epprecht Rhéomat 15 F 3, au gradient de vitesse 392 s^{-1}, à 25°C, avec le système de mesure M. S. O. dont la contenance est de 30 ml.

2° *Partie expérimentale et résultats.* — Dans le cylindre fixe du viscosimètre, on verse 10 ml d'une solution de DNAse préparée avec la solution à 0,08 μg/ml et du tampon véronal. Ces 10 ml contiennent selon l'expérience, $q = 0,04$, 0,08, 0,12, 0,16, 0,20 et 0,24 μg d'enzyme. On attend ensuite 15 mn pour que la température s'équilibre avec celle du viscosimètre. On ajoute alors 20 ml de la solution de DNA, maintenue préalablement à 25°C. On déclenche immédiatement le chronomètre et l'on

fait tourner le cylindre mobile du viscosimètre. La chute de viscosité est suivie en fonction du temps.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 1.

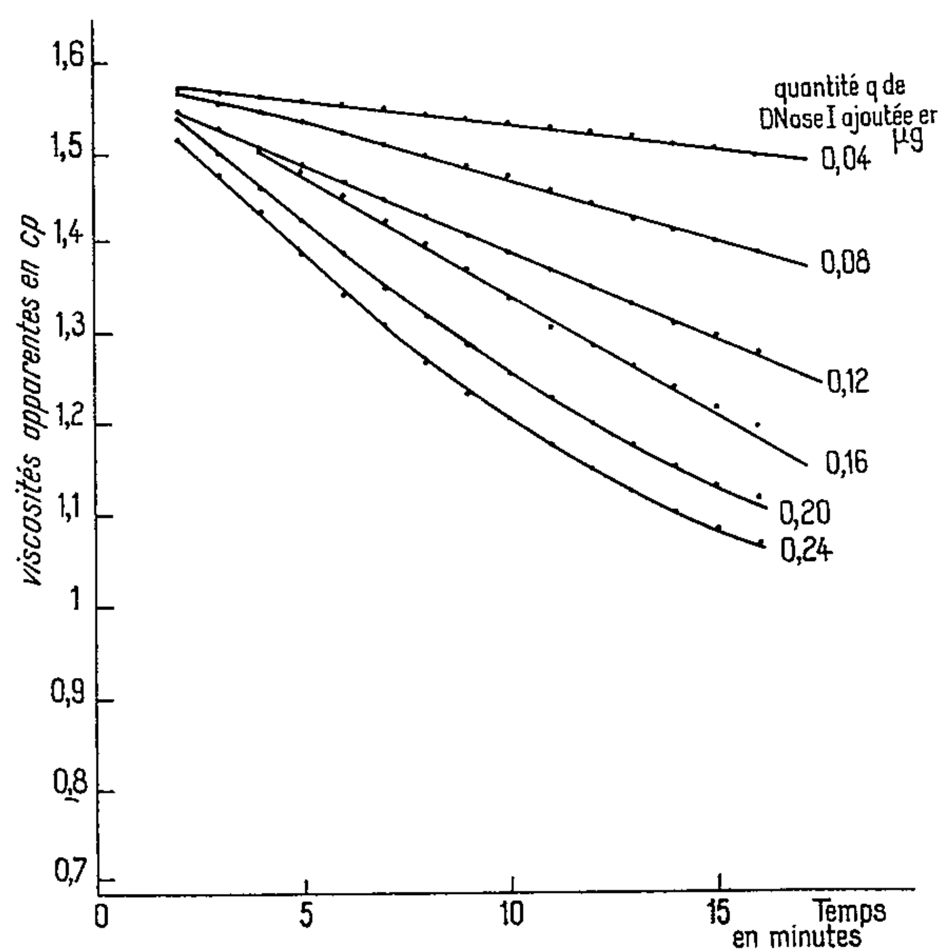


Fig. 1.

3° *Méthode de dosage.* — Si nous représentons la chute Δ de viscosité observée entre les temps 5 et 15 mn en fonction de la quantité q de DNAse présente dans la solution à l'étude, nous obtenons la courbe de la figure 2. Il est clair que Δ est proportionnelle à q pour les valeurs de $q \leqq 0{,}16$ µg. On voit qu'on peut donc adapter l'expérience précédente au dosage de la DNAse.

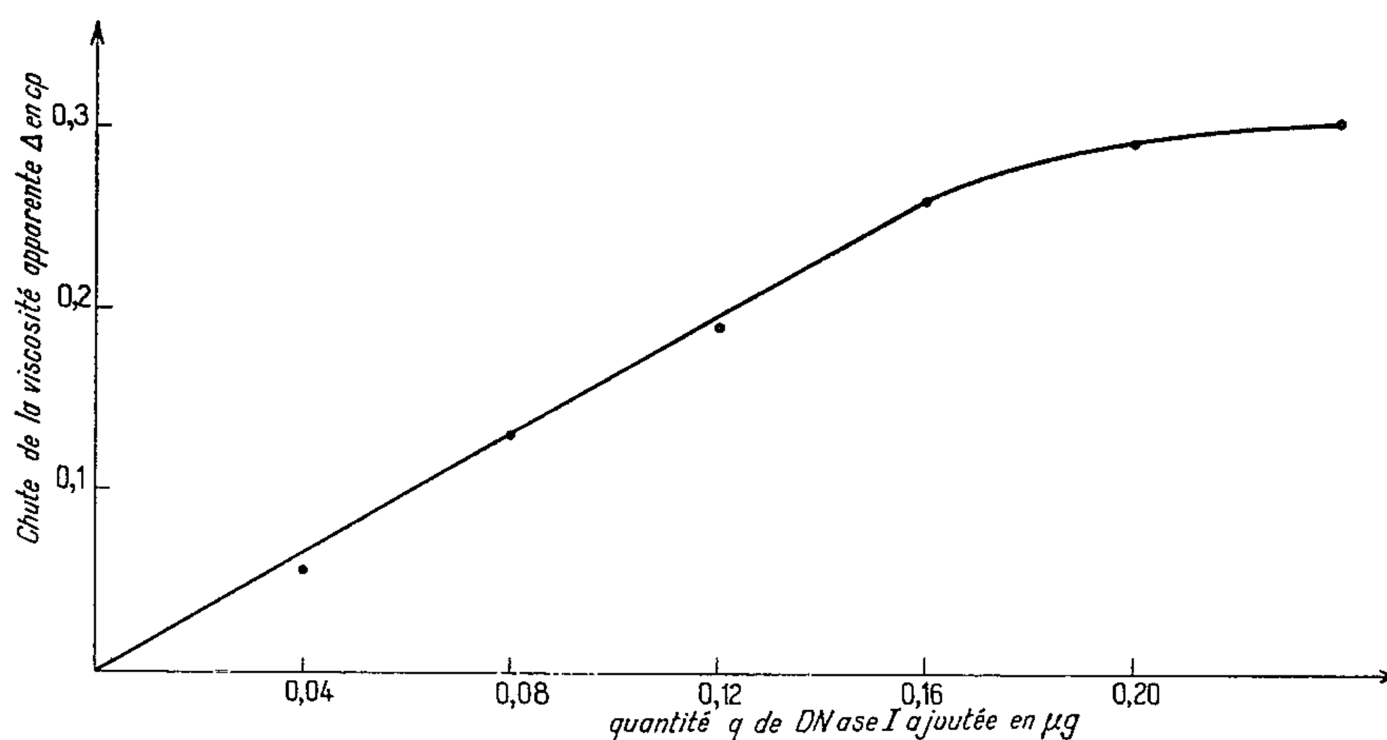


Fig. 2.

2. Dosage de l'inhibiteur de la DNAse neutre. — Nous avons constaté la présence dans le sérum de Rat d'un inhibiteur de la DNAse I, de nature protéique; nous nous proposons d'étudier ici la dégradation

du DNA par la DNAse, en présence d'inhibiteur, toutes les conditions expérimentales étant, pour le reste, celles décrites en (1) avec $q = 0{,}16\ \mu g$ de DNAse.

1° *Matériel.* — Outre le matériel déjà indiqué au paragraphe 1, on utilise une solution d'inhibiteur S_{inh} dans le tampon véronal. Cette solution est une fraction obtenue par chromatographie du sérum de Rat, selon une technique décrite ailleurs ([2]), fraction dialysée contre le tampon véronal. Signalons à titre purement indicatif, que cette solution contient 0,4 mg de protéine par millilitre.

2° *Partie expérimentale et résultats.* — Dans le cylindre fixe du viscosimètre, on verse 10 ml d'une solution contenant : 0,16 µg de DNAse, x ml de S_{inh} et du tampon véronal.

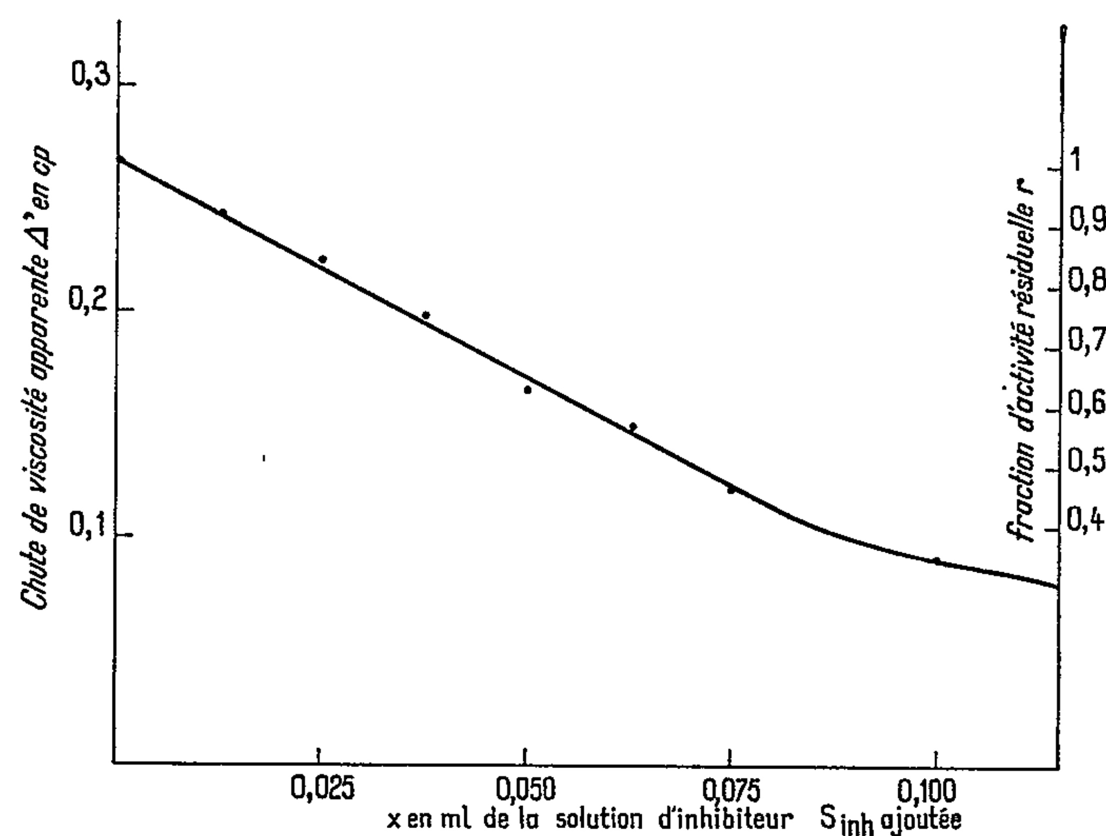


Fig. 3.

On continue le travail expérimental exactement comme dans le paragraphe 1. On mesure la chute de viscosité Δ' entre les temps 5 et 15 mn qu'on représente en fonction du taux d'inhibiteur x (*fig.* 3).

En l'absence d'inhibiteur, Δ' prend la valeur $\Delta = 0{,}265$ cp. En présence d'inhibiteur, on peut définir la fraction d'activité résiduelle $r = \Delta'/\Delta$. Sur le graphique de la figure 3, nous avons indiqué une double échelle des ordonnées représentant les valeurs de Δ' et celles de r.

La corrélation entre la fraction d'activité résiduelle r et le taux d'inhibiteur x est linéaire dans un intervalle relativement large de r ($1 > r > 0{,}4$). Arbitrairement, nous choisissons comme unité d'inhibiteur la quantité de cette substance qui réduit de moitié ($r = 0{,}5$) l'activité enzymatique de 0,16 µg de DNAse I dans les conditions énoncées ci-dessus. On voit sur la figure 3 que l'unité d'inhibiteur est contenue dans 0,071 ml de la solution S_{inh}.

Cette expérience peut s'adapter au dosage de l'inhibiteur de la DNAse I, extrait du sérum de Rat. En fait, nous appliquons actuellement cette technique de dosage dans des recherches concernant le rôle physiologique de l'inhibiteur d'une part, et sa purification d'autre part.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(¹) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle Janine Bordé.

(²) G. Berger et P. May, *Comptes rendus*, 257, 1963 (à paraître).

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S.*, B. P. n° 8, *Villejuif.*)

VIROLOGIE. — *Propriétés du virus σ précipité au méthanol.*
Note (*) de Mme **Nadine Plus**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

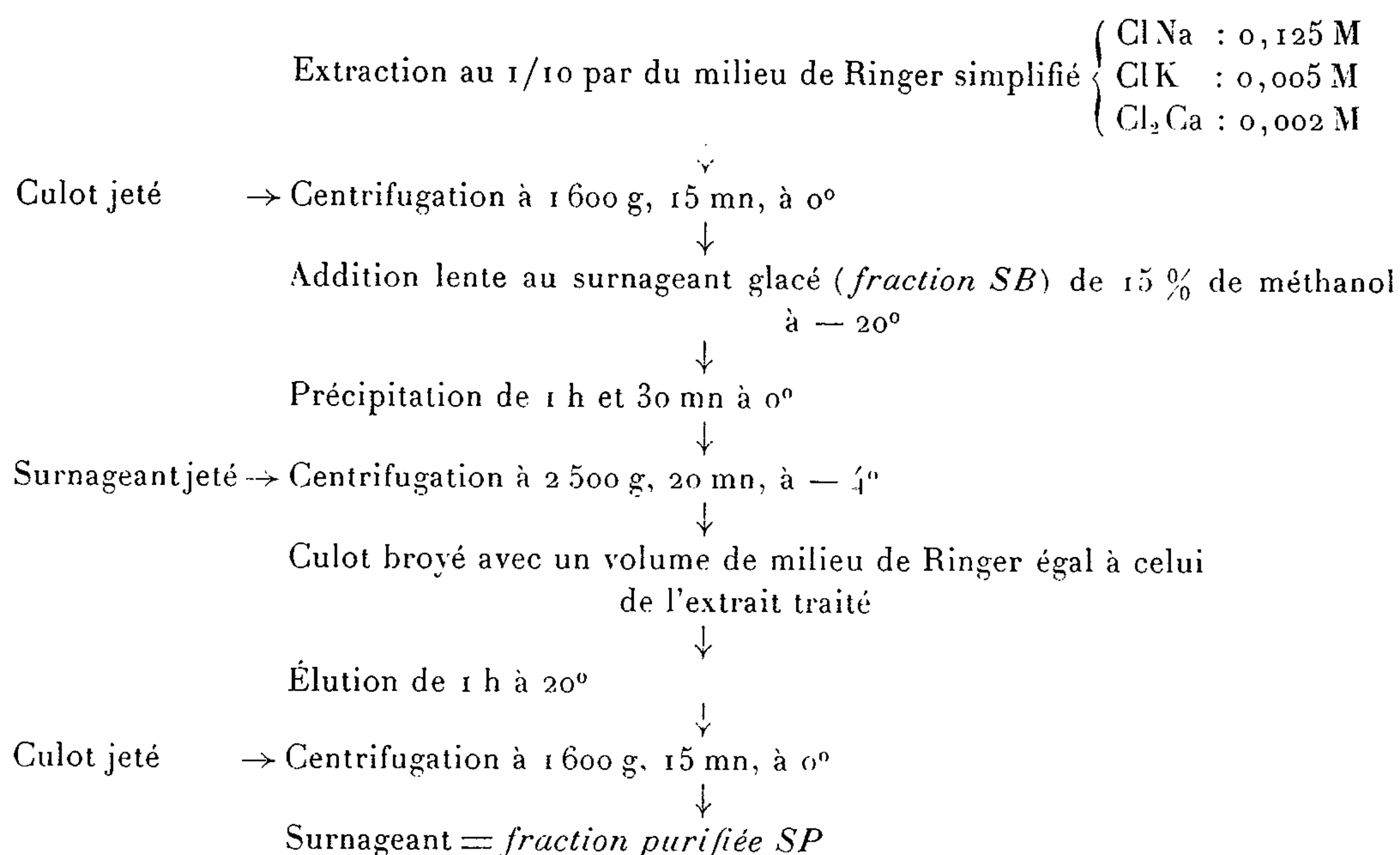
La purification des virus par précipitation au méthanol est un procédé déjà ancien actuellement abandonné en faveur de la chromatographie et de la centrifugation en gradient de densité. Cette technique a cependant été essayée pour la purification du virus σ en raison des difficultés rencontrées jusqu'ici dans les essais d'utilisation des procédés classiques. En ce qui concerne, notamment, les techniques de centrifugation, elles se sont révélées jusqu'ici d'une efficacité limitée. Rappelons que les particules infectieuses des extraits bruts se dispersent largement lors d'une centrifugation de courte durée en gradient de densité. En outre, lorsque ces extraits sont préparés en solution saline et qu'on sédimente les particules infectieuses, il n'est ensuite possible de récupérer, par remise en suspension du culot, qu'une faible fraction, 1/10 environ, de l'infectivité totale. Par contre, les extraits bruts préparés à partir d'une solution de saccharose 0,25 M, peuvent être sédimentés sans perte, mais à la suite de cette sédimentation, les particules infectieuses purifiées perdent leur activité lors d'une centrifugation ultérieure en gradient de densité [(1), (2)].

Le méthanol s'est révélé un agent efficace pour la précipitation du virus. On verra, cependant, que le virus ainsi purifié, quoique normalement infectieux, est sous une forme particulièrement fragile. La comparaison de ses propriétés à celles des particules infectieuses des autres préparations, conduit à imaginer cette particule dégradée comme un virion dont la capside est dépourvue d'enveloppe protectrice.

Les techniques d'extraction et de dosage biologique du virus σ sont celles décrites par Plus (3). La technique de précipitation au méthanol utilisée est une modification de celle de Cox (4). Pour la précipitation du virus σ, les essais effectués, décrits plus loin, conduisent à l'adoption du protocole ci-dessous.

Douze essais indépendants ont été réalisés selon ce protocole. Dans six cas, le titre du surnageant final n'est pas significativement différent de celui de l'extrait initial. Dans quatre cas, il est significativement plus bas et dans deux autres significativement plus élevé. Les différences observées dans un sens ou dans l'autre n'excèdent pas 0,5 unité logarithmique. La moyenne des différences entre les titres des extraits SB et ceux des extraits SP correspondants est, en unités logarithmiques : — 0,05 ± 0,02. Elle est au bord du seuil de signification. De toutes façons, elle est très faible, et l'on peut considérer qu'on récupère, par précipitation au méthanol et élution, la totalité de l'infectivité de l'extrait brut.

PROTOCOLE.



L'influence, sur le titre final, des variations de la concentration en méthanol et des durées de la précipitation et de l'élution ne s'est pas montrée importante. C'est ce qui illustre le tableau I, où figurent, à titre d'exemple, les résultats de précipitations de durée croissante (1 h 30 mn à 3 h) réalisées avec le même extrait. On voit que le titre baisse graduellement, mais que, même au bout de 3 h, il ne diffère de celui du témoin que par 0,36 unités logarithmiques. La composition du milieu de précipitation et celle du milieu d'élution sont, par contre, des facteurs majeurs. En effet, la précipitation du virus et l'élution efficace des particules précipitées, n'ont été observées que dans le milieu de Ringer. Des résultats complètement négatifs ont été obtenus avec les autres milieux essayés : tampons phosphates de pH 7,0 à 8,0 et de molarité 0,005 à 0,5 M, tampon glycine 0,02 M de pH 8,5 et saccharose 0,25 M après centrifugation différentielle.

TABLEAU I.

Influence du temps de précipitation sur le titre final
(en logarithmes du nombre d'unités infectantes par millimètre cube).

Fraction témoin SB	2,30 ± 0,04
» précipitée 1 h 30 mn	2,38 ± 0,04
» » 2 h	2,25 ± 0,04
» » 2 h 30 mn	2,18 ± 0,04
» » 3 h	1,94 ± 0,06

Comme le montre le tableau II, il est possible d'éluer, en deux étapes, la quasi-totalité du virus précipité, avec un volume de milieu de Ringer 5 fois moindre que le volume initial. On voit également que, dans les deux

extraits SP du tableau, la teneur relative en protéines est respectivement 1/8 et 1/16 de celle de l'extrait SB. Une réduction similaire à 5 ou 10 % de la teneur initiale en protéines a été observée dans quatre autres expériences indépendantes. Ce degré de purification est du même ordre de grandeur que celui obtenu par centrifugation différentielle. Les deux méthodes, les seules disponibles à l'heure actuelle, ne conduisent donc pas isolément à une purification très poussée. Il serait tentant de les combiner, mais les propriétés particulières du virus précipité au méthanol, qui vont être considérées maintenant, paraissent rendre la chose difficile.

Tableau II.

Élution du culot de précipitation dans un volume de milieu de Ringer inférieur au volume initial.

	log(U. I./mm³).	Protéines.
Fraction non précipitée SB	2,15 ± 0,06	100
Fraction précipitée éluée dans un volume 10 fois plus petit que celui de SB	2,88 ± 0,04	74
Fraction précipitée éluée une deuxième fois dans le même volume réduit	2,50 ± 0,04	13

Tout d'abord, le virus précipité au méthanol conserve la fragilité à la sédimentation des extraits au milieu de Ringer. Après sédimentation au culot, 9/10 de l'infectivité est régulièrement perdue. De plus, une expérience de centrifugation de courte durée en gradient de densité de saccharose montre que les particules perdent complètement leur pouvoir infectieux au cours de l'opération. C'est là un phénomène déjà observé avec le virus purifié par centrifugation différentielle. Les suspensions virulentes obtenues par précipitation au méthanol unissent donc la fragilité à la sédimentation des extraits au milieu de Ringer à la fragilité à la centrifugation en gradient de densité des suspensions purifiées en saccharose 0,25 M. Il est facile de voir que, dans ces conditions, on ne peut combiner facilement la purification par centrifugation différentielle avec celle au méthanol. Si, en effet, on commence par la précipitation au méthanol, les particules obtenues ne supportent aucune centrifugation. Si, au contraire, on débute par la centrifugation différentielle, les particules en suspension dans la solution de saccharose ne précipitent pas sous l'action du méthanol. La difficulté serait peut-être tournée en dialysant contre le milieu de Ringer la fraction centrifugée avant la précipitation au méthanol. Cette expérience sera réalisée prochainement. Il n'est pas certain que le virus précipite et de toutes façons, il ne pourra pas être sédimenté sans perte de titre, en raison du passage par le milieu de Ringer (Plus, résultats non publiés).

Comment interpréter ces variations des propriétés des particules infectieuses σ selon le mode de préparation des suspensions ? Il est vraisemblable que ces différences sont en relation avec des variations dans la structure externe des virions. On sait que beaucoup de virus des animaux comportent

en plus de la capside une enveloppe dont le matériel provient de la cellule hôte [(5), (6)]. L'importance de cette enveloppe dépend des espèces virales et peut même varier largement d'un virion à l'autre. Dans le cas du virus σ, on peut imaginer que la résistance à la sédimentation résulte de la présence d'un certain élément de structure de l'enveloppe. La résistance à la centrifugation en gradient de densité qui, en fait, est une résistance à l'inactivation par les sucres concentrés, serait liée à l'intégrité d'un élément de structure différent. Ce sont les variations individuelles dans l'importance de cet élément qui provoqueraient la dispersion observée au cours de ce type de centrifugation. Ces éléments de structure pourraient, par exemple, correspondre à des couches incomplètes entourant la capside. Les deux éléments de structure ne coexistent que sur les particules des extraits bruts en solution de saccharose 0,25 M. Par contre, ils sont absents tous les deux au niveau des particules précipitées par le méthanol, puisque celles-ci ont perdu à la fois les deux résistances. Il se peut que ces particules représentent les virions à capside nue. S'il en est bien ainsi, les particules infectieuses récupérées après précipitation au méthanol doivent être plus petites que celles rencontrées dans les autres extraits. Cette conséquence pourrait être vérifiée en comparant les vitesses de sédimentation des différentes formes et leur aptitude à traverser les ultrafiltres. Une expérience préliminaire paraît bien montrer que la vitesse de sédimentation des particules précipitées par le méthanol est plus petite que celle des particules à deux éléments de structure. Des vérifications ultérieures seront réalisées prochainement.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) N. PLUS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1685.
(2) N. PLUS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3498.
(3) N. PLUS, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 248.
(4) H. R. COX, J. VAN DER SCHEER, S. AISTON et E. BOHNEL, *J. Immun.*, 56, 1947, p. 149.
(5) W. BERNHARD, *Cancer Res.*, 18, 1958, p. 491.
(6) P. WILDY et D. H. WATSON, *Cold Spring Harbor Symposia quant. Biol.*, 27, 1962, p. 25.

(Laboratoire de Génétique des Virus, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

VIROLOGIE. — *Recherches sur l'isolement du virus de la mononucléose infectieuse.* Note (*) de M. **Georges Marinesco**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les données modernes concernant l'étiologie de la mononucléose infectieuse [5] retiennent deux hypothèses inframicrobiennes : l'une rickettsienne, l'autre virale.

L'hypothèse rickettsienne a été soutenue par les japonais [8] qui ont isolé, à partir du sang de malades atteints de fièvre ganglionnaire, sur la Souris, un agent pathogène proche de celui de la psittacose ou de la fièvre fluviale (*Rickettsia sennetsui*). Mais, ces recherches n'ont pu être confirmées ni en France [4] ni en Italie [1], chez les malades atteints de mononucléose infectieuse; au moins en Europe occidentale, on ne trouve ni la *Rickettsia sennetsui*, ni d'anticorps agglutinants ou fixateurs du complément vis-à-vis de cet agent infectieux.

En ce qui concerne l'hypothèse virale, on pourrait souligner le fait qu'on a réussi la transmission de la mononucléose infectieuse chez l'Homme ou chez le Singe en utilisant du sang, de l'émulsion ganglionnaire ou de l'exsudat pharyngé filtré : Van der Berghe et Liessens [14], Sohier, Lépine et Sautter [13], Wising [16], De Vos et Kuipers [3], Petrides [11], Russu et Ratiu [12], Verlinde et coll. [15].

Nos premières recherches sur l'étiologie virale de la mononucléose infectieuse commencent en 1957, à la clinique des maladies infectieuses de l'hôpital Claude-Bernard. service de M. Mollaret où, avec M. Tournier, nous avons isolé trois souches de virus non poliomyélitique, à partir des matières fécales de trois malades atteints de mononucléose infectieuse, dont l'une à forme méningée, les deux autres à forme classique.

A Bucarest, nous avons isolé jusqu'à présent encore sept souches de virus à partir du sang, de l'émulsion ganglionnaire ou de l'exsudat pharyngé des malades atteints de mononucléose infectieuse.

Dans ce travail, nous complétons les recherches sur la première souche isolée par nous [[6], [7]].

Matériel et méthode. — Notre première souche de virus a été isolée à partir du sang et du liquide de lavage pharyngé d'une étudiante roumaine qui avait une forme grave de mononucléose infectieuse avec adénomégalies et cou proconsulaire, angine pseudo-membraneuse sévère, hépatosplénomégalie, fièvre continue et adynamie accentuée. L'examen du sang a montré une forte mononucléose avec présence de mononucléaires atypiques caractéristiques (« virocytes »). L'apparition des anticorps (réaction de Paul-Bunnell-Davidson) a été tardive et faible (1/28). Le sang hépariné a été inoculé sur des œufs embryonnés de poulet de 7 jours, par diverses voies (intra-allantoïdienne, intra-amniotique et intra-vitelline). Après 5 jours

d'incubation à 37°, on a fait un deuxième passage, utilisant toujours des œufs embryonnés de 7 jours. Après 5 jours, une moitié des œufs étaient morts, l'autre moitié d'œufs sacrifiés présentaient des microhémorragies de presque tout l'embryon, spécialement des poumons. Un mélange de suspension d'embryon, de membrane chorioallantoïdienne et de liquide allantoïdien a été inoculé sur des cultures de fibroblastes d'embryon humain, mises à la température de 37°. Le liquide provenant du lavage pharyngé a été inoculé directement sur une culture de fibroblastes d'embryon humain.

Résultats et discussion. — Le matériel pathogène provenant de l'œuf embryonné inoculé sur la culture de fibroblaste d'embryon humain a provoqué l'apparition d'effets cytopathiques au bout de 4-5 jours. Après quelques passages successifs d'adaptation du virus isolé, nous avons observé l'apparition de lésions dégénératives après 12 à 24 h, qui sont devenues définitives après 48-72 h.

A l'examen microscopique, on peut voir la présence de foyers de dégénérescence cellulaire, avec oxiphilie du cytoplasme, cariorexis et picnoses nucléaires; puis, après 48 h, la couche monocellulaire dégénérée apparaît complètement détruite ou détachée de la paroi du tube; on n'observe pas d'apparition de cellules multinucléées, ni de formations significatives d'inclusion. Cet aspect histologique s'approche de celui observé avec les entérovirus. La DIC 50/1 ml est de 106,5.

Le virus cultive et donne des lésions aux cellules rénales de singe en culture tissulaire, aux fibroblastes d'embryon de poulet en culture et aux cellules Hela. Au microscope électronique, il apparaît sous la forme de corpuscules ronds de 60 à 80 mμ; parfois les corpuscules viraux prennent une forme filamenteuse.

Le virus ne donne pas d'agglutination des hématies de Poule, de Lapin, de Rat, de Mouton et d'Homme (groupe 0). Il n'est pas fixé dans la réaction de fixation du complément pour le groupe APC. Il ne donne pas de lésions sur la cornée scarifiée du Lapin.

Le virus a été neutralisé par huit sérums de convalescents de mononucléose infectieuse; les sérums témoins de contrôle (provenant d'un cas de leucémie et de deux individus normaux) n'ont pas neutralisé le virus isolé.

Les inoculations du liquide de culture de ce virus à des souriceaux nouveau-nés, des souris adultes et des hamsters par différentes voies (intranasale, intrapéritonéale, intracérébrale) ne provoquent aucune manifestation clinique décelable. Mais, chez les lapins inoculés par voie intraveineuse quatre fois successivement (trois fois dans la première semaine, une fois dans la troisième semaine), on observe l'apparition d'une forte mononucléose sanguine (jusqu'à 88 %) avec mononucléaires atypiques caractéristiques et des anticorps spécifiques dans la réaction de Paul-Bunnel-Davidson (1/56, 1/112).

L'isolement du virus de la mononucléose infectieuse ainsi que l'apparition d'anticorps hétérophiles (réaction de Paul-Bunnel-Davidsohn) chez le Lapin inoculé n'a pas été réalisé jusqu'ici. La littérature médicale a retenu les recherches de Nettelship (10) qui obtint chez l'embryon de poulet, par l'inoculation de sang filtré d'un cas de mononucléose infectieuse, une inflammation avec infiltration par des cellules monocytaires de la membrane chorio-allantoïdienne; le passage de cette membrane chorio-allantoïdienne et de l'embryon de poulet chez des lapins avait provoqué seulement une réaction monocytaire importante. Notons, enfin, que Van den Berghe (14) a réussi à cultiver, sur l'embryon de poule trituré en solution de Tyrode, un agent infectieux qui a provoqué l'apparition d'une monocytose et d'anticorps hétérophiles chez le Singe.

Conclusions. — Nous avons isolé une souche de virus à partir du sang et de l'exsudat pharyngé d'un cas grave de mononucléose infectieuse. D'après les effets cytopatiques, ce virus se rapproche des entérovirus, mais il en est tout à fait distinct, car il se multiplie sur l'embryon de poulet et sur les cultures de fibroblastes d'embryon de poulet. Il est neutralisé par les sérums de convalescents de mononucléose infectieuse, et il provoque chez les lapins inoculés une réaction monocytaire caractéristique et l'apparition d'anticorps hétérophiles (réaction de Paul-Bunnel-Davidsohn).

(*) Séance du 23 décembre 1963.

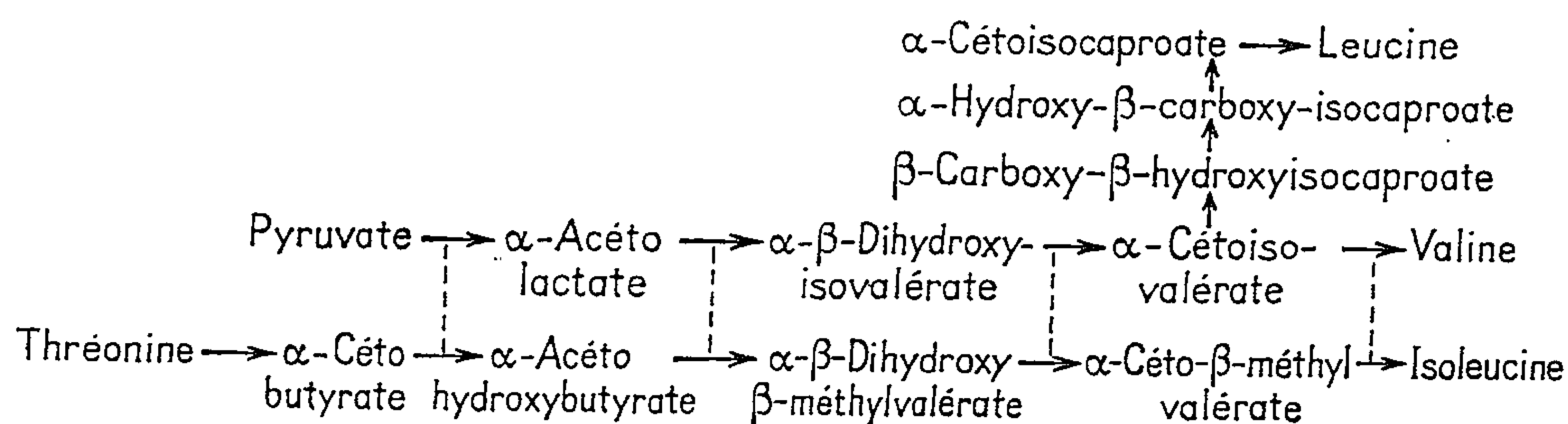
(1) B. Babudieri, *Arch. Inst. Pasteur*, Tunis, 35, nos 3-4, 1959, p. 577.
(2) H. Davidsohn, *Amer. J. Clin. Path.*, 8, 1938, p. 56.
(3) J. de Vos et F. Kuipers, *Ned. T. Geneesk.*, 41, 1951, p. 3036.
(4) P. Giroud, N. Capponi et N. Dumas, *Nouvelle Revue Française d'Hématologie*, nos 1-2, 1961, p. 340.
(5) G. Marinescu, *Limfocitoza infectioasa acuta si mononucleoza infectioasa*, Édit. Medicala, Bucaresti, 1960.
(6) G. Marinescu, *Institut d'Inframicrobiologie*, Communication, séance du 4 décembre 1963.
(7) G. Marinescu, L. Predescu, G. Isaia, P. Athanasiu, C. Barbu, R. Demetrescu, G. Dona, T. Ionescu, O. Mitroiu, A. Pestrescu et G. Stroescu, *IIIe Congrès international de Pathologie infectieuse*, Bucarest, 8-11 octobre 1962, Communications, p. 34.
(8) T. Misao, Y Kobayashi et M. Shirokawa, *Le Sang*, 28, no 9, 1957, p. 785.
(9) W. Moloney et L. Malzone, *Blood*, 6, 1949, p. 722.
(10) A. Nettleship, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 49, 1942, p. 116.
(11) A. S. Petrides, *Folia Hæmatol.*, 72, 1953, p. 1.
(12) E. Rusu et R. Ratiu, *Ardealul Medical*, 10, 1947, p. 410.
(13) R. Sohier, P. Lépine et V. Sautter, *Ann. Inst. Pasteur*, 65, 1940, p. 50.
(14) L. Van der Berghe, P. Liessens et L. Kovacs, *C. R. Soc. Biol.*, 130, 1939, p. 279.
(15) J. D. Verlinde, L. H. Sonnaville et O. MakstenieckS, *Ant. Leewenh.*, 16, 1950, p. 20.
(16) P. J. Wising, *Acta Med. Scand.*, 98, 1939, p. 328; supp. 133, 1942, p. 102; 109, 1942, p. 507.

(*Institut d'Inframicrobiologie
de l'Académie de la République Populaire Roumaine.*)

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Étude, par transformation, de deux groupes de gènes régissant la biosynthèse de l'isoleucine, de la valine et de la leucine chez* Bacillus subtilis. Note (*) de M. **Constantin Anagnostopoulos**, Mme **Monique Barat** et Mlle **Anne-Marie Schneider**, présentée par M. Roger Gautheret.

Chez *B. subtilis* les gènes qui gouvernent la formation de la thréonine désaminase et d'au moins une des enzymes communes à la biosynthèse de l'isoleucine et de la valine sont liés. Par ailleurs d'autres gènes impliqués dans la biosynthèse de l'isoleucine et de la valine sont liés à des gènes impliqués dans la biosynthèse de la leucine et forment un deuxième groupe situé sur une molécule distincte de DNA transformant.

Bacillus subtilis est actuellement le seul organisme chez qui la transformation (transfert de l'information génétique par du DNA purifié) peut permettre l'analyse de segments importants du génome. En effet, grâce à la simplicité du milieu sur lequel la bactérie peut être cultivée il est aisé de mettre en évidence un nombre considérable de gènes sur le chromosome. De telles études ont porté jusqu'à présent sur les gènes qui régissent les voies de biosynthèse des acides aminés aromatiques [(1), (2)], de l'histidine (3) et de l'arginine (4). Seuls les gènes agissant sur les étapes de la biosynthèse du tryptophane sont tous liés et alignés dans l'ordre de la séquence biochimique (1). Cette Note présente des résultats concernant les relations de liaison entre les gènes qui interviennent dans deux autres chaînes aboutissant à la formation des acides aminés isoleucine, valine et leucine. La biosynthèse de ces composés a lieu chez de nombreux microorganismes selon le schéma suivant (5) :



Les mutants qui présentent un besoin spécifique pour l'isoleucine seule sont bloqués à la première étape de sa biosynthèse (enzyme : thréonine désaminase). Les enzymes des quatre étapes qui suivent catalysent également des réactions analogues de la formation de la valine et les mutants correspondants ont un besoin double : pour l'isoleucine et la valine. Les mutants qui nécessitent de la leucine sont caractérisés par l'interruption d'une des étapes de la branche qui conduit de la cétovaline à la leucine. Chez *Salmonella typhimurium* les gènes correspondant aux voies menant à l'iso-

leucine et à la valine sont groupés sur le chromosome [6]. Les marqueurs leucine par contre sont situés dans une autre région du génome.

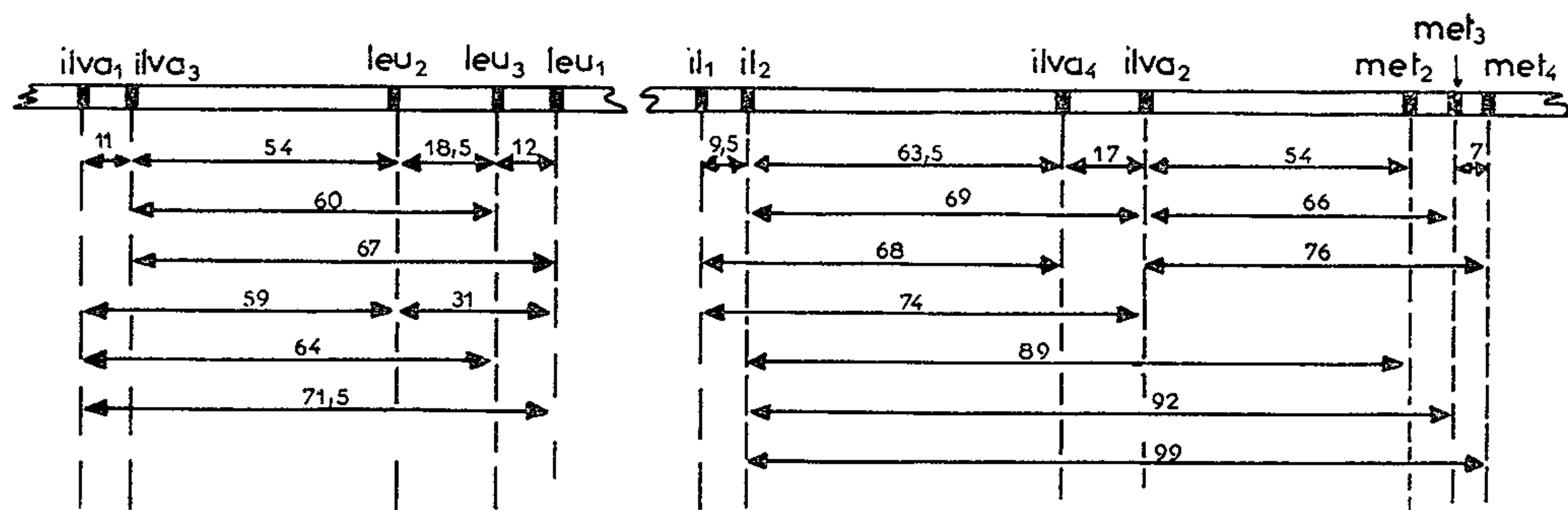
Nous avons isolé de nombreux mutants de *B. subtilis* (souche Marburg; 168 : mutant *indole*$^-$) ayant besoin pour leur croissance soit de l'isoleucine, soit de l'isoleucine et de la valine, soit de la leucine. Tous les mutants isoleucine sont dépourvus d'activité thréonine désaminase. L'exigence double pour isoleucine et valine résulte d'une seule mutation comme en témoignent la réversion simultanée pour les deux besoins nutritifs et l'absence de recombinaison entre les deux caractères. Ces marqueurs doivent correspondre à des lésions qui affectent les enzymes communes aux voies de l'isoleucine et de la valine. Neuf souches ont été utilisées pour l'étude génétique : deux portent des marqueurs isoleucine (il^-), quatre des marqueurs isoleucine et valine ($ilva^-$) et trois des marqueurs leucine (leu^-). Les recherches biochimiques pour la détermination de l'étape à laquelle sont bloquées les différentes souches $ilva^-$ et leu^- sont actuellement en cours. Des expériences préliminaires de nutrition réciproque indiquent que $ilva_2^-$ et $ilva_4^-$ correspondent à une ou deux étapes de la séquence des réactions antérieures à celle (s) qui sont touchées par $ilva_1^-$ et $ilva_3^-$. D'autre part le marqueur leu_1^- correspond à une étape de la biosynthèse de la leucine ultérieure à celle (s) des marqueurs leu_2^- et leu_3^-.

Les souches il_1^-, il_2^-, $ilva_1^-$, $ilva_2^-$, leu_1^- et leu_2^- ont été obtenues par irradiation aux rayons ultraviolets de la souche 168. $Ilva_3^-$, $ilva_4^-$ et leu_3^- furent sélectionnées parmi les clones transformés pour d'autres marqueurs par un DNA de type sauvage traité *in vitro* par l'acide nitreux. Cette méthode permet d'isoler aisément des souches portant des gènes mutés liés aux marqueurs de la souche réceptrice [1]. $Ilva_2^-$ a été trouvé parmi les transformées pour leu_1^+. Pour $ilva_4^-$ et leu_3^- les souches réceptrices étaient respectivement il_1^- et $ilva_1^-$. En utilisant les souches il^- comme réceptrices, nous avons obtenu également des souches possédant des marqueurs méthionine (met^-). Ceci laisse présager qu'une liaison génétique existe entre les couples de marqueurs il_1^- $ilva_4^-$, $ilva_1^-$ leu_3^- et $il_1^-met^-$. Une faible liaison entre un marqueur il^- et un marqueur met^- avait déjà été signalée [7].

Ces indications furent vérifiées par des « croisements » à deux ou trois facteurs réalisés au moyen de transformations entre souches portant un ou deux des marqueurs en cause. Le mode de préparation du DNA et le protocole général des expériences de transformation que nous utilisons ont été décrits précédemment [8]. La conclusion en faveur d'une liaison génétique pour une paire de marqueurs a été fondée sur la concordance d'un ensemble de résultats : *a.* un transfert simultané n'est observé que lorsque les deux marqueurs sont présents dans la même préparation de DNA; avec un mélange de deux préparations, chacune apportant un des marqueurs, il y a transfert indépendant; *b.* le transfert simultané est observé quelle que soit la position respective des marqueurs : *cis* ou *trans* ; *c.* le degré de liaison est indépendant de la concentration en DNA pour les doses corres-

pondant à la portion linéaire de la courbe qui représente la relation entre la fréquence de la transformation pour un marqueur et la quantité de DNA. Le degré de liaison est aisément évalué, par la technique des répliques, dans les cas où chacun des marqueurs confère un phénotype différent. Pour les croisements entre souches de phénotype identique, nous avons déterminé l'*indice de recombinaison* selon la méthode préconisée par Lacks et Hotchkiss [8] : rapport des fréquences relatives des clones de phénotype sauvage pour le caractère étudié obtenues avec le DNA d'un autre mutant et le DNA du type sauvage. Ces fréquences relatives sont calculées par comparaison à la transformation d'un autre marqueur situé sur une autre molécule (*indole*⁻ de la souche 168).

Les résultats des croisements ont mis en évidence les faits suivants : 1° les marqueurs il^- sont tous transférés par la même molécule de DNA. Cette molécule porte également un ensemble de marqueurs $ilva^-$ (parmi



Cartes génétiques de deux segments du chromosome de *B. subtilis* :
I : région $ilva_{1,3}$-*leu*; II : région *il*-$ilva_{2,4}$-*met*. L'ordre des marqueurs a été déterminé par des « croisements » à trois facteurs. Les nombres représentent les pourcentages de recombinaison obtenus par des « croisements » en répulsion à deux facteurs (rapport des recombinés de type sauvage au total des transformés décelables).

lesquels $ilva_2^-$ et $ilva_4^-$), et tous les marqueurs met^- testés; 2° d'autres marqueurs $ilva^-$ (parmi lesquels $ilva_1^-$ et $ilva_3^-$) et tous les marqueurs leu^- étudiés sont localisés sur une molécule différente.

Ces expériences ont permis d'établir des cartes partielles de ces deux segments du chromosome de *B. subtilis* (*figure*). Les fréquences de recombinaison entre marqueurs liés obtenues par l'analyse de deux croisements réciproques à deux points sont, dans la grande majorité des cas, très voisines. Ces valeurs suggèrent l'ordre des marqueurs. Cet ordre a toutefois été vérifié par des « croisements » réciproques à trois facteurs.

Il apparaît donc, que chez *B. subtilis*, les gènes qui gouvernent la biosynthèse de l'isoleucine et de la valine ne sont pas tous liés en un seul bloc comme chez *S. typhimurium*. Il existe au moins deux groupes; l'un comprend le gène de la thréonine désaminase et au moins un des gènes régissant les premières étapes catalysées par des enzymes communes aux deux voies; l'autre est composé d'au moins un gène concernant les deux dernières

étapes où interviennent les enzymes communes, et d'au moins deux gènes de la biosynthèse de la leucine. Les résultats de l'étude biochimique des mutants ainsi que la localisation génétique d'un plus grand nombre de marqueurs permettra de vérifier si la totalité des gènes de structure des enzymes de ces voies biosynthétiques sont situés sur ces deux molécules de DNA.

La position de ces segments sur le chromosome ne peut actuellement être directement déterminée par transformation. Sur la carte du chromosome de *B. subtilis* de Yoshikawa et Sueoka [7], dressée en admettant une réplication polarisée du chromosome, figure une paire de marqueurs il^{-}-met^{-} qui occupe la position terminale et un marqueur leu^{-} situé vers le milieu.

L'existence de deux groupes localisés dans des régions différentes du génome et la découverte d'une liaison entre gènes de la biosynthèse de la leucine et ceux de la biosynthèse de l'isoleucine et de la valine pose des problèmes intéressants concernant la régulation de ces voies chez *B. subtilis*. L'étude de ce système pourrait en outre fournir des renseignements sur le mécanisme de la recombinaison dans le cas de la transformation de *B. subtilis*. On observe en effet sur ces deux segments de DNA une gamme très étendue de valeurs de recombinaison entre marqueurs. Les cas de liaison très forte permettraient l'étude de la recombinaison intracistronique (par exemple l'étude de la structure fine du gène *il*, de la thréorine désaminase). Les cas de liaison très faible sont d'un intérêt particulier. La recombinaison entre il_2^{-} et met_4^{-} est de 99 % (segment II). Par ailleurs sur le segment I nous avons localisé très récemment un marqueur phénylalanine Φala_1^{-}) très faiblement lié aux marqueurs leu^{-} (99 % de recombinaison entre leu_1^{-} et Φala_1^{-}). L'analyse de ces cas de liaison très faible qui n'avaient pas été observés jusqu'à présent chez *B. subtilis* pourrait apporter des précisions sur les dimensions des particules de DNA transformant en solution [10].

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) C. Anagnostopoulos et I. P. Crawford, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 47, 1961, p. 378.

(2) E. W. Nester, M. Schafer et J. Lederberg, *Genetics*, 48, 1963, p. 529.

(3) E. Ephrati-Elizur, P. R. Srinivasan et S. Zamenhof, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 47, 1961, p. 56.

(4) I. Mahler, J. Neumann et J. Marmur, *Biochim. Biophys. Acta*, 72, 1963, p. 69.

(5) M. Freundlich, R. O. Burns et H. E. Umbarger, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 48, 1962, p. 1804.

(6) E. V. Glanville et M. Demerec, *Genetics*, 45, 1960, p. 1359.

(7) H. Yoshikawa et N. Sueoka, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 49, 1963, p. 559.

(8) C. Anagnostopoulos et J. Spizizen, *J. Bact.*, 81, 1961, p. 741.

(9) S. Lacks et R. D. Hotchkiss, *Biochim. Biophys. Acta*, 39, 1960, p. 508.

(10) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Fondation Rockefeller.

(*Laboratoire de Génétique physiologique, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

SÉROLOGIE. — *Existence de groupes sériques chez* Anguilla anguilla *L. Mise en évidence par électrophorèse et autoradiographie de plusieurs types de transferrines.* Note (*) de M. **Jean-Marie Fine**, Mme **Andrée Drilhon**, MM. **Paul Amouch** et **Georges Boffa**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Différents types de transferrines ont été mis en évidence dans le sérum d'*Anguilla anguilla* L., après marquage préalable au ^{59}Fe, par électrophorèse de zone suivie d'autoradiographie.

Trois transferrines, identiques immunologiquement, mais différant entre elles par leur mobilité électrophorétique à pH 8,6, ont été ainsi observées. Nous les avons appelées par ordre de mobilité décroissante Tf A, Tf B et Tf C. Un individu donné présente dans son sérum soit une seule de ces transferrines, soit deux de celles-ci. Les individus présentant une seule transferrine (Tf A/Tf A ou Tf B/Tf B) traduisent l'homozygotie de ce caractère, ceux présentant deux types distincts (Tf A/Tf B, Tf B/Tf C, Tf A/Tf C) l'hétérozygotie.

Introduction. — Dans une Note précédente [1] nous avons montré qu'il existe dans le sérum de l'Anguille des variations individuelles portant sur les globulines de mobilité électrophorétique β et qui se traduisent, lors de l'électrophorèse en gélose, par la présence d'une ou plusieurs β-globulines dont la mobilité électrophorétique et le nombre sont caractéristiques chez un même individu.

Afin de préciser si la protéine responsable de ces variations est la β-globuline transportant le fer (transferrine ou sidérophiline) nous avons utilisé le ^{59}Fe comme marqueur isotopique de la globuline, puis révélé celui-ci par autoradiographie sur les bandes d'électrophorèse.

Matériel et techniques. — Un total de 19 sérums d'anguilles d'avalaison a été étudié après marquage isotopique. Chaque échantillon de sérum est additionné de 50 μl d'une solution de $^{59}FeCl_3$ d'activité spécifique de 3,7 mli/mg, de manière à obtenir dans le sérum une activité de 6 à 7 $\mu Ci/ml$. Après contact pendant 3 h 30 mn à +4°C, le mélange est dialysé 14 h contre une solution de NaCl à 9 ‰ à + 4°C afin d'éliminer le fer, éventuellement non fixé. Après marquage, chaque sérum est soumis à différents types d'électrophorèse de zones :

a. électrophorèse sur papier à pH 8,6, tampon véronal lactate de calcium [2];

b. électrophorèse en gel d'agarose, en tampon véronal, lactate de calcium pH 8,6 [2];

c. à l'analyse immunoélectrophorétique [3] révélée par un immun sérum de lapin antisérum d'anguille [4];

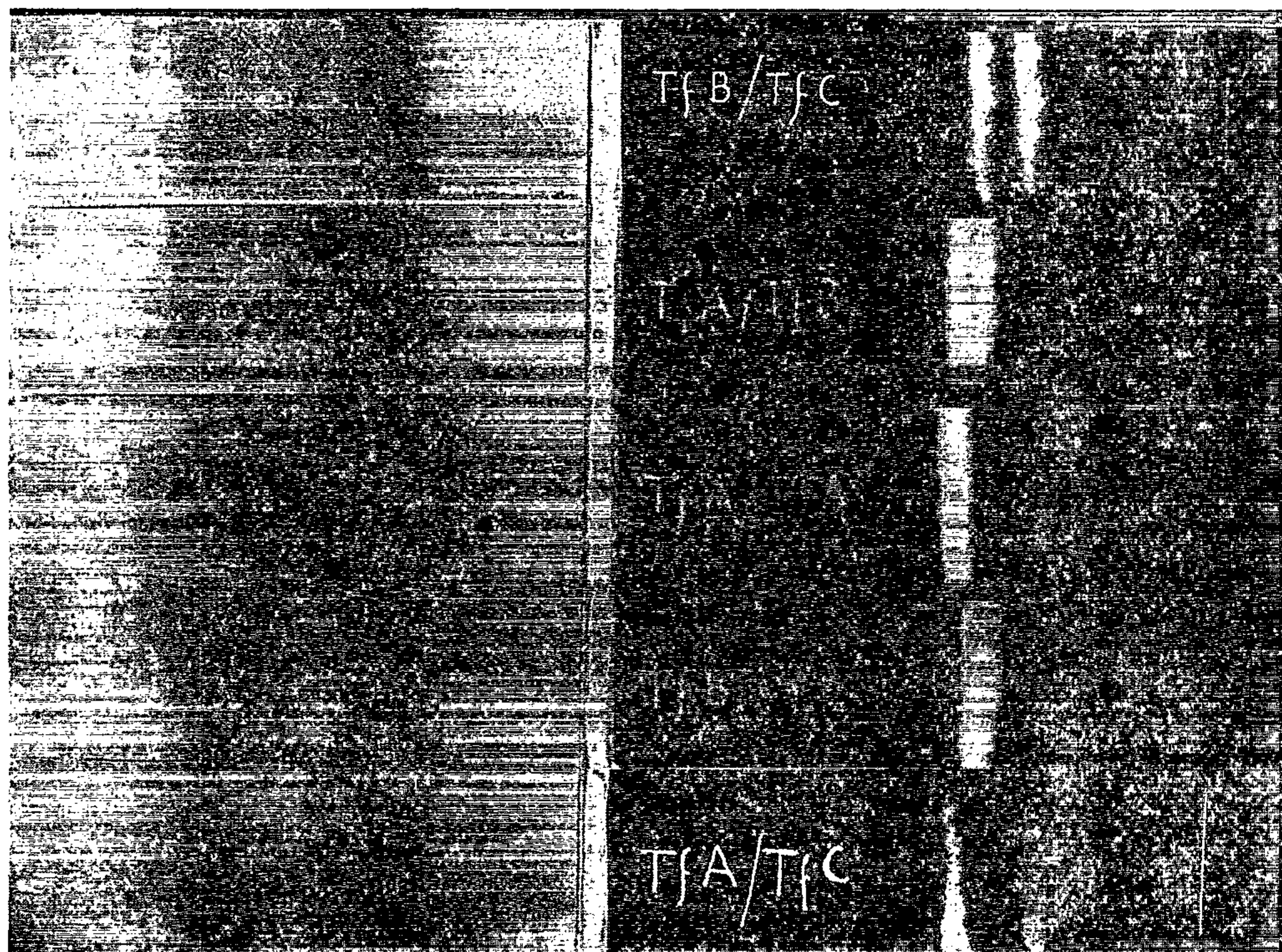
d. à l'électrophorèse en gel d'amidon [5] en système discontinu de tampons tris-borate [6].

Les autoradiographies sont réalisées par contact sur plaque sensible durant des temps variables. L'autoradiographie est précédée d'une fixation

à l'infrarouge de la bande d'électrophorèse sur papier ou de la dessiccation par le même moyen de l'électrophorèse en gel d'agarose.

De même, les gels d'amidon sont plastifiés avant autoradiographie [7].

RÉSULTATS. — *Existence de plusieurs types de transferrines.* — L'électrophorèse sur papier du sérum d'Anguille marqué au ^{59}Fe et suivie d'autoradiographie permet de distinguer, suivant les individus considérés soit une bande unique de transferrine, soit deux bandes présentant la radioactivité. La position de ces bandes permet de poser l'hypothèse de l'existence



Types de transferrines mis en évidence par électrophorèse sur papier dans le sérum d'Anguille :

à gauche : électrophorèses sur papier, coloration des protéines;

à droite : autoradiogrammes des mêmes électrophorèses.

d'au moins trois transferrines de mobilités électrophorétiques différentes (*figure*) :

— une transferrine A (la plus mobile au pH 8,6);

— une transferrine B (moins mobile que A mais plus mobile que C);

— enfin une transferrine C (plus lente que B).

Si l'on émet l'hypothèse que la transmission de ces transferrines est sous la dépendance de deux gènes, on obtiendra les possibilités indiquées dans le tableau I. Celui-ci retrace la fréquence des phénotypes que nous avons pu observer dans nos expériences.

TABLEAU I.

Génotypes.		Phénotypes.	Fréquence sur 19 sérums étudiés.
TfA/TfA	(Homozygote A)	TfA	2
TfB/TfB	(» B)	TfB	7
TfC/TfC	(» C)	TfC	0
TfA/TfB	(Hétérozygote AB)	TfAB	6
TfB/TfC	(» BC)	TfBC	3
TfA/TfC	(» AC)	TfAC	1

L'individualisation de ces phénotypes est beaucoup moins nette après électrophorèse en gel d'agarose, par suite de la diffusion de la radioactivité dans ce support tout autour des transferrines. En gel d'amidon, les différences sont plus nettes qu'en gel d'agarose.

L'analyse immunoélectrophorétique permet de montrer que ces différents types de transferrines ne diffèrent pas sur le plan immunochimique et présentent une ligne de précipitation unique. Dans le cas des hétérozygotes, cette ligne de précipitation présente une double courbure reflétant l'identité immunologique des transferrines différant entre elles par leur mobilité.

DISCUSSION. — La découverte de l'électrophorèse en gel d'amidon a permis à O. Smithies ([5]) de démontrer l'existence, chez l'Homme, de variations individuelles génétiquement transmises portant sur une globuline sérique : l'haptoglobine. L'utilisation de ce même support d'électrophorèse suivi d'une révélation par autoradiographie à permis à ce même auteur de démontrer dans le sérum humain, l'existence d'un autre système de groupes sériques, porté par les transferrines [([8]), ([9])]. Appliquée à l'étude du sérum de diverses espèces animales, l'électrophorèse en gel d'amidon, à permis de constater l'existence de plusieurs types de transferrines chez le Bœuf et le Mouton ([10]), le Chimpanzé [([11]), ([12])], le Singe Rhésus ([13]), la Poule ([14]), enfin chez certains Reptiles et Amphibiens ([15]). Chez les Poissons, l'existence d'une protéine fixant le ^{59}Fe a été mise en évidence chez *Caranx sexfasciatus* (Jack) ([16]).

Plus récemment, un polymorphisme des transferrines a été décrit chez la Carpe ([17]). Cependant, la mise en évidence de ces divers types de transferrines, a toujours nécessité l'*utilisation de l'électrophorèse en gel d'amidon*, alors que les trois transferrines (Tf A, Tf B et Tf C) que nous avons mises en évidence chez *Anguilla anguilla* sont aisément distinguées par *simple électrophorèse sur papier suivie d'autoradiographie.* Ceci indique que ces transferrines diffèrent uniquement, entre elles par leurs charges électriques.

(*) Séance du 23 décembre 1963.
([1]) A. DRILHON et J.-M. FINE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4044.
([2]) J. HIRSCHFELD, *Science Tools*, 7, 1960, p. 18.
([3]) P. GRABAR et P. BURTIN, *Analyse immunoélectrophorétique*, Masson et Cie, Paris, 1960.

(4) J.-M. Fine et A. Drilhon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3241.
(5) O. Smithies, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 629.
(6) M. D. Poulik, *Nature*, 180, 1957, p. 1477.
(7) J. Groulade, J.-M. Fine et C. Ollivier, *Nature*, 191, 1961, p. 72.
(8) O. Smithies et O. Hiller, *Biochem. J.*, 72, 1959, p. 121.
(9) E. R. Giblett, C. G. Hickman et O. Smithies, *Nature*, 183, 1959, p. 1589.
(10) G. C. Ashton, *Nature*, 180, 1957, p. 917; 182, 1959, p. 370 et 1102.
(11) S. H. Boyer et W. J. Young, *Nature*, 187, 1960, p. 1035.
(12) M. Goodman et A. J. Riopelle, *Nature*, 197, 1963, p. 261.
(13) M. Goodman et R. C. Wolf, *Nature*, 197, 1963, p. 1128.
(14) A. L. Ogden, J. R. Morton, D. G. Gilmour et E. M. Mc Dermid, *Nature*, 195, 1962, p. 1026.
(15) H. C. Dessauer, W. Fox et W. L. Hartwig, *Comp. Biochem. Physiol.*, 5, 1962, p. 17.
(16) B. S. Blumberg, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 104, 1960, p. 25.
(17) R. Creyssel, Communication personnelle.

(*Laboratoire de Physiologie des Êtres marins,*
Institut Océanographique,
et *Centre National de la Transfusion sanguine.*)

PATHOLOGIE DES INVERTÉBRÉS. — *Influence de* Nemeritis canescens *Grav.* (Ichneumonidæ) *dans le déclenchement de l'épizootie a* Bacillus thuringiensis *Chez* Ephestia kühniella *Zell.* Note (*) de M. **Edward Kurstak**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La présence simultanée de *Bacillus thuringiensis* Berliner (Bacillacées) et de *Nemeritis canescens* Grav. (Hym. *Ichneumonidæ*) chez un même hôte *Ephestia kühniella* Zell. (Lep. *Pyralidæ*) offre un exemple de multiparasitisme par lequel la survie des larves de l'Insecte entomophage est assurée dans certaines conditions d'intoxication subléthale par la bactérie; tandis qu'une autre forme d'infection microbienne est favorisée par l'Hyménoptère à l'occasion de l'introduction de sa tarière dans la chenille hôte pour y déposer son œuf, et dans certaines conditions de contamination du milieu-farine par *B. thuringiensis*.

La présence simultanée dans les conditions naturelles de deux types parasitaires, microbien *Bacillus thuringiensis* et entomophage *Nemeritis canescens Grav.*, chez le même hôte *Ephestia kühniella* Zell (1), nous a conduit à étudier les relations éthologiques et physiologiques entre l'intoxication par *Bacillus thuringiensis* et le parasitisme par *Nemeritis canescens* Grav.

Dans nos essais au laboratoire, nous avons utilisé la préparation étalon E 61 (2) d'une production industrielle française de *Bacillus thuringiensis* Berliner var. *thuringiensis*, groupe biochimique I (3), et nous avons choisi des doses subléthales de 1, 3 et 5 % d'après les données des travaux de Yamvrias (4).

La préparation bactérienne était soigneusement mélangée avec de la farine, et l'aliment contaminé placé dans des boîtes plastiques de 9×6×2cm qui contenaient chacune 10 chenilles d'*Ephestia kühniella* Zell.

Deux classes de chenilles de l'hôte furent établies suivant leur poids (entre 20 et 30 mg d'une part et 30 et 40 mg d'autre part) correspondant aux derniers stades larvaires parasités par *N. canescens*.

Nous ne prendrons provisoirement en considération que les essais effectués avec des chenilles pesant de 20 à 30 mg.

Le parasite *N. canescens* était mis en contact avec l'hôte pendant une période de 48 h, en nombre de 1, 5, 10 individus par lot de 10 chenilles suivant le schéma ci-dessous :

A. 10 chenilles en présence de farine contaminée (1, 3 et 5 % de E 61).

B. 10 chenilles en présence de farine contaminée (1, 3 et 5 % de E 61) et simultanément de 1, 5, 10 imagos de *N. canescens*.

C. 10 chenilles en présence de farine saine et de 1, 5 et 10 imagos de *N. canescens*.

Les résultats obtenus (série A) mettent en évidence une mortalité relativement faible, de l'Insecte hôte, due à l'intoxication par *Bacillus thuringiensis* par voie buccale, confirmant les résultats de Yamvrias. Cette mortalité suivant les doses est de 24, 40 et 61 % pour les chenilles de la classe I pesant de 20 à 30 mg.

Les résultats qui viennent d'être évoqués servent d'étalons de comparaison à l'égard de ceux de la série B, dans laquelle le sexpériences consistaient à étudier dans quelle mesure la présence de deux formes parasitaires, microbienne et entomophage, appliquées simultanément sur le même hôte favorisait le déclenchement d'une épizootie bactérienne.

Dans ces conditions, la mortalité de l'Insecte hôte augmente nettement et se situe entre 38 et 99 % lorsqu'il y a intervention du parasite entomophage en plus de la bactérie.

Notons que l'augmentation de mortalité est encore plus nette pour les chenilles pesant de 30 à 40 mg puisqu'elle varie entre 33 et 99 %, après l'intervention de *N. canescens*, en comparaison avec 4, 1 et 27 % de chenilles mortes dans le cas de l'ingestion libre des spores et cristaux de *B. thuringiensis* seulement.

Par ailleurs, dans d'autres expériences qui ne sont pas relatées ici, nous nous sommes rendu compte d'une excellente survie des parasites entomophages dont l'hôte subit une intoxication bactérienne per-orale et subléthales, 72 h après le dépôt de l'œuf de *N. canescens*.

Ainsi, la présence du parasite entomophage, lequel est susceptible de supporter une telle intoxication sans inconvénient pour son évolution, semble favoriser le déclenchement de l'épizootie bactérienne.

Les symptômes cliniques de cette infection se manifestent assez brusquement à la fin des premières 24 h, pour la plupart des cas. La chenille sur toute sa partie du corps devient rapidement noire, et meurt. Ces symptômes sont tout à fait différents de ceux qui résultent d'une intoxication par les toxines-cristaux absorbés par voie orale, tels que les a décrits Yamvrias.

Nous avons pensé que cette action favorisante pourrait résulter des blessures produites par la tarière de l'Hyménoptère au moment du dépôt de l'œuf dans l'hôte; ces blessures constitueraient une voie de pénétration des spores de la bactérie contenus dans le milieu farine dans lequel évoluent les chenilles d'*Ephestia kühniella*.

Pour nous en rendre compte expérimentalement, nous avons provoqué des blessures dans le corps de chenilles au moyen de piqûres artificielles, en condition aseptique, imitant celles du parasite entomophage. Ensuite, une partie des chenilles étaient placées dans la farine contaminée par *Bacillus thuringiensis* (1, 3 et 5 % de E 61), et les autres furent saupoudrées avec une préparation de 3, 5 et 100 % de E 61.

Les chenilles après poudrage étaient placées dans des boîtes plastiques vides, où les possibilités d'intoxication par voie buccale n'existaient pas.

Dans les deux cas se manifeste une nette augmentation de mortalité due à *Bacillus thuringiensis*, par rapport aux chenilles témoin intoxiquées uniquement par voie buccale.

La mortalité des chenilles augmente avec le nombre de blessures provoquées, ainsi qu'avec la dose de *B. thuringiensis*. Par exemple, pour

la dose de 5 % de E 61, la mortalité de chenilles ayant une blessure est de 30 % tandis qu'elle atteint 90 % pour cinq blessures.

Les chenilles ayant subi des piqûres artificielles et mises dans la farine saine ont une mortalité qui ne dépasse pas 20 %, pour un nombre maximum de cinq blessures provoquées, et presque nulle pour une seule blessure; cette mortalité résulte surtout d'accidents techniques de manipulations.

L'accroissement de mortalité avec le nombre de piqûres est comparable à celui qui est observé dans les cas de superparasitisme avec *Nemeritis canescens* où chaque larve de l'hôte reçoit un nombre plus au moins grand de coups de tarière.

Au reste, la tarière de *N. canescens* ayant séjourné pendant 24 h. dans un milieu contaminé, est elle-même contaminée comme le prouve, par ensemencement sur gélose nutritive, le développement d'une culture de *Bacillus thuringiensis.*

En conclusion, dans l'état actuel de nos recherches nous constatons que l'action parasitaire simultanée de *Bacillus thuringiensis* Berliner et de *Nemeritis canescens* Grav. sur un même hôte, provoque une nette augmentation de mortalité de l'hôte manifestée par une infection bactérienne distincte de l'intoxication classique par ingestion de spores et de cristaux de *B. thuringiensis.*

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) E. KURSTAK, *Entomophaga,* 1964 (sous presse).
(2) A. BURGERJON, *Ann. Epiph.,* 13, 1962, p. 59-72.
(3) H. DE BARJAC et A. BONNEFOI, *Entomophaga,* 7, n° 1, 1962, p. 5-31.
(4) C. YAMVRIAS, *Entomophaga,* 7, n° 2, 1962, p. 101-160.

(*Station de Recherches de Lutte biologique et de Biocœnotique, I. N. R. A., La Minière, par Versailles.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JANVIER 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE

L'Académie reçoit les lettres de candidatures :

— de M. **René Lucas**, à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Gustave Ribaud*;

— de M. **Bernard Halpern**, à la place d'Académicien libre vacante par la mort de M. *Camille Gutton*.

M. **Esmaïl Feylessoufi**, adresse des remerciements pour la distinction accordée à ses travaux.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 23 octobre 1961, et enregistré sous le n° 14.250 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Chimie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conférences données au Palais de la Découverte : 1° le 2 mars 1963, n° D 91, par Henry Guerlac : *Newton et Epicure*; 2° le 9 mars 1963, n° A 294 par V. Jacques Weil : *Problèmes actuels de la lutte antituberculeuse en France*; 3° le 23 mars 1963, n° A 295, par Guillaume Valette : *Inhibitions enzymatiques et actions médicamenteuses*. 4° le 4 mai 1963, n° D 90, par Raoul Michel May : *Les Zoologistes français aux États-Unis au début du XIXe siècle*; 5° le 25 mai 1963, n° A 292, par Henri Dessens : *Physiciens et sorciers faiseurs de pluie*.

2° Comité National Français d'Astronomie. *Colloque* 1962 (25-30 mai) *Structures galactiques et extra-galactiques*.

3° Id. *Rapports scientifiques des Conseillers. Présentés à l'Assemblée Générale du 29 mai 1962.*

4° Commissariat à l'énergie atomique : Rapport C. E. A. *Études Économiques* I.

5° Traité de Physique théorique et de physique mathématique : XX *Théorie dialectique des probabilités englobant leurs calculs classique et quantique,* par GEORGES BODIOU.

6° Collection Techniques économiques modernes : *Les Formes modernes de la Concurrence,* par A. PIATIER. W. KRELLE, J. AUSTRUY, D. MORAN, M. PEYRARD, J. F. BESSON, G. RULLIÈRE, J. OUSSET, P. KENDE. *Préface d'*ANDRÉ MARCHAL.

7° Les Grands problèmes des Sciences : *La méthode axiomatique dans les Mécaniques classiques et nouvelles. Actes du 4e Colloque international de Logique et Philosophie des Sciences, tenu sous la présidence d'*ALBERT CHATELET.

8° Laboratoire de Géomorphologie. *La région moyenne du Haut Rio Branco (Brésil)* par YVONNE BEIGBEDER.

9° California Academy of Sciences. *Galapagos Islands : A Unique Area for Scientific Investigations.*

10° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section Sibérienne : *Tourboulentnyï pogranitchnyï sloï sjimaemogo gaza (Couche limitrophe turbulente de gaz comprimés),* par SAMSON SEMENOVITCH KOUTATELADZE et ALEKSANDR IVANOVITCH LEONT'EV.

— Id. Id. Naoutchnyï sovet tektonike Sibiri i Dal'nego Vostoka. *Tektonika Sibiri* (Tom I), (*Tectonique en Sibérie,* Tome I).

— Id. Id. Institut de Biologie : *Lesnye resoursy i lesorastitel'noe raïonirovanie Sibiri i Dal'nego Vostoka (Ressources forestières et quadrillage des espèces forestières de Sibérie et d'Extrême Orient),* par GEORGIÏ VASIL'EVITCH KRYLOV.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le Président annonce le décès, survenu à Rome, le 13 janvier 1964, de M. **GINO CASSINIS**, Correspondant pour la Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **PIERRE TARDI**.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Pol Swings** et **Daniel Bovet** sont élus Associés étrangers en remplacement de MM. *Niels Bohr* et *David Keilin*, décédés.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité Secret.

La Séance est levée à 16 h 30 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE DES RELATIONS. — *Catégories définies par l'association de rapports logiques d'inclusion ou d'exclusion, vis-à-vis de p classes d'éléments dans un même espace.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**, Membre de l'Académie.

Compléments à la Note du 21 octobre 1963 (*Comptes rendus*, 247, 1963, p. 2594) pour en rectifier certains points et mener l'étude à son terme.

Je dois reprendre et compléter l'étude entreprise dans ma Note du 21 octobre 1963 dont je rappelle d'abord le sujet.

Dans l'espace U on suppose l'existence d'une collection S_p de *p classes* $A_1, \ldots, A_p$ formées d'éléments de U. Ces classes sont variables.

Une *catégorie* $C = C(S_p)$ est constituée par les éléments de U vérifiant un système de conditions associées, dont chacune exprime que l'élément peut appartenir à la fois à certaines classes $A_{i_1}, \ldots, A_{i_k}$ sous la réserve d'être alors étrangères à d'autres A_j de S_p. La catégorie $C(S_p)$ dont tous les éléments ont des rapports conditionnés avec chacune des p classes A_p de S_p est figurée par une fonction algébrique $f_p(A_1, \ldots, A_p)$, linéaire en chacune des variables $A_1, \ldots, A_p$, et où celles-ci désignant à la fois une classe et sa fonction caractéristique, f_p est la fonction caractéristique de C. Elle prend uniquement les valeurs o et 1 quand les A_i sont indifféremment égaux à o ou à 1.

Enfin, U, toujours numériquement égal à 1, peut être à volonté introduit en facteur, et à toute puissance positive, dans tout monome de f_p.

Nous distinguons les catégories C en *positives* C^+ et *négatives* C^-, tout élément d'une C^+ appartenant à l'une au moins des A_i, tandis que C^- contient des éléments étrangers à toutes les A_j de S_p. La complémentaire dans U d'une C^+, soit $U - C^+$ est une C^- et réciproquement. Il peut être nécessaire en certaines questions d'adjoindre aux C^+ l'ensemble vide σ et aux C^- l'univers U.

Aux C^+ et aux C^- correspondront respectivement f_p^+ (sans terme indépendant des A_i) et f_p^- commençant (ordonnée) par U (ou 1); g_p désignera une catégorie indifféremment positive ou négative.

Pour k quelconques des classes A_i nous considérons leur ensemble commun propre, représenté par :

$$(1)\qquad A_{i_1}\ldots A_{i_k}(U - A_{j_1})\ldots(U - A_{j_{p-k}}).$$

Dans une application particulière, les A_i peuvent ne pas avoir de partie commune étrangère à tous les A_j. Il s'agit ici de classes *générales*, comme en algèbre ou en analyse on raisonne sur des nombres, des fonctions, indépendamment de leurs valeurs, de leurs données propres, pour lesquelles certaines hypothèses d'un théorème perdent leur sens.

Désignons par φ_n une quelconque des expressions (1), où $k \geq 1$. Leur nombre est $2^p - 1$; φ_n et φ_q non identiques définissent deux ensembles disjoints. Car une au moins des A_m figure par le facteur A_m dans l'une

et par le facteur $U - A_m$ dans l'autre. Si $\varphi_n = 1$, tous les autres φ_q sont nuls. Dès lors, les α_n prenant indifféremment les valeurs 0 ou 1, mais les α_n n'étant pas tous nuls à la fois,

$$(1) \qquad \sum \alpha_n \varphi_n$$

représente toutes les catégories f_r^+ $(r \leq p)$ formées par r des p classes de S_p. Ces catégories sont au nombre de $2^{2^p-1} - 1$. Pour obtenir le nombre des $f_p^+(S_p)$, il faut retrancher du précédent le nombre des f_r^+ distincts pour $r \leq p-1$.

Le développement des φ_n dans la formule (2), avec les réductions de termes, conduit à une expression de $2^p - 1$ termes au plus. Ce nombre est atteint pour tous les α_n égaux à 1, ce qui donne la catégorie $\sum A_p$ exprimée par $U - (U - A_1)\ldots(U - A_p)$.

Les $f_r^- = U - f_r^+$ donnent l'inversion des rapports logiques exprimés par les f_r^+.

Aux signes + signifiant « ou » de f^+ correspondent dans $U - f^+$ des « et » (conjointement, simultanément). Aux produits $A_{i_k}\ldots A_{i_k}(U - A_{j_1})\ldots(U - A_{j_{p-k}})$ correspondent « ou bien non A_i, ..., ou bien non A_{i_k}, ou bien A_{j_1}, ..., ou bien $A_{j_{p-k}}$ »; $U - A_1A_2$ signifie « ou bien non A_1, ou bien non A_2 », soit

$$(U - A_1) + (U - A_2) - (U - A_1)(U - A_2).$$

Connaissant les $g_q(S_{p-1})$ $(q \leq p-1)$ pour $S_{p-1}(A_1, \ldots, A_{p-1})$, comment obtiendra-t-on les $f_m^+(S_p)$? Ce problème a été abordé, mais non résolu dans ma Note d'octobre.

Faisant successivement $A_p = 0$ et $A_p = 1$ dans $f_m^+(S_p)$, on trouve

$$f_m^+(S_p) = f_r^+(S_{p-1})(U - A_p) + A_p g_s(S_{p-1}) \qquad (r \text{ et } s \leq p-1),$$

avec les précisions suivantes :

1° $f_r^+(S_{p-1}) = 0$ et $g_s(S_{p-1}) = U$ (ou 1) sont admis;

2° Si A_p est dans f_m^+, f_r^+ diffère de g_s. Sinon

$$f_m^+ = f_m^+(U - A_p) + A_p f_m^+;$$

En poursuivant on met f_m^+ sous la forme (2);

3° Pour avoir seulement les $f_p^+(S_p)$, tout A_i pour $i \leq p-1$ doit figurer, soit dans $f_r^+(S_{p-1})$, soit dans $g_s(S_{p-1})$.

Exemples. — I. $f_1^+(A_1)$ est 0 et A_1; $g_1(A_1)$ est 0, A_1, U, $U - A_1$.

II. $f_2^+(A_1 A_2)$ s'obtient en ajoutant [sous la condition $f_1^+(A_1) \neq g_1(A_1)$] : 0 ou $A_1(U - A_2)$ à 0, A_1A_2, A_2 ou $A_2(U - A_1)$. On obtient

0, A_2A_1, A_2, $A_2(U - A_1)$; $A_1(U - A_2)$, A_1; $A_1(U - A_2) + A_2$; $A_1(U - A_2) + A_2(U - A_1)$.

Finalement :

0, A_1, $A_2 . A_1A_2$, $A_1 - A_1A_2$, $A_2 - A_1A_2$, $A_1 + A_2 - A_1A_2$, $A_1 + A_2 - 2A_1A_2$.

III. Pour avoir les f_m^- (A_1, A_2, A_3), d'une part on multiplie par $U - A_3$ les huit dernières expressions obtenues, puis par A_3 les mêmes suivies des huit complémentaires U, $U - A_1$, $U - A_2$, ..., $U - A_1 - A_2 + 2A_1A_2$; et l'on ajoute les premiers résultats aux seconds en observant la seconde règle posée. On trouve 127 C^+ (S_3). Pour avoir les $f_3^+(A_1, A_2, A_3)$, ou bien on observe la troisième règle, et l'on trouve directement 109 catégories; ou bien des 127 $f_m^-(S_3)$ on retranche sept f_q^+ (A_1, A_2), puis six f_q^- (A_1, A_3) (A_1 a déjà disparu), enfin cinq f_2^+ (A_1, A_2), donc en tout 18 formes, soit 109 restantes.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(*Département de Mathématiques,*
Institut Henri Poincaré, 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ALGÈBRE. — *Sur la décomposition des représentations des* C^**-algèbres.*
Note (*) de M. **Alain Guichardet**, présentée par M. Gaston Julia.

Soient A une C*-algèbre séparable et $\tilde{A}$ son quasi-dual (espace des classes de quasi-équivalence de représentations factorielles); on sait associer à toute classe de quasi-équivalence π de représentations de A une classe d'équivalence $\mathcal{C}(\pi)$ de mesures boréliennes standard sur $\tilde{A}$ (décomposition centrale); on sait aussi associer à toute telle classe de mesures C une classe de quasi-équivalence de représentations $\mathcal{R}(C)$; on a toujours $\mathcal{R}(\mathcal{C}(\pi)) = \pi$; par contre, l'égalité $\mathcal{C}(\mathcal{R}(C)) = C$ n'est pas toujours vérifiée; on se propose ici de donner des conditions pour qu'elle le soit.

Introduisons quelques notations : pour toute classe C de mesures boréliennes standard sur $\tilde{A}$ on note Z une partie borélienne standard portant C; $\pi = \int^{\oplus} \pi_\zeta \, d\nu(\zeta)$ un élément de $\mathcal{R}(C)$ avec $\nu \in C$ et $\pi_\zeta \in \zeta$; H [resp. H (ζ)] l'espace de π (resp. π_ζ); $\mathfrak{A}$ [resp. $\mathfrak{A}(\zeta)$] l'algèbre de von Neumann engendrée par $\pi(A)$ [resp. $\pi_\zeta(A)$]; $\mathfrak{Z}$ l'algèbre des opérateurs diagonalisables; $\mathfrak{Y}$ le centre de $\mathfrak{A}$ (on a $\mathfrak{Y} \subset \mathfrak{Z} \subset \mathfrak{A}'$). Dire que $\mathcal{C}(\mathcal{R}(C)) = C$ équivaut à dire que $\mathfrak{Z} \subset \mathfrak{A}$ et alors $\mathfrak{Z} = \mathfrak{Y}$.

Proposition 1. — *Pour une classe de mesures* C *les conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) $\mathcal{C}(\mathcal{R}(C)) = C$;

(ii) *pour toute partie borélienne* E *de* $\tilde{A}$, $\mathcal{R}(C \mid E)$ *et* $\mathcal{R}(C \mid \tilde{A} - E)$ *sont disjointes;*

(iii) *pour toute partie borélienne* E *de* $\tilde{A}$ *il existe une suite* $x_n \in A$ *telle que les nombres* $\sup\operatorname{ess}_{\zeta \in \tilde{A}} \| \zeta(x_n) \|$ *soient bornés et que* $\zeta(x_n)$ *converge fortement vers* 1 (*resp. vers* 0) *pour presque tout* $\zeta \in E$ (*resp.* $\tilde{A} - E$).

Démonstration.

(i) $\Rightarrow$ (iii) : on a par hypothèse $\mathfrak{Z} \subset \mathfrak{A}$; le projecteur diagonalisable correspondant à E est limite forte d'une suite $\pi(x_n)$, d'où l'assertion.

(iii) $\Rightarrow$ (ii) : posons

$$\pi' = \int_E^{\oplus} \pi_\zeta \, d\nu(\zeta) \in \mathcal{R}(C \mid E);$$

$$\pi'' = \int_{\tilde{A}-E}^{\oplus} \pi_\zeta \, d\nu(\zeta) \in \mathcal{R}(C \mid \tilde{A} - E);$$

$\pi'(x_n)$ et $\pi''(x_n)$ convergent fortement resp. vers 1 et 0; π' et π'' ne peuvent donc avoir de sous-représentations équivalentes non nulles.

(ii) $\Rightarrow$ (i) : définissons π' et π'' comme ci-dessus et notons P′ et P″ les projecteurs de $\mathfrak{A}'$ correspondants; on a $P' + P'' = 1$, mais d'après l'hypothèse P′ et P″ ont des supports centraux orthogonaux; ils sont donc égaux à ces supports et appartiennent à $\mathfrak{A}$; finalement $\mathfrak{A}$ contient tous les projecteurs diagonalisables, donc $\mathfrak{Z}$.

Remarque. — L'équivalence (i) $\Leftarrow$ (ii) est due à J. A. Ernest [([2]), prop. 7].

COROLLAIRE. — *Toute classe de mesures* C *concentrée sur une partie dénombrable vérifie* $\mathcal{C}(\mathcal{R}(C)) = C$.

C'est un corollaire de l'implication (ii) $\Rightarrow$ (i).

PROPOSITION 2. — *Si une classe de mesures* C *est concentrée sur une partie borélienne standard* Z *dont les éléments ont deux à deux des noyaux distincts, on a* $\mathcal{C}(\mathcal{R}(C)) = C$. (Résultat dû à E. G. Effros ([1]), th. 4.3).

Tout d'abord on sait que si π est factorielle, les π_ζ ont presque toutes même noyau; l'hypothèse entraîne alors que C est ponctuelle. Sans plus faire d'hypothèse sur π, notons $H = \int_Y^\oplus H(\eta)\, d\mu(\eta)$ une décomposition de H associée à $\mathcal{Y}$; $\mathfrak{A} = \int^\oplus \mathfrak{A}(\eta)\, d\mu(\eta)$ une décomposition de $\mathfrak{A}$; φ une application de Z sur Y correspondant à l'injection canonique $\mathcal{Y} \to \mathcal{Z}$ [*cf.* ([3]), § 5, prop. 2]; $\nu = \int \nu_\eta\, d\mu(\eta)$ une désintégration de ν relative à φ; on sait (*loc. cit.*) qu'on peut identifier $H(\eta)$ à $\int^\oplus H(\zeta)\, d\nu_\eta(\zeta)$ et $\mathfrak{A}(\zeta)$ à $\int^\oplus \mathfrak{A}(\zeta)\, d\nu_\eta(\zeta)$; π est alors décomposée en représentations factorielles $\pi_\eta = \int^\oplus \pi_\zeta\, d\nu_\eta(\zeta)$; d'après ce qui a été dit plus haut, les mesures ν_η sont ponctuelles, d'où $\mathcal{Z} = \mathcal{Y}$.

COROLLAIRE. — *Toute classe de mesures* C *concentrée sur le sous-ensemble de* $\tilde{A}$ *formé des classes de représentations irréductibles normales vérifie* $\mathcal{C}(\mathcal{R}(C)) = C$.

PROPOSITION 3. — *Toute classe de mesures* C *concentrée sur le sous-ensemble de* $\tilde{A}$ *formé des classes de représentations de type fini vérifie* $\mathcal{C}(\mathcal{R}(C)) = C$.

On sait [([4]), chap. I, § 3, lemme 3] que si π est factorielle, les π_ζ sont presque toutes quasi équivalentes; l'hypothèse entraîne alors que C est ponctuelle; la démonstration s'achève comme celle de la proposition 2.

PROPOSITION 4. — *Une classe de mesures* C *concentrée sur le sous-ensemble de* $\tilde{A}$ *formé des classes de représentations irréductibles vérifie* $\mathcal{C}(\mathcal{R}(C)) = C$ *si et seulement si* $\mathcal{R}(C)$ *est de type* I.

La condition est trivialement nécessaire; pour montrer qu'elle est suffisante on peut supposer les π_ζ irréductibles; alors $\mathcal{Z}$ est une sous-algèbre abélienne maximale de $\mathfrak{A}'$; notons $\hat{\mathcal{R}}_0$ la classe de relations d'équivalence sur Z correspondant à la sous-algèbre $\mathcal{Y}$ de $\mathcal{Z}$ [([3]), § 3, prop. 3]; (M resp. M') la partie de Z correspondant au plus grand projecteur de $\mathcal{Z}$ relativement discret (resp. continu) par rapport à $\mathcal{Y}$ [([3]), § 6, prop. 7]; $\hat{\mathcal{R}}_1$ la classe de relations d'équivalence sur Z correspondant à la partition $Z = M \cup M'$; d'après ([3]) (§ 7, th. 1), $\sup(\hat{\mathcal{R}}_0, \hat{\mathcal{R}}_1)$ est la plus fine des classes de relations d'équivalence à graphes mesurables ν-compatibles avec le groupe Γ des

permutations de Z correspondant aux opérateurs unitaires de $\mathcal{A}'$ qui conservent globalement $\mathfrak{Z}$; mais Γ est réduit à l'identité car, appliquant ([3]) (§ 4, prop. 1), on voit que pour tout $s \in \Gamma$, π_ζ et $\pi_{s\zeta}$ sont équivalentes pour presque tout ζ; sup $(\hat{\mathcal{R}}_0, \hat{\mathcal{R}}_1)$ contient donc la relation d'équivalence dont les classes sont les points; ceci signifie que presque partout chaque classe D selon $\hat{\mathcal{R}}_0$ contient au plus un point de M et un point de M'; si l'on se rappelle que chaque classe D selon $\hat{\mathcal{R}}_0$ porte une des mesures ν_η qui fournissent une désintégration de ν, et que $\nu_\eta \mid M$ et $\nu_\eta \mid M'$ sont resp. atomique et diffuse, on voit que presque partout $\nu_\eta \mid M'$ est nulle, donc que D se réduit à un point; d'où $\mathfrak{Z} = \mathfrak{Y}$.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) E. G. Effros, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 107, 1963, p. 83-106.

(2) J. A. Ernest, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 104, 1962, p. 252-277.

(3) A. Guichardet, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 89, 1961, p. 77-101.

(4) A. Guichardet, *Ann. Inst. Fourier*, 13, 1963, p. 1-81.

(48, *rue Rapatel, Montreuil, Seine.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Algèbre élémentaire dans les catégories avec multiplication.* Note (*) de M. **Jean Bénabou**, présentée par M. Jean Leray.

Extension aux catégories avec multiplication des notions d'algèbre élémentaire. Applications à l'algèbre homologique.

1. Notations et définitions. — Soit $\mathcal{M}$ une catégorie avec multiplication (c. m.) (1), la propriété de cohérence des isomorphismes canoniques [axiome 1 de (1)], permet d'identifier les différents produits qu'on peut former à partir de n termes en changeant la façon de mettre les parenthèses. Ainsi nous noterons $A_1 \otimes A_2 \otimes A_3$ indifféremment pour $A_1 \otimes (A_2 \otimes A_3)$ ou $(A_1 \otimes A_2) \otimes A_3$.

Si $\mathcal{M} = (\mathcal{A}, \otimes, \Lambda, \theta, \gamma, \delta)$ est une c. m. on définit sur $\mathcal{A}$ la multiplication $\overline{\otimes}$, dite *opposée* de $\otimes$, par : $\overline{\otimes} = \otimes \circ S$, où S désigne la symétrie : $\mathcal{A} \times \mathcal{A} \to \mathcal{A} \times \mathcal{A}$, $(A_1, A_2) \leadsto (A_2, A_1)$. En prenant $\overline{\Lambda} = \Lambda$ et en définissant $\overline{\theta}$, $\overline{\gamma}$, $\overline{\delta}$ de manière évidente, on obtient une c. m. dite *opposée* de $\mathcal{M}$ et notée $\mathcal{M}^{\mathrm{op}}$.

Définition 1. — Une *commutation* dans $\mathcal{M}$ est un morphisme de foncteurs

$$\sigma : \quad \otimes \to \otimes \circ S.$$

vérifiant :

(1) $\sigma \circ (\sigma \star S) = \mathrm{id}$ et $(\sigma \star S) \circ \sigma = \mathrm{id}$.

(2) $(1_{\mathcal{A}}, \sigma \star S, 1_\Lambda)$ est un homomorphisme de c. m. de $\mathcal{M}$ vers $\mathcal{M}^{\mathrm{op}}$.

On dit alors que $(\mathcal{M}, \sigma)$ est une c. m. *commutative.*

Définition 2. — Soit $\mathcal{M}$ une c. m. et A un objet de $\mathcal{M}$.

(1) Un *point* de A est un morphisme $\varepsilon : \Lambda \to A$; et (A, ε) est dit : *objet pointé.*

(2) Une *multiplication* dans A est un morphisme $m : A \otimes A \to A$, et (A, m) est dit *objet multiplicatif.*

(3) Une multiplication est *associative* si le diagramme (I) ci-dessous est commutatif. (A, m) est dit *monoïde* de $\mathcal{M}$

(I)
$$\begin{array}{ccc} A \otimes A \otimes A & \xrightarrow{m \otimes 1_A} & A \otimes A \\ \downarrow{\scriptstyle 1_A \otimes m} & & \downarrow{\scriptstyle m} \\ A \otimes A & \xrightarrow{m} & A \end{array}$$

(4) Un point ε de A est *unité à gauche* pour la multiplication m de A, si le diagramme (II) ci-dessous est commutatif.

(II)
$$\begin{array}{ccc} \Lambda \otimes A & \xrightarrow{\varepsilon \otimes 1_A} & A \otimes A \\ & {\scriptstyle \tilde{\gamma}_A} \searrow \quad \swarrow {\scriptstyle m} & \\ & A & \end{array}$$

Définition 3. — Si $(\mathfrak{M}, \sigma)$ est une c. m. commutative, une multiplication m dans A est commutative si le diagramme (III) ci-dessous commute.

(III)
$$\begin{array}{ccc} A\otimes A & \xrightarrow{\sigma} & A\otimes A \\ & {\scriptstyle m}\searrow \quad \swarrow{\scriptstyle m} & \\ & A & \end{array}$$

On définit de manière analogue les notions de loi de composition externe, objet sur lequel opère un monoïde, etc., ainsi que les catégories d'homomorphismes correspondant à ces « structures ». Dualement on définit dans une c. m. $\mathfrak{M}$ les copoints (resp. comultiplications, ...) comme points (resp. multiplications, ...) dans la catégorie $\mathfrak{M}^0$ duale de $\mathfrak{M}$ [1].

2. MORPHISMES ET COMORPHISMES. — Soient $\mathfrak{M}$ et $\overline{\mathfrak{M}}$ deux c. m. et $\Phi = (F, \varphi, \lambda) : \mathfrak{M} \to \overline{\mathfrak{M}}$ un morphisme [1] de c. m. si (A, ε) est un objet pointé de $\mathfrak{M}$, $(F(A), F(\varepsilon)\circ\lambda)$ est un objet pointé de $\overline{\mathfrak{M}}$, noté $\Phi(A, \varepsilon)$. Si (A, m) est un objet multiplicatif de $\mathfrak{M}$, $(F(A), F(m)\circ\varphi(A, A))$ est un objet multiplicatif de $\overline{\mathfrak{M}}$, noté $\Phi(A, m)$. Cette définition se prolonge aux morphismes d'objets pointés ou multiplicatifs donnant ainsi un foncteur sur les catégories correspondantes.

PROPOSITION 1. — *Si (A, m, ε) est un monoïde à unité de $\mathfrak{M}$, $\Phi(A, m, \varepsilon)$ est un monoïde à unité de $\overline{\mathfrak{M}}$.*

On a des résultats analogues pour les autres « espèces de structure » déjà définies. De même, si Φ^* est un comorphisme [1] on a des résultats duaux pour les images par Φ^* de comultiplications et co-unités de $\mathfrak{M}$.

3. RÉSOLUTIONS ASSOCIÉES AUX MONOIDES A UNITÉ. — Soient $\mathfrak{M} = (\mathfrak{A}, \otimes, \Lambda, 0, \gamma, \delta)$ une c. m., A et B deux objets de $\mathfrak{A}$ et $f : A \to B$ un morphisme de $\mathfrak{A}$. Pour tout entier $n \geq 0$ on définit par récurrence : $\overset{n}{\otimes} f : \overset{n}{\otimes} A \to \overset{n}{\otimes} B$ par :

$$(1) \qquad \overset{0}{\otimes} f = 1_\Lambda : \overset{0}{\otimes} A = \Lambda \to \Lambda = \overset{0}{\otimes} B,$$

$$(2) \qquad \overset{n+1}{\otimes} f = \left(\overset{n}{\otimes} f\right) \otimes f : \overset{n+1}{\otimes} A = \left(\overset{n}{\otimes} A\right) \otimes A \to \left(\overset{n}{\otimes} B\right) \otimes B = \overset{n+1}{\otimes} B.$$

Soit (A, μ, η) un comonoïde de comultiplication $\mu : A \to A \otimes A$ associative et de co-unité $\eta : A \to \Lambda$. Posons pour tout entier $n \geq 0$

$$A_n = \overset{n+1}{\otimes} A,$$
$$d_n^i = \left(\overset{i}{\otimes} 1_A\right) \otimes \eta \otimes \left(\overset{n-i}{\otimes} 1_A\right) : A_n \to A_{n-1},$$
$$s_n^i = \left(\overset{i}{\otimes} 1_A\right) \otimes \mu \otimes \left(\overset{n-i}{\otimes} 1_A\right) : A_n \to A_{n+1}.$$

THÉORÈME 1. — *Les d_n^i et s_n^i font de $A_0 = (A_n, d_n^i, s_n^i)$ un objet semi-simplicial de $\mathfrak{A}$.*

Si $f : (A, \mu, \varepsilon) \to (A', \mu', \varepsilon')$ est un homomorphisme de comonoïdes à co-unités, les $f_n = \overset{n+1}{\otimes} f : A_n \to A'_n$ définissent un homomorphisme d'objets semi-simpliciaux $f_. : A_. \to B_.$.

Dualement on définit un foncteur $A \dashrightarrow A^{\cdot}$; $f \dashrightarrow f^{\cdot}$ de la catégorie des monoïdes de $\mathcal{M}$ dans la catégorie des objets co-semi-simpliciaux de $\mathcal{A}$.

Soit $\Phi : \mathcal{M} \to \overline{\mathcal{M}}$ un morphisme de c. m. et (A, m, ε) un monoïde de $\mathcal{A}$. Notons $\Phi(A)$ le monoïde $\Phi(A, m, \varepsilon)$ image de A par Φ, $\Phi^{\cdot}(A) = [\Phi(A)]^{\cdot}$ l'objet co-semi-simplicial associé, et

$$F(A^{\cdot}) = (F(A_n), F(d_n^i), F(s_n^i))$$

l'image par F de $A^{\cdot}$. Les morphismes φ et λ [*cf.* (1)] définissant Φ se prolongent en un homomorphisme d'objets co-semi-simpliciaux $\partial_A : \Phi^{\cdot}(A) \to F(A^{\cdot})$, qui est un isomorphisme si Φ est un homomorphisme. Nous étudierons ultérieurement les propriétés de ∂_A.

4. Exemples et applications.

(1) Si $\mathcal{A}$ est une catégorie avec produits finis (ce qui entraîne l'existence d'un objet final produit de la famille vide), les notions de multiplication, unité, etc., dans la c. m. commutative associée à $\mathcal{A}$ [*cf.* (1)], coïncident avec les notions introduites dans (2). En outre, tout objet est muni par la diagonale d'une comultiplication associative, ayant pour co-unité le morphisme unique dans l'objet final. Cette structure de comonoïde intervient dans la définition des produits, en cohomologie par exemple, en utilisant la proposition 1.

(2) Dualement, si $\mathcal{A}$ est à sommes finies, les comultiplications, etc. coïncident avec celles de (2). Tout objet est comonoïde à co-unité pour la « co-diagonale ».

(3) Si $\mathcal{A}$ est la catégorie des modules sur un anneau commutatif à unité Λ, le produit tensoriel sur Λ, avec les isomorphismes usuels, fait de $\mathcal{A}$ une c. m. commutative; les multiplications (associatives, commutatives, à unité) coïncident avec les Λ-algèbres (associatives, commutatives, à unité); les comultiplications avec les coalgèbres.

Ceci se généralise aux faisceaux, ou aux modules gradués, lesquels forment une c. m. commutative, la commutation étant donnée par la « règle des signes » usuelle.

(4) Si k est une catégorie quelconque et $\mathcal{M} = \text{Fonct}(k, k)$ (1), les objets pointés de $\mathcal{M}$ coïncident avec les foncteurs naturalisés (3) de k dans k, les monoïdes associatifs à unité de $\mathcal{M}$ avec les constructions dans k (4), les comonoïdes associatifs à co-unité, avec les constructions de (5), les objets semi-simpliciaux de $\mathcal{M}$ sont les « foncteurs semi-simpliciaux » de k dans k, et la construction de tels foncteurs donnée dans (4) est celle du théorème 1. Si $S : k \to \mathcal{L}$ et $T : \mathcal{L} \to k$ sont deux foncteurs adjoints, le morphisme de c. m. $F : \text{Fonct}(\mathcal{L}, \mathcal{L}) \to \text{Fonct}(k, k)$ associé [(1), théorème 2] transforme toute construction dans $\mathcal{L}$ en une construction dans k, en particulier la construction unité $1_{\mathcal{L}}$. La résolution des faisceaux de (4) résulte de cette remarque.

(5) Soit E un ensemble, on définit la catégorie Gra (E) des « graphes sur E ». Un objet Γ est un ensemble X muni de deux applications dans E, d_0 et d_1. Un morphisme $\varphi : \Gamma = (X, d_0, d_1) \to \Gamma' = (X', d'_0, d'_1)$ est une application, notée encore φ, de X dans X' telle que $d'_i \circ \varphi = d_i$ $(i = 0, 1)$. On fait de Gra (E) une c. m. en définissant le « produit tensoriel » de deux graphes sur E

$$\Gamma \otimes \Gamma' = (Y, \partial_0, \partial_1)$$

de la manière suivante :

$$Y = \{ (x, x') \mid x \in X, x' \in X', d_0 x = d'_1 x' \},$$

$\partial_0 : Y \to E$ est donné par $\partial_0 (x, x') = d'_0 x'$, de même $\partial_1 (x, x') = d_1 x$ (E, id, id) est unité pour cette multiplication dont les morphismes θ, γ, ∂ se définissent aisément.

Les monoïdes associatifs à unité s'identifient aux catégories ayant E pour ensemble des objets. Le théorème 1 permet ainsi de « résoudre » les catégories. Notons les deux cas particuliers suivants :

(i) E est réduit à un élément, alors Gra (E) est isomorphe à la c. m. des ensembles avec le produit cartésien comme multiplication.

(ii) La catégorie des relations dans E, avec la composition des relations comme multiplication, s'identifie à une sous-catégorie multiplicative [sous-catégorie $\otimes$-stable de (¹)] pleine de Gra (E), dont les monoïdes à unité sont les relations de préordre dans E.

Cet exemple se généralise aux catégories où les produits fibrés existent.

(6) Constructions associées aux monoïdes : soit $\mathcal{M}$ une c. m. (A, m, ε) un monoïde à unité de $\mathcal{M}$. La proposition 1 appliquée à l'homomorphisme canonique de $\mathcal{M}$ dans Fonct $(\mathcal{C}, \mathcal{C})$ [*cf.* (¹)] donne pour image de A un monoïde de Fonct $(\mathcal{C}, \mathcal{C})$, c'est-à-dire une construction dans $\mathcal{C}$ (exemple 4). Beaucoup de constructions utilisées en algèbre homologique ou en topologie algébrique sont obtenues de cette manière, par exemple la construction du Cône topologique de (⁵) est obtenue à partir de $I = [0, 1]$ considéré comme monoïde associatif à unité dans la catégorie multiplicative des espaces topologiques pointés avec pour multiplication le « produit contracté »

$$(X, x_0) \# (Y, y_0) = X \times Y / X \times \{y_0\} \cup \{x_0\} \times Y.$$

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(¹) Bénabou, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1887.

(²) Eckman-Hilton, *Math. Ann.*, 145, 1962, p. 227.

(³) Ehresmann, *Catégorie des foncteurs types* (*Revista de la Union Matématica Argentina*, 1960).

(⁴) Godement, *Théorie des faisceaux*, Hermann, Paris.

(⁵) Huber, *Math. Ann.*, 144, 1961, p. 361.

TOPOLOGIE. — *Les relations de contact. Relations et structures de contact. Conditions topologiques; condition quasi-topologique. Structures semi-uniformes.* Note (*) de M. **François Moch**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'action d'un système physique quelconque sur un autre système présente des caractères généraux très simples, qui, traduits en termes d'ensembles, définissent *les relations de contact.* Celles-ci sont en correspondance biunivoque avec des structures de filtres qui satisfont également des conditions simples (structures de contact); structures qui sont topologiques lorsqu'elles satisfont trois conditions indépendantes les unes des autres. Les structures *quasi-topologiques*, qui satisfont une seule de ces conditions, présentent les caractères communs aux espaces continus et aux espaces discontinus.

On définit facilement, pour toutes les structures de contact, des notions correspondant aux notions essentielles de la Topologie : convergence et adhérence d'un filtre, valeur limite, valeur d'adhérence, fonctions continues, espaces compacts, structures uniformes, espaces complets. En particulier, les *structures semi-uniformes* ainsi définies permettent de distinguer les *espaces-temps* et les *espaces purs* (les espaces topologiques sont des espaces purs).

1. Par définition, une relation binaire entre parties X et Y d'un ensemble $\mathcal{E}$ quelconque est dite *relation de contact* si elle satisfait trois conditions : elle est réflexive, elle suppose que ni X ni Y n'est la partie vide de $\mathcal{E}$, et $R(X \cup X', Y \cup Y')$ équivaut à « $R(X, Y)$ ou $R(X, Y')$ ou $R(X', Y)$ ou $R(X', Y')$ ». Dire qu'un système physique quelconque X agit sur un autre système physique Y, c'est poser entre eux une relation qui satisfait ces trois conditions.

Si $\mathcal{Y}$ est la famille des parties de $\mathcal{E}$ qui sont liées à la partie X par une relation quelconque $R(X, Y)$, on peut lui associer la famille $\mathcal{F}$ des parties F de $\mathcal{E}$ telles que, quelle que soit Y de $\mathcal{Y}$, l'intersection $F \cap Y$ contienne un ensemble de $\mathcal{Y}$. Si X ni Y ne peuvent être vides et si, quel que soit X, $\mathcal{Y}$ n'est jamais vide, $\mathcal{F}$ est un filtre sur $\mathcal{E}$. La relation R associe donc alors à chaque partie non vide X de $\mathcal{E}$ un filtre sur $\mathcal{E}$; mais cette correspondance n'est pas biunivoque. Si l'on impose à R d'être une relation de contact, on montre que :

— Les filtres satisfont deux conditions : chaque ensemble du filtre associé à X contient X, et le filtre associé à $X \cup Y$ est le filtre intersection des filtres associés à X et à Y;

— Les ensembles du filtre associé à X sont ceux qui rencontrent tous les ensembles Y satisfaisant $R(X, Y)$;

— Inversement, les ensembles Y qui satisfont $R(X, Y)$ sont ceux qui rencontrent tous les ensembles du filtre associé à X.

Réciproquement, si l'on associe à chaque partie X de $\mathcal{E}$ un filtre sur $\mathcal{E}$ de façon que les deux conditions ci-dessus soient satisfaites, la relation $R(X, Y)$: « Y rencontre tous les ensembles du filtre associé à X » est une relation de contact.

Par suite, la correspondance entre relations de contact et structures de filtres satisfaisant les deux conditions ci-dessus (*structures de contact*) est biunivoque. L'inverse d'une relation de contact est une relation de contact; ces deux relations définissent deux structures de contact *conjuguées*.

Si l'on a R (X, Y), on peut toujours trouver une famille monotone de parties de $\mathcal{E}$ qui toutes rencontrent X et Y, et dont l'intersection :

— ou bien se réduit à deux éléments, x appartenant à X et y appartenant à Y, et tels qu'on ait R $(\{x\}, \{y\})$; c'est le *contact graphique*;

— ou bien se réduit à un élément x de X tel qu'on ait R $(\{x\}, Y)$; *c'est le contact ponctuel direct*, ou à un élément y de Y tel qu'on ait R$(X, \{y\})$; c'est le *contact ponctuel inverse*;

— ou bien est vide; c'est le *contact global.*

On dit que le contact est *frôlant* s'il est ponctuel direct, ou global; *distant*, s'il est ponctuel inverse, ou graphique. L'ensemble $\mathcal{E}$ entre parties duquel on a défini une relation de contact est un *espace*, *continu* s'il n'existe aucun contact distant, *discontinu* s'il n'existe aucun contact frôlant.

2. Les structures topologiques sont les structures de contact qui satisfont les trois conditions, indépendantes les unes des autres :

— Si X contacte Y, il existe un point de X qui contacte Y; ou, en termes de structures : le filtre associé à une réunion quelconque est le filtre intersection des filtres associés aux ensembles de cette réunion (relations et structures *ponctuelles*);

— Si le point x contacte le point y, et celui-ci le point z, x contacte z; ou : si y appartient à l'intersection des ensembles du filtre associé à x (« résidu » de x), et si z appartient au résidu de y, z appartient au résidu de x (relations et structures *transitives*);

— Si le point x frôle l'ensemble E, et si chaque point de E frôle l'ensemble F, x contacte F; ou : tout ensemble du filtre associé à x contient un ensemble du même filtre qui appartient au filtre de chacun de ses points, sauf peut-être de ceux qui appartiennent au résidu de x (relations et structures *quasi-topologiques*).

Si R (X, Y) est une relation ponctuelle directe, la relation *réduite* R(x, Y) entre points x et ensembles Y suffit à la définir; pour que R (X, Y) soit quasi-topologique, il faut et il suffit que sa réduite R (x, Y) soit de la forme « T ou G », où T est topologique et G graphique. Pour qu'une structure de contact et sa conjuguée soient toutes deux quasi-topologiques, il faut et il suffit qu'elles soient graphiques (si l'une l'est, l'autre l'est aussi); topologiques, qu'elles soient en outre transitives (dans ce dernier cas, la relation de contact est un pré-ordre).

3. Le filtre F sur $\mathcal{E}$ *assure le contact*, selon R, d'une partie de A de $\mathcal{E}$, s'il est plus fin que le filtre associé à A par R. L'ensemble A *contacte une famille* quelconque F s'il contacte tous les ensembles de la famille. Si R

est topologique, et si A se réduit à un point a, dire que le filtre F assure le contact de a, c'est dire qu'il converge vers a; dire que a contacte le filtre F, c'est dire qu'il lui est adhérent. On étend ainsi aux structures de contact les notions de valeur limite, de valeur d'adhérence d'une fonction, de fonctions continues et d'espaces compacts.

Une structure *semi-uniforme* est définie par un filtre S sur $\mathcal{E}\times\mathcal{E}$, qui est l'intersection d'un filtre W et d'un filtre G; tous les ensembles de W contiennent la diagonale, et l'intersection de W et de son symétrique par rapport à la diagonale est un filtre U qui définit une structure uniforme; G admet une base réduite à un ensemble qui contient la diagonale. La structure semi-uniforme *réciproque* est définie par la filtre S', symétrique de S par rapport à la diagonale. S étant un ensemble quelconque de S, x est *proche d'ordre* S de y si $\langle x, y \rangle$ appartient à S, une partie de $\mathcal{E}$ est *resserrée d'ordre* S si, quels que soient x et y de cette partie, l'un des deux est proche d'ordre S de l'autre. Une famille de parties de $\mathcal{E}$ *se resserre* si, quel que soit S, il existe dans la famille un ensemble resserré d'ordre S. Quand la structure est uniforme, les filtres qui se resserrent sont les filtres de Cauchy.

L'espace est *semi-complet* si l'espace défini par U est complet, et si, dans les deux relations graphiques que G et son symétrique définissent sur $\mathcal{E}$, tout point a un résidu fini. Dans un espace semi-complet, tout filtre sur $\mathcal{E}$ qui contient des ensembles resserrés de tous ordres assure le contact d'un point au moins selon l'une des relations de contact que S et son symétrique définissent sur $\mathcal{E}$.

Si l'on a défini une structure semi-uniforme, la relation entre points x, y de $\mathcal{E}$: « Quel que soit S de S, il existe une suite finie de points $x_1 = x, x_2, \ldots, x_n = y$ tels que $\langle x_i, x_{i+1} \rangle$ appartienne à S » définit un pré-ordre sur $\mathcal{E}$.

Quand les deux structures semi-uniformes réciproques sont distinctes, chacune d'elles définit un *espace-temps*. Quand elles se confondent (ce qui est toujours le cas pour les structures uniformes de la Topologie), elles définissent un *espace pur*, le pré-ordre sur $\mathcal{E}$ se réduisant alors à une équivalence.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(20, *avenue Lowendal, Paris,* 15e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problème de Levi pour les classes de cohomologie.* Note (*) de MM. **Aldo Andreotti** et **François Norguet**, présentée par M. Jean Leray.

Soit F un faisceau analytique cohérent sur un espace analytique complexe X, et soit Y un sous-ensemble ouvert relativement compact de X; on étudie les relations entre la q-pseudo-convexité de Y et l'existence d'un élément de $H^{q-1}(Y, F)$ qui ne soit prolongeable en aucun point frontière de Y.

1. Soit F un faisceau de $\mathbf{C}$-espaces vectoriels sur un espace topologique X, et soit Y un sous-ensemble ouvert de X. Pour tout nombre entier $r \geqq 0$ et tout point x appartenant à la frontière bY de Y, on désigne par

$$H^r(Y, x, F) \quad [\text{resp. } H^r_+(Y \cup \{x\}, F),\ H^r_x(F)]$$

la limite inductive de

$$H^r(Y \cap U, F) \quad [\text{resp. } H^r(Y \cup U, F),\ H^r(U, F)]$$

suivant l'ordonné filtrant des voisinages ouverts U de x dans X. Un élément de $H^r(Y, F)$ [resp. $H^r(Y, x, F)$] sera dit prolongeable au point $x \in bY$ s'il est dans l'image de l'homomorphisme canonique

$$H^r_+(Y \cup \{x\}, F) \to H^r(Y, F) \quad [\text{resp. } H^r_x(F) \to H^r(Y, x, F)].$$

De la suite exacte de Mayer-Vietoris

$$H^r(Y \cup U, F) \to H^r(Y, F) \oplus H^r(U, F) \to H^r(Y \cap U, F) \to H^{r+1}(Y \cup U, F)$$

résulte, par passage à la limite, la suite exacte

$$H^r_+(Y \cup \{x\}, F) \to H^r(Y, F) \oplus H^r_x(F) \to H^r(Y, x, F) \to H^{r+1}_+(Y \cup \{x\}, F),$$

où

$$H^0_x(F) = F_x \qquad \text{et} \qquad H^r_x(F) = \{0\} \qquad \text{pour} \quad r \geqq 1.$$

On en déduit :

Lemme 1. — *Pour $r \geqq 1$, les éléments de $H^r(Y, F)$ prolongeables au point x de bY sont ceux dont l'image dans $H^r(Y, x, F)$ est nulle.*

Lemme 2. — *Soient $x \in bY$ et $r \geqq 0$. Si $H^r(Y, x, F)$ contient un espace vectoriel de dimension infinie dont les éléments non nuls ne sont pas prolongeables au point x (ce qui, pour $r \geqq 1$, signifie $\dim_{\mathbf{C}} H^r(Y, x, F) = +\infty$), et si l'on a $\dim_{\mathbf{C}} H^{r+1}(Y \cup \{x\}, F) < +\infty$, alors $H^r(Y, F)$ contient un espace vectoriel de dimension infinie dont les éléments non nuls ne sont pas prolongeables au point x.*

2. Soit X un espace analytique complexe; pour tout point $x \in X$, soit $m(x)$ la dimension de l'espace tangent de Zariski à X au point x. Une fonction φ à valeurs réelles dans X est dite indéfiniment différentiable au voisinage de x s'il existe un voisinage U de x, une application biholomorphe

τ de U sur un sous-ensemble analytique d'un ouvert V de $\mathbf{C}^{m(x)}$ et une fonction $\tilde{\varphi}$, indéfiniment différentiable dans V, vérifiant $\varphi \mid U = \tilde{\varphi} \circ \tau$. On dit que $d\varphi$ est non nul au point x, et l'on écrit $(d\varphi)_x \neq 0$, si l'on peut choisir $\tilde{\varphi}$ de telle sorte que $(d\tilde{\varphi})_{\tau(x)} \neq 0$. On dit que φ est faiblement (resp. fortement) q-pseudo-convexe ($q \geqq 1$) si l'on peut choisir $\tilde{\varphi}$ de telle sorte que sa forme de Levi $L(\tilde{\varphi})$ ait au moins $n - q + 1$ valeurs propres $\geqq 0$ (resp. > 0).

Soit Y un sous-ensemble ouvert de X, et soit $x_0 \in bY$. On appelle fonction de définition de Y au point x_0 une fonction φ, définie et indéfiniment différentiable dans un voisinage U de x_0, telle qu'on ait

$$Y \cap U = \{ x ;\ x \in U,\ \varphi(x) < \varphi(x_0) \}.$$

Une telle fonction existe quels que soient Y et $x_0 \in bY$. Un point x_0 de bY est dit régulier s'il existe une fonction de définition φ de Y au point x_0, vérifiant $(d\varphi)_{x_0} \neq 0$.

Soit F un faisceau analytique cohérent sur X; pour tout point $x \in X$, on pose [1]

$$\delta_x(F) = m(x) - pf_x(F).$$

En utilisant les théorèmes 9 et 10 de (TF) et le lemme 1, on établit le théorème suivant, qui généralise le théorème de Levi.

THÉORÈME 1. — *Soit* Y *un sous-ensemble ouvert d'un espace analytique* X, *et soit x un point régulier de* bY. *Soit* F *un faisceau analytique cohérent sur* X, *tel que* $H^r(Y, x, F)$ *contienne un élément non prolongeable au point x. Alors* Y *admet une fonction de définition φ au voisinage de x, vérifiant* $(d\varphi)_x \neq 0$ *et faiblement q-pseudo-convexe, avec* $q \leqq \delta_x(F) + r + 1$.

3. Soit Y un sous-ensemble ouvert relativement compact d'un espace analytique complexe X; on dit que Y est fortement q-pseudo-convexe s'il existe un voisinage U de bY dans X et une fonction φ, indéfiniment différentiable et fortement q-pseudo-convexe dans U, telle que

$$Y \cap U = \{ x ;\ x \in U,\ \varphi(x) < 0 \}.$$

THÉORÈME 2. — *Soit* Y *un sous-ensemble ouvert relativement compact et fortement q-pseudo-convexe d'un espace analytique complexe* X; *soit x un point régulier de* bY, *non singulier dans* X. *Soit* F *un faisceau analytique cohérent dans* X, *libre au voisinage de x.*

On suppose que Y *possède une fonction de définition φ au point x, telle que la restriction de* $L(\varphi)$ *à l'hyperplan analytique tangent à* bY *au point x soit non dégénérée et admette $q - 1$ valeurs propres* < 0. *Alors* $H^{q-1}(Y, F)$ *contient un espace vectoriel de dimension infinie dont les éléments non nuls ne sont pas prolongeables au point x.*

En vertu de (TF), on a $\dim_{\mathbf{C}} H^q_*(Y \cup \{x\}, F) < +\infty$; le théorème 2 résulte donc du lemme 2 si l'on prouve que $H^{q-1}(Y, x, F)$ contient un

espace vectoriel de dimension infinie dont les éléments non nuls ne sont pas prolongeables au point x. De manière plus précise, on établit, sans qu'il soit utile pour cela de supposer Y fortement q-pseudo-convexe ni relativement compact :

$H^{q-1}(Y, x, F)$ *contient un espace vectoriel de dimension infinie dont les éléments non nuls ne sont pas prolongeables au point x et, pour* $0 \leq r < q-1$, *tous les éléments de* $H^r(Y, x, F)$ *sont prolongeables au point x.*

La seconde partie de cet énoncé résulte du théorème 1 ; pour établir la première, on construit explicitement l'espace vectoriel en question, en utilisant les résultats du paragraphe 4.

4. Pour

$$z = (z_i)_{1 \leq i \leq n} \in \mathbf{C}^n \quad \text{et} \quad \alpha = (\alpha_i)_{1 \leq i \leq n} \in \mathbf{N}^n,$$

on pose

$$\psi_\alpha = \left[\sum_{1 \leq i \leq n} z_i^{\alpha_i} \bar{z}_i^{\alpha_i}\right]^{-n} \sum_{1 \leq j \leq n} (-1)^j \bar{z}_j^{\alpha_j} \left[\bigwedge_{\substack{1 \leq i \leq n \\ i \neq j}} d\bar{z}_i^{\alpha_i}\right],$$

$$\omega = \bigwedge_{1 \leq i \leq n} dz_i.$$

Soit B la boule de centre 0 et de rayon 1 dans $\mathbf{C}^n$, et soit S la frontière de B. Pour toute fonction f holomorphe au voisinage de $\overline{B}$, on a

$$\int_S f \omega \wedge \psi_{\alpha+1} = \frac{(2i\pi)^n}{(n-1)!} \frac{1}{\alpha!} \frac{\partial^{|\alpha|} f}{\partial z^\alpha}(0),$$

où

$$\alpha + 1 = (\alpha_i + 1)_{1 \leq i \leq n}, \quad \alpha! = \prod_{1 \leq i \leq n} \alpha_i! \quad \text{et} \quad \frac{\partial^{|\alpha|}}{\partial z^\alpha} = \frac{\partial^{\alpha_1 + \ldots + \alpha_n}}{\partial z_1^{\alpha_1} \ldots \partial z_n^{\alpha_n}}.$$

Cette formule, qui généralise un résultat de E. Martinelli [2], permet d'établir :

Soit φ *une fonction indéfiniment différentiable, fortement 1-pseudo-convexe dans un voisinage* U *de* 0 *dans* $\mathbf{C}^n$, *et vérifiant* $(d\varphi)_0 \neq 0$. *Soit* $Y = \{z \,;\, z \in U,\ \varphi(z) > \varphi(0)\}$. *Il existe un système de coordonnées* $(z_i)_{1 \leq i \leq n}$ *dans un voisinage* V *de* 0 *tel que : les images dans* $H^{n-1}(Y, 0, A)$ *des éléments de* $H^{n-1}(V - \{0\}, A)$ *définis par les formes différentielles* ψ_α, $\alpha \in (\mathbf{N}^*)^n$, *constituent une famille libre* (A *désignant le faisceau des germes de fonctions holomorphes dans* $\mathbf{C}^n$).

5. Le problème de Levi pour les classes de cohomologie est résolu dans les variétés analytiques complexes par le théorème ci-dessous.

Théorème 3. — *Soit* Y *un sous-ensemble ouvert relativement compact, à frontière continûment différentiable, d'une variété analytique complexe* X. *Supposons que, pour tout point* $x \in bY$, *il existe une fonction de définition* φ *de* Y *au point* x, *telle que la restriction de* $L(\varphi)$ *à l'hyperplan analytique tangent à* bY *au point* x *soit non dégénérée et admette* q-1 *valeurs propres* < 0.

Alors Y *est fortement q-peudo-convexe et, pour tout faisceau analytique* F *localement libre dans* X, *il existe un élément de* $H^{q-1}(Y, F)$ *qui n'est prolongeable en aucun point de* bY.

La première assertion résulte de la proposition 15 de (TF). La seconde, d'une généralisation du raisonnement connu pour $q = 1$.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) $pf_x(F)$ est défini et désigné par $\mathrm{dih}_x(F)$ dans : *Théorèmes de finitude pour la cohomologie des espaces complexes*, par A. Andreotti et H. Grauert, *Bull. Soc. math. France*, 90, 1962, p. 193-259; ce Mémoire sera désigné par (TF).

(2) *Mem. della R. Accad. d'Italia*, IX, 1938, p. 269 et *Comm. math. Helvet.*, 15, 1942-1943, p. 340.

(*Brandeis University, Waltham* 54, *Massachusetts* et *Institut de Mathématique, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Analyse spectrale de pseudomesures.* Note (*) de M. **Arne Beurling**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Cette Note est la suite d'une Note précédente (1), dont nous conservons les notations.

5. Démonstration du théorème I. — Nous supposons d'abord g bornée. Soient $M_0 = \{ m_i \}_1^\infty$ un ensemble fini ou dénombrable de moyennes $\in M$ et dense dans M, et $E = \{ x_\nu \}_1^\infty$ un ensemble fini ou dénombrable de points $\in S_g$ et dense dans S_g. Posons

$$(8) \qquad \rho_{n,N} = \sup \int \varphi(t)\, df(t) \equiv \sup L(\varphi, f)$$

quand f parcourt l'ensemble des pseudomesures réelles portées par $E_n = \{ x_\nu \}_1^n$ et satisfaisant aux conditions $m_i(f) \leqq m_i(g) \equiv A_i$, $1 \leqq i \leqq N$. Nous démontrerons d'abord cette proposition :

Si φ *est positive et strictement concave sur* $[-a-L, a+L]$, *alors la borne* $\rho_{N,N}$ *est atteinte par une mesure unique qui est positive et qui charge tout point de* E_n.

Toute f a pour expression $\sum_{\nu=1}^{n} y_\nu \delta_{x_\nu}$, où les y_ν sont des nombres réels. Nous faisons correspondre à f le point $Y = (y_1, y_2, \ldots, y_n)$ de l'espace réel à n dimensions R_n. Les mesures positives f correspondent à la partie positive R_n^+ de R_n, définie par $y_\nu \geqq 0$, $\nu = 1, 2, \ldots, n$. Écrivons $m_i(Y)$ pour $m_i(f)$ et observons que les ensembles

$$(9) \qquad \gamma_i = \{ Y \in R_n \mid m_i(Y) \leqq A_i \}$$

sont compacts et strictement convexes, grâce au lemme III et à la convexité stricte des Φ_i. L'intersection $\Gamma_N = \bigcap_1^N \gamma_i$ jouit de ces mêmes propriétés et contient des points intérieurs. Si $\psi(t)$ est une fonction définie sur $[-a, a]$ nous désignerons d'une manière générale par $\overline{\psi}$ le point de R_n de coordonnées $[\psi(x_1), \psi(x_2), \ldots, \psi(x_n)]$. Ainsi :

$$\rho_{n,N} = \max(\overline{\varphi}, Y) \quad \text{pour} \quad Y \in \Gamma_N.$$

Soit

$$\Gamma_N^+ = \Gamma_N \cap R_n^+ \quad \text{et} \quad \rho_{n,N}^+ = \max(\overline{\varphi}, Y) \quad \text{pour} \quad Y \in \Gamma_N^+.$$

Soit $Y^+ = (y_1^+, y_2^+, \ldots, y_n^+)$ un point dans Γ_N^+, où $\rho_{n,N}^+$ est atteint. Désignons par $\mathcal{J}$ l'ensemble d'indices i tels que Y^+ appartient à la frontière $\partial\gamma_i$ de γ_i, et par $\mathcal{J}_0$ l'ensemble des indices ν pour lesquels $y_\nu^+ = 0$. D'après la définition

de $m'_i(\xi, f)$, on a, quel que soit $Z = (z_1, z_2, \ldots, z_n) \in R_n$,

$$m_i(Y^+ + tZ) = m_i(Y^+) + t\sum_{\nu=1}^{n} z_\nu m'_i(x_\nu, Y^+) + o(t) \qquad (t \to 0)$$

ce que nous écrivons

$$m_i(Y^+ + tZ) = m_i(Y^+) + t(\overline{m}_i, Z) + o(t).$$

Supposons $(\overline{m}_i, Z) < 0$ pour $i \in \mathcal{J}$; alors $Y^+ + tZ \in \gamma_i$ pour $t > 0$ et assez petit. Désignons par e_ν le $\nu^{\text{ième}}$ vecteur de base de R_n, de sorte que $y_\nu = (e_\nu, Y)$. Il est clair que $Y^+ + tZ \in R_n^-$ pour $t > 0$ si $(-e_\nu, Z) \leqq 0$, $\nu \in \mathcal{J}_0$. En conséquence,

$$(10) \qquad (\overline{m}_i, Z) < 0 \quad \text{pour } i \in \mathcal{J}; \qquad (-e_\nu, Z) \leqq 0 \quad \text{pour } \nu \in \mathcal{J}_0$$

implique $Y^+ + tZ \in \Gamma_N^+$, $0 < t \leqq t_0$, et entraîne

$$(11) \qquad (\overline{\varphi}, Z) \leqq 0.$$

On conclut par continuité que (11) reste vraie si le signe $<$ dans la première relation (10) est remplacé par $\leqq$. Cela montre que le vecteur $\overline{\varphi}$ est une combinaison linéaire à coefficients $\geqq 0$ des $\overline{m}'_i$, $i \in \mathcal{J}$ et des $-e_\nu$, $\nu \in \mathcal{J}_0$. Donc

$$(12) \qquad \overline{\varphi} = \sum_{i \in \mathcal{J}} \lambda_i \overline{m}'_i - \sum_{\nu \in \mathcal{J}_0} \lambda'_\nu e_\nu, \qquad \lambda_i, \lambda'_\nu \geqq 0.$$

Posons

$$\psi(\xi) = \sum_{i \in \mathcal{J}} \lambda_i m'_i(\xi, Y^+),$$

$$x_0 = -a - L, \qquad x_{n+1} = a + L.$$

La formule (12) implique

$$\varphi(x_\nu) = \psi(x_\nu), \quad \nu \notin \mathcal{J}_0; \qquad \varphi(x_\nu) \leqq \psi(x_\nu), \quad \nu \in \mathcal{J}_0.$$

Selon le lemme IV, $\psi(\xi)$ s'annule aux points x_0 et x_{n+1} et ψ est convexe dans chaque intervalle ouvert (x_ν, x_μ), $x_0 \leqq x_\nu < x_\mu \leqq x_{n+1}$, où la mesure $f^+ = \sum_1^n y_\nu^+ \delta_{x_\nu}$ s'annule. Il s'ensuit que $\psi(\xi)$ est majorée par la fonction polygonale $P(\xi)$, s'annulant aux points x_0 et x_{n+1}, et prenant les valeurs $\psi(x_\nu) = \varphi(x_\nu)$ aux points x_ν, $\nu \notin \mathcal{J}_0$. Puisque $\varphi(\xi)$ est strictement concave on aurait en tout point x_ν, $\nu \notin \mathcal{J}_0$,

$$\psi(x_\nu) \leqq P(x_\nu) < \varphi(x_\nu),$$

ce qui est contradictoire à (13). L'ensemble $\mathcal{J}_0$ est donc vide et, par conséquent, $y_\nu^+ > 0$, $\nu = 1, 2, \ldots, n$. La convexité stricte de Γ_N implique l'unicité du vecteur $Y \in \Gamma_N$ tel que $(\overline{\varphi}, Y) = \rho_{n,N}$, donc $Y = Y^+$ et notre proposition est établie. Si φ est concave, mais non plus strictement, on approche φ uniformément par des fonctions strictement concaves et l'on

conclut par un argument de continuité évident, que le point Y où le maximum est atteint reste unique, et que $Y \in R_n^+$ même si l'une ou l'autre des coordonnées y_ν peut s'annuler. On remarque enfin que si les Φ_i sont convexes, et > 0 pour $x \neq 0$, au lieu d'être strictement convexes, l'unicité de Y est en général perdue, mais le maximum toujours atteint par au moins un point $Y \in R_n^+$.

6. Pour toute combinaison des entiers positifs n, N on obtient ainsi une mesure positive $f_{n,N}$, telle que $L(\varphi, f_{n,N}) = \rho_{n,N}$. On a évidemment

$$\rho_{n,N+1} \leqq \rho_{n,N} \leqq \rho_{n+1,N},$$

et tous ces nombres, ainsi que les $\int df_{n,N}$, sont uniformément bornés en vertu du lemme II. Soit $\rho_{\infty,N}$ la limite de $\rho_{n,N}$ pour $n \to \infty$, et ρ' la limite de $\rho_{\infty,N}$ pour $N \to \infty$. Nous pouvons maintenant choisir une suite (n_j, N_j) de sorte que les f_{n_j,N_j} convergent faiblement vers une mesure f, telle que $L(\varphi, f) = \rho'$. On aura, de plus,

$$m_i(f) = \lim_{j \to \infty} m_i(f_{n_j,N_j}) \leqq m_i(g).$$

Donc, d'après le lemme I, $M(f) \leqslant M(g)$, et le théorème est établi pour g borné, pourvu qu'on ait $\rho' = \rho$.

Nous savons déjà — g étant bornée ou non — qu'il existe une pseudo-mesure réelle g_1, telle que

$$L(\varphi, g_1) > \rho - \varepsilon, \qquad M(g_1) \leqslant M(g).$$

Notons par $T_r x$, $r > 0$, cette contraction de l'axe réel :

$$Tx = x \quad \text{si } |x| \leqq r, \qquad T(x) = r\frac{x}{|x|} \quad \text{si } |x| \geqq r.$$

La fonction $g_2 = T_r g_1$ est bornée, elle est constante sur tout intervalle où g_1 est constante, et $m(g_2) \leqq m(g_1)$ pour toute moyenne. Donc, $M(g_2) \leqslant M(g_1)$. Pour r suffisamment grand, $L(\varphi, g_2) > \rho - \varepsilon$. Supposons N donné et r déterminé, et posons $c_N = \max_{1 \leqq i \leqq N} \Phi'(2r)$. Soit $\alpha > 0$ et assez petit pour qu'on ait

$$L(\varphi, g_3) > \rho - \varepsilon \quad \text{pour} \quad g_3 = (1 - \alpha) g_2.$$

Par conséquent,

$$m_i(g_3) \leqq m_i(g_2) - \eta_N, \qquad 1 \leqq i \leqq N,$$

η_N étant une certaine quantité positive. Si n est suffisamment grand et g_3 normée par $g_3(-\infty) = 0$, on peut approcher la fonction g_3 par une fonction de sauts g_4, ayant toutes ses discontinuités dans E_n, et bornée par r, de sorte que

$$\int_{-\infty}^{\infty} |g_3 - g_4|\, dt < \frac{\eta_N}{2c_N}, \qquad L(\varphi, g_4) > \rho - \varepsilon.$$

Par un calcul élémentaire, on trouve que

$$m_i(g_4) \leqq m_i(g_2), \qquad 1 \leqq i \leqq N.$$

La mesure g_4 est donc un élément de concurrence pour le maximum $\rho_{n,N}$. Cela implique $\rho_{n,N} > \rho - \varepsilon$ pour tout N. Donc, $\rho_{\infty,N} \geqq \rho - \varepsilon$, et $\rho' = \rho$. Le théorème est donc établi pour g bornée. Dans le cas général, on remplace g par la fonction g_2 bornée que nous venons de construire. Il s'ensuit que g possède des M-minorantes intérieures positives f telles que $L(\varphi, f) > \rho - \varepsilon$. Mais ces minorantes forment un ensemble fermé par rapport à la topologie faible de mesures, ce qui achève la démonstration.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 406.

(*Institute for Advanced Study, Princeton, N. J., États-Unis.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Noyaux positivement définis et stabilité des systèmes automatiques.* Note (*) de M. **Aristide Halanay**, présentée par M. Paul Montel.

Dans cette Note, on indique quelques généralisations des résultats récents de Vasile Mihai Popov et de l'auteur [(1), (2)].

1. On considère la transformation par intégrale

$$y(t) = \int_{-\infty}^{t} K(t, s)\, x(s)\, ds, \tag{1}$$

où K est une matrice, x, y sont des vecteurs. On suppose que x est donnée sur $(-\infty, t_0)$ de telle manière que la convergence de l'intégrale soit assurée, et pour $t \geq t_0$, on suppose qu'il y ait une relation entre x et y telle que

$$\operatorname{Re} \int_{-\infty}^{t} x^*(s)\, y(s)\, ds \leq A_1 + A_2 \sup_{-\infty < s \leq t} |y(s)|. \tag{2}$$

Ici, x^* est le vecteur déduit de x par transposition et remplacement des valeurs des coordonnées par leurs conjuguées complexes.

Le noyau $K(t, s)$ était défini seulement pour $t \geq s$, on le définit pour $t < s$ par la relation $K(t, s) = K^*(s, t)$.

On suppose que la fonction ainsi définie est continue.

Le noyau K *est appelé positivement défini si, pour tout intervalle* $[\alpha, \beta]$ *et pour toute fonction u continue par morceaux sur* $[\alpha, \beta]$, *on a*

$$\iint_D u^*(t)\, K(t, s)\, u(s)\, dt\, ds \geq 0,$$

D étant l'intervalle $[\alpha, \beta] \times [\alpha, \beta]$.

On prouve les propositions suivantes :

Proposition 1. — *Si* K *est positivement défini,* $K(t, t) \leq M$, *où* M *est une matrice constante, alors* $|y(t)|^2 \leq \Lambda A$, *où* $y(t)$ *est défini par* (1), Λ *est la plus grande valeur propre de la matrice* M, *et*

$$A = \int_{-\infty}^{t} \int_{-\infty}^{t} x^*(\sigma)\, K(\sigma, s)\, x(s)\, d\sigma\, ds.$$

Proposition 2. — *Si* K *est positivement défini,* $K(t, t) \leq M$, *et l'inégalité* (2) *est vérifiée, alors* $|y(t)|$ *est bornée.*

Proposition 3. — *Si* K *est positivement défini,* $K(t, t) \leq M$ *et :*

a. $|y(t)|$ *est uniformément continue sur* $[t_0, \infty)$;

b. $\operatorname{Re} \int_{-\infty}^{t} x^*(s)\, y(s)\, ds \leq A_1 + A_2 \sup |y(s)| - \int_{-\infty}^{t} \psi(y(t))\, dt$, *où* ψ *est continue pour* $r \geq 0$, $\psi(0) = 0$, $\psi(r) > 0$ *pour* $r > 0$, alors $\lim_{t \to \infty} y(t) = 0$.

Ces propositions peuvent être appliquées pour étudier la stabilité absolue des systèmes de la forme

$$\dot{x} = A(t)x + B(t)f(\sigma), \qquad \sigma = C^*(t)x, f(\sigma) = (f_k(\sigma_k)),$$

où A, B, C sont des matrices, ainsi que pour les systèmes à retardement de la forme

$$\dot{x}(t) = \int_{-\infty}^{0} x(t+s)\, d_s\eta(t, s) + f[\sigma(t)]\,B(t), \qquad \sigma = x\,C(t).$$

Si le noyau K ne dépend que de la différence des arguments, on peut obtenir des conditions effectives de positivité à l'aide de la transformation de Laplace. On peut obtenir de cette façon certains résultats de V. M. Popov sur les systèmes automatiques avec plusieurs éléments non linéaires ([3]).

2. Les mêmes résultats peuvent être obtenus pour les systèmes discrets de la forme

$$y[n] = \sum_{l=-\infty}^{n} k[n, l]\,x[l]. \tag{3}$$

On suppose que x est donné pour $n < n_0$ de telle manière que la convergence absolue soit assurée et, pour $n \geqq n_0$, on suppose que

$$\operatorname{Re}\sum_{-\infty}^{n} y^*[l]\,x[l] \leqq A_1 + A_2 \sup_{j\leqq n}|y[j]| + \frac{1}{2}\sum_{l=-\infty}^{n} x^*[l]\,k[l, l]\,x[l].$$

On définit le noyau k pour tous n, l par la relation

$$k[n, l] = k^*[l, n].$$

Le noyau $k[n, l]$ *est positivement défini si, pour toute suite* $u[n]$ *pour laquelle la convergence absolue est assurée, on a*

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\sum_{l=-\infty}^{+\infty} u^*[n]\,k[n, l]\,u[l] \geqq 0.$$

On prouve que :

1° *Si* k *est positivement défini* et $k[l, l] \leqq M$, *alors* $|y[n]|^2 \leqq \Lambda A$, *où* y *est défini par* (3), Λ *est la plus grande valeur propre* de M, et

$$A = \sum_{l=-\infty}^{n}\sum_{j=-\infty}^{n} x^*[l]\,k[l, j]\,x[j].$$

2° *Si* k *est positivement défini,* $k[l, l] \leqq M$ *et l'inégalité* (4) *est vérifiée, alors* $|y[n]|$ *est bornée.*

Si, pour $n \geqq n_0$, on a

$$x[n] = f(\sigma[n]) \qquad \text{et} \qquad -h\sigma^*\sigma < \sigma^* f(\sigma) < 0 \quad \text{pour } \sigma \neq 0,$$

la condition (4) est vérifiée si l'on prend

$$y[n] = \sigma[n] + \frac{1}{h} f(\sigma[n]).$$

On obtient dans ce cas la convergence de la série

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sigma^*[l] f(\sigma[l]),$$

ce qui donne aussi $\lim_{n \to \infty} \sigma[n] = 0$.

On peut appliquer ces propositions à l'étude de la stabilité d'un système de la forme

$$x[n+1] = A[n]x[n] + B[n]f(\sigma[n]), \qquad \sigma[n] = C^*[n]x[n].$$

Pour le cas où le noyau ne dépend que de la différence des arguments, on peut obtenir des conditions effectives pour la positivité. Pour le système

$$x[n+1] = Ax[n] + Bf(\sigma[n]), \qquad \sigma[n] = C^*x[n],$$

la condition de stabilité absolue est

$$\frac{1}{h} E + \frac{1}{2} \{ C^*(E e^{i\theta} - A)^{-1} B + B^*(E e^{-i\theta} - A^*) C \} \geqq 0,$$

ce qui donne une généralisation du résultat de (2).

(*) Séance du 13 janvier 1964.
(1) V. M. Popov, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3568.
(2) A. Halanay, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4818.
(3) V. M. Popov, *Studii si cercetări de energetică*, seria A, 13, nº 2, 1963, p. 279-289.

(*Institut de Mathématique de l'Académie de la République Populaire Roumaine, Bucarest.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Deux théorèmes sur les pseudogroupes de Lie transitifs.* Note (*) de M. **Waldyr Oliva**, présentée par M. Jean Leray.

C. Ehresmann [(1), (2), (3)] a introduit pour la première fois la notion, aujourd'hui bien connue, de pseudogroupe de Lie (groupe fini ou infini dans la terminologie de Lie) d'ordre r opérant sur une variété V_n. Plus tard, P. Libermann [(5), (6)] et Y. Matsushima (7) ont fait l'étude de certaines questions relatives à la théorie des groupes infinis de E. Cartan en utilisant les jets et M. Kuranishi (8) a développé la théorie des pseudogroupes infinis continus. Les théorèmes 1 et 2 de la présente Note donnent une réponse aux deux problèmes proposés par Matsushima à la fin de son exposé au Séminaire Bourbaki (7); le théorème 2 montre, en particulier, que les pseudogroupes de Lie transitifs analytiques considérés par S. Lie sont tous continus.

Soit Γ un pseudogroupe de Lie transitif d'ordre r opérant sur une variété V_n (9); on sait que le groupe d'isotropie d'ordre r de Γ au point $x \in V_n$ est un groupe de Lie, sous-groupe de Lie du groupe $L^r(V_n; x)$ ensemble des jets d'ordre r des difféomorphismes locaux de V_n de source et but x. D'une manière générale on notera par $G^k(\Gamma; x)$, $k \geq 1$, le groupe d'isotropie d'ordre k de Γ au point x. Puisque Γ est d'ordre r il est facile de voir que pour $1 \leq k \leq r$, $G^k(\Gamma; x)$ possède une structure de groupe de Lie déterminée à partir de la correspondante de $G^r(\Gamma; x)$. *En utilisant un théorème de Yamabe-Kuranishi* (10) *sur les sous-groupes connexes par arcs d'un groupe de Lie, on peut munir* $G^k(\Gamma; x)$, $k > r$, *d'une topologie qui en fait un sous-groupe de Lie de* $L^k(V_n; x)$.

L'ensemble $I^k(V_n; x)$ de tous les jets d'ordre k de difféomorphismes locaux de V_n de source fixe x est un espace fibré principal différentiable de base V_n, de groupe structural $L^k(V_n; x)$ et de projection β (l'application qui à un jet associe son but); $I^k(V_n; x)$ est une sous-variété du groupoïde $I^k(V_n)$ de tous les jets d'ordre k de difféomorphismes locaux de V_n. Soit $j^k(\Gamma)$ l'ensemble des jets d'ordre k d'éléments d'un pseudogroupe Γ opérant sur V_n et $j^k(\Gamma; x)$ le sous-ensemble de $j^k(\Gamma)$ dont les éléments ont pour source x. Le résultat suivant démontré par C. Ehresmann (4) est utilisé dans la démonstration du théorème 1 : *Soit* Γ *un pseudogroupe opérant sur une variété* V_n; *pour que* $j^k(\Gamma; x)$ *soit un sous-espace fibré principal différentiable de* $I^k(V_n; x)$ *de groupe structural* $G^k(\Gamma; x) \subset L^k(V_n; x)$, *il faut et il suffit que : a. il existe des sections locales différentiables dans* $I^k(V_n; x)$ *par rapport à* β *et qui prennent leurs valeurs dans* $j^k(\Gamma; x)$; *b.* $\beta(j^k(\Gamma; x)) = V_n$.

Le pseudogroupe infinitésimal $\theta(\Gamma)$ attaché à un pseudogroupe de Lie Γ d'ordre r [(6), (11)] est le faisceau de germes des transformations infinitésimales (Γ-*champs*) dont les éléments du groupe à un paramètre correspondant appartiennent à Γ. Si $\theta(\Gamma)$ induit en un point $x \in V_n$ tout l'espace $T_x(V_n)$ tangent à V_n dans ce point [$\theta(\Gamma)$ est transitif dans x (6)] alors il existe une suite $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_n$ de Γ-champs définis dans un voisinage

ouvert coordonné $(U; u^1, \ldots, u^n)$ de x, telle que $\theta_1(y), \ldots, \theta_n(y)$ sont des vecteurs linéairement indépendants en tout point $y \in U$. Tout $v \in T_x(V_n)$ s'écrit $v = a_1 \theta_1(x) + \ldots + a_n \theta_n(x)$ et $\theta_i = \sum \xi_i^k \partial/\partial u^k$ où les fonctions réelles ξ_i^k sont différentiables sur U donc le Γ-champ $\theta = \sum a_i \theta_i$ a pour composantes par rapport aux champs coordonnés $\partial/\partial u^k$ les fonctions différentiables $f^k = \sum a_i \xi_i^k$ $(k = 1, \ldots, n)$. On considère le système d'équations différentielles

$$\frac{d\varphi^i}{dt} = f^i(\varphi^1(t), \ldots, \varphi^n(t); a_1, \ldots, a_n)$$

avec les fonctions inconnues $\varphi^i(t)$ de la variable t. D'après un théorème d'existence pour les systèmes d'équations différentielles ordinaires, ce système, avec les conditions initiales $\varphi^i(0; u^j; a_k) = u^i$, admet une seule solution $\varphi^i(t; u^j; a_k)$ qui dépend différentiablement des variables t, u^j, a_k. Il existe un voisinage $W \subset U$ de x et des nombres réels positifs t_0 et b tels que les difféomorphismes Φ_t définis sur W par

$$\Phi_t((u_1, \ldots, u_n)) = (\varphi^1(t; u^j; a_k), \ldots, \varphi_n(t; u^j; a_k)),$$

$|t| \leq t_0$, $(u^1, \ldots, u^n) \in W$, $|a_k| \leq b$, sont des éléments de Γ qui possèdent la propriété suivante : pour chaque $y \in W$, $\Phi_{t_0}(x) = y$ et l'application σ^k : $W \to j^k(\Gamma; x)$ définie par $\sigma^k(y) = j_x^k \Phi_{t_0}$, $k \geq 1$, est une section différentiable dans $I^k(V_n; x)$ au-dessus de W par rapport à la projection β. On a donc le résultat suivant :

Proposition. — *Soit Γ un pseudogroupe de Lie opérant sur V_n tel que le faisceau $\theta(\Gamma)$ induit en un point $x \in V_n$ tout l'espace tangent [$\theta(\Gamma)$ est transitif dans x]; alors, pour tout $k \geq 1$ il existe une section différentiable dans $I^k(V_n; x)$ au-dessus d'un voisinage de x par rapport à β et qui prend ses valeurs dans $j^k(\Gamma; x)$.*

On peut maintenant démontrer le théorème suivant :

Théorème 1. — *Si Γ est un pseudogroupe de Lie d'ordre r transitif tel que le pseudogroupe infinitésimal $\theta(\Gamma)$ soit transitif en un point de V_n (donc partout), pour tout $k \geq 1$ le groupoïde $j^k(\Gamma)$ est une sous-variété de $I^k(V_n)$. L'application différentiable qui à $j_x^{k+1} f \in j^{k+1}(\Gamma)$ associe $j_x^k f \in j^k(\Gamma)$ est surjective et de rang maximum donc Γ est un pseudogroupe de Lie d'ordre k pour tout $k \geq r$.*

On remarque que les pseudogroupes de Lie considérés par S. Lie sont les pseudogroupes de Lie réguliers au sens de [11] et que si un pseudogroupe de Lie transitif est régulier le faisceau $\theta(\Gamma)$ est transitif partout [9].

Les pseudogroupes de Lie *plats* sont les pseudogroupes de Lie Γ qui opèrent sur l'espace affine R^n et qui contiennent les translations. Dans ce cas $\theta(\Gamma)$ est manifestement transitif partout.

On suppose maintenant que V_n est une variété analytique; puisque le théorème 1 est aussi valable quand toutes les données sont analytiques on démontre, en utilisant le théorème du prolongement de Kuranishi [8] et la proposition 2.6 de [11], que :

THÉORÈME 2. — *Soit* Γ *un pseudogroupe de Lie transitif analytique opérant sur une variété analytique* V_n. *Alors* Γ *est continu* [8] *si et seulement si le pseudogroupe infinitésimal* $\theta(\Gamma)$ *attaché à* Γ *est transitif.*

On a aussi le corollaire suivant :

COROLLAIRE. — *Tout pseudogroupe de Lie plat analytique est continu.*

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 587.
(2) C. EHRESMANN, *Sur les pseudogroupes de transformations de Lie* (*Proc. Inst. Congress Math.*, Amsterdam, 1954).
(3) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 360.
(4) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 144.
(5) P. LIBERMANN, *Sur les pseudogroupes de Lie* (*Colloque de Topologie*, Strasbourg, avril 1954).
(6) P. LIBERMANN, *Bull. Soc. math. Fr.*, 87, 1959, p. 409.
(7) Y. MATSUSHIMA, *Pseudogroupes de Lie transitifs* (*Séminaire Bourbaki*, mai 1955).
(8) M. KURANISHI, *Nagoya Math. J.*, 19, 1961, p. 55.
(9) W. OLIVA, *Some results on Lie pseudogroups* (*Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle C. Ehresmann* (sous presse).
(10) H. YAMABE, *Osaka Math. J.*, 1, 1950, p. 13.
(11) A. RODRIGUES, *Amer. J. Math.*, 84, 1962, p. 265.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Structures presque quaternioniennes.*
Note (*) de M. **Edmond Bonan**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Par l'introduction d'un système de biconjugaisons sur le corps des quaternions, on peut faire une étude analogue à l'étude classique des structures presque complexes [(1), (2)].

1. Préliminaires algébriques. — Nous désignerons par H le corps des quaternions muni de trois involutions d'algèbre — non triviales — notées σ', σ'', σ''' telles que

$$\sigma'^2 = \sigma''^2 = \sigma'''^2 = id, \quad \sigma'\sigma'' = \sigma''\sigma' = \sigma''', \quad \sigma''\sigma''' = \sigma'''\sigma'' = \sigma', \quad \sigma'''\sigma' = \sigma'\sigma''' = \sigma''.$$

Nous dirons que $q' = \sigma' q$ (resp. q'', q''') est un *quaternion biconjugué* de q. Il existe alors une base $(1, i, j, k)$ de H avec

$$i = i' = -i'' = -i''', \quad j = -j' = j'' = -j''', \quad k = -k' = -k'' = k''',$$
$$i^2 = j^2 = k^2 = -1, \quad ij = -ji = k, \quad jk = -kj = i, \quad ki = -ik = j.$$

Théorème. — *Tout calcul algébrique reste encore valable lorsqu'on remplace chaque quaternion qui y figure par son biconjugué relativement à l'une des involutions* σ', σ'', σ'''.

T_m désignant un espace vectoriel de dimension m, nous noterons par T_m^{H} l'espace vectoriel à droite $T_m \otimes_{\mathrm{R}} \mathrm{H}$ sur les quaternions muni des trois semi-involutions τ', τ'', τ''' définies par

$$\tau' = id \otimes \sigma', \quad \tau'' = id \otimes \sigma'', \quad \tau''' = id \otimes \sigma'''.$$

Nous dirons que T_m^{H} est l'*hypercomplexifié* — à droite — de T_m et qu'une semi-involution étendue à l'algèbre tensorielle — sur R — de T_m transforme un élément t en un hypercomplexe biconjugué noté t', t'' ou t'''.

Si $q \to \bar{q}$ est la conjugaison habituelle, antiinvolution de H, et T_m^* le dual de T_m, désignons par

$$(T_m^{\mathrm{H}})^* = \mathrm{H} \otimes_{\mathrm{R}} T_m^*, \quad \overline{T_m^{\mathrm{H}}} = \mathrm{H} \otimes_{\mathrm{R}} T_m \quad \text{et} \quad (\overline{T_m^{\mathrm{H}}})^* = T_m^* \otimes_{\mathrm{R}} \mathrm{H}$$

le dual, l'opposé et l'opposé du dual de T_m^{H}. Un élément, invariant par une semi-involution (resp. les trois involutions) sera dit complexe (resp. réel).

2. Structure « presque quaternionienne ». — Soit T_x l'espace tangent en un point x d'une variété différentiable V_{4n} de classe C^∞.

Définition. — *Une structure presque quaternionienne est définie sur* V_{4n} *par la donnée, supposée possible, d'un champ de classe* C^∞ *de sous-espaces vectoriels* S_x^{H} *de* T_x^{H} *tel que* T_x^{H} *soit somme directe de* S_x^{H} *et de ses trois biconjugués.*

On a

Théorème. — *Une structure presque quaternionienne sur* V_{4n} *définit deux champs* $\mathcal{I}$ *et* $\mathcal{J}$ *d'opérateurs linéaires qui appliquent chaque* T_x *sur lui-même avec* $\mathcal{I}^2 = \mathcal{J}^2 = -id$, $\mathcal{I}\mathcal{J} + \mathcal{J}\mathcal{I} = 0$.

Inversement, soit sur une variété V_m deux tels opérateurs (2) : considérons les extensions *semi-linéaires* des opérateurs $\mathcal{I}$, $\mathcal{J}$ et $\mathcal{K} = \mathcal{I}\mathcal{J}$ à T_x^{II} définies par

$$\check{\mathcal{I}} = \mathcal{I} \otimes \sigma', \qquad \check{\mathcal{J}} = \mathcal{J} \otimes \sigma'', \qquad \check{\mathcal{K}} = \mathcal{K} \otimes \sigma''' = \check{\mathcal{I}}\check{\mathcal{J}}.$$

Appelons vecteur *tripropre* pour le triplet $(u, v, w = vu)$ un vecteur $\lambda \in T_x^{II}$ tel que $\check{\mathcal{I}}\lambda = \lambda u$, $\check{\mathcal{J}}\lambda = \lambda v$ et, par suite, $\check{\mathcal{K}}\lambda = \lambda w$ pour $u, v \in H$.

THÉORÈME RÉCIPROQUE.

1° $\check{\mathcal{I}}$ (*resp.* $\check{\mathcal{J}}$; $\check{\mathcal{K}}$) *admet pour seules valeurs propres* $\pm i$ (*resp.* $\pm j$; $\pm k$);

2° *L'ensemble des vecteurs tripropres pour le triplet* $(-i, -j, -k)$ *est un sous-espace vectoriel* S_x^{II} *de* T_x^{II};

3° *Le sous-espace* $\tilde{\tau} S_x^{II}$ *est tripropre pour le triplet* $(-\tilde{i}, -\tilde{j}, -\tilde{k})$;

4° *Les champs d'opérateurs* $\mathcal{I}$ *et* $\mathcal{J}$ *tels que* $\mathcal{I}^2 = \mathcal{J}^2 = -id$, $\mathcal{I}\mathcal{J} + \mathcal{J}\mathcal{I} = 0$ *ne peuvent exister que sur une variété de dimension* $4n$;

5° S_x^{II} *est une structure presque quaternionienne de* V_{4n}.

Le produit tensoriel

$$T_x^{II} \otimes_H (T_x^{II})^* \quad [\text{resp. } T_x^{II} \otimes_H \overline{T}_x^{II};\ (\overline{T}_x^{II})^* \otimes_H (T_x^{II})^*]$$

peut être décomposé en la somme directe des 16 espaces vectoriels sur R

$$\tilde{\tau} S_x^{II} \otimes_H (\hat{\tau} S_x^{II}) \quad [\text{resp. } \tilde{\tau} S_x^{II} \otimes_H (\overline{\hat{\tau} S_x});\ (\overline{\tilde{\tau} S_x})^* \otimes_H (\hat{\tau} S_x^{II})^*]$$

pour $\tilde{\tau}, \hat{\tau} = id, \tau', \tau'', \tau'''$. Un élément de ces sous-espaces est dit *pur hypercomplexe* : sa somme avec ses trois biconjugués est un tenseur réel qui est dit *pur réel du genre* 0, 1, 2, 3 selon que le produit $\tilde{\tau}\hat{\tau} = id, \tau', \tau'', \tau'''$.

THÉORÈME. — *Tout tenseur réel d'ordre* 2 *se décompose d'une manière unique en la somme de quatre tenseurs purs réels.*

A cette décomposition correspondent les projecteurs notés $\mathcal{S}, \mathcal{S}', \mathcal{S}'', \mathcal{S}'''$. On peut caractériser la pureté réelle à l'aide des opérateurs $\mathcal{I}$, $\mathcal{J}$ et $\mathcal{K} = \mathcal{I}\mathcal{J}$: un tenseur t d'ordre 2 et de type $\mathcal{R}$ est pur réel si et seulement si

$$\mathcal{R}(\mathcal{I})\, t = (-1)^u t, \qquad \mathcal{R}(\mathcal{J})\, t = (-1)^v t$$

et, par suite,

$$4\tilde{\mathcal{S}} t = t + (-1)^u \mathcal{R}(\mathcal{I})\, t + (-1)^v \mathcal{R}(\mathcal{J})\, t + (-1)^{u+v} \mathcal{R}(\mathcal{K})\, t,$$

où $(u, v) = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)$ suivant que le genre est 0, 1, 2, 3.

$\mathcal{I}$, $\mathcal{J}$ et $\mathcal{K}$ sont respectivement purs réels du genre 1, 2, 3.

3. ESPACES FIBRÉS ATTACHÉS A CETTE STRUCTURE. — Nous ferons dans toute la suite les conventions suivantes : tout indice grec prend les valeurs 1, 2, ..., n et tout indice latin les valeurs 1, 2, ..., n, $1'$, $2'$, ..., n', $1''$, $2''$, ..., n'', $1'''$, $2'''$, ..., n'''.

Nous introduisons les opérateurs $'$, $''$, $'''$ sur les indices avec

$$(\alpha')' = (\alpha'')'' = (\alpha''')''' = \alpha, \qquad (\alpha')'' = (\alpha'')' = \alpha''', \qquad (\alpha'')''' = (\alpha''')'' = \alpha', \qquad (\alpha''')' = (\alpha')''' = \alpha''.$$

La structure précédente peut encore être définie par un recouvrement de V_{4n} par des ouverts U, V, ... sur chacun desquels on se donne n 1-formes hypercomplexes θ^α, telles que les $4n$ 1-formes : θ^α, θ'^α, θ''^α, θ'''^α soient linéairement indépendantes dans l'hypercomplexe et vérifiant dans $U \cap V$

$$\theta^\alpha = A^\alpha_{\beta^*}\theta^{\beta^*}, \qquad \text{où} \quad (A^\alpha_{\beta^*}) = \overset{h}{A}{}^{U}_{V} \in GL(n, H).$$

Le champ des S''_x est alors défini par

$$\lambda \in S''_x \Leftrightarrow \forall \alpha : \quad \theta^\alpha(\tau'\lambda) = \theta^\alpha(\tau''\lambda) = \theta^\alpha(\tau'''\lambda) = 0.$$

Si $\{\varepsilon_\alpha\}$ est une base de S''_x, duale de $\{\theta^\alpha\}$, le système de vecteurs ε_α, $\varepsilon_{\alpha'} = \varepsilon'_\alpha$, $\varepsilon_{\alpha''} = \varepsilon''_\alpha$, $\varepsilon_{\alpha'''} = \varepsilon'''_\alpha$ est une base de T''_x qui sera dite *adaptée* à la structure quaternionienne de T_x.

Les changements de bases adaptées s'effectuent selon les relations :

$$\varepsilon_{\beta^*} = \varepsilon_\alpha A^\alpha_{\beta^*}, \qquad \varepsilon_{\beta'^*} = \varepsilon_{\alpha'} A^{\alpha'}_{\beta'^*}, \qquad \varepsilon_{\beta''^*} = \varepsilon_{\alpha''} A^{\alpha''}_{\beta''^*}, \qquad \varepsilon_{\beta'''^*} = \varepsilon_{\alpha'''} A^{\alpha'''}_{\beta'''^*},$$

$$\text{où} \quad A^\alpha_{\beta^*} = \sigma' A^{\alpha'}_{\beta'^*} = \sigma'' A^{\alpha''}_{\beta''^*} = \sigma''' A^{\alpha'''}_{\beta'''^*} \qquad \overset{g}{A}{}^{U}_{V} = \begin{bmatrix} A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A'' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A''' \end{bmatrix}.$$

Posons $A = L + iM + jN + kP$, où L, M, N, P sont des matrices réelles. Pour les repères (e_a) et corepères (ω^a) réels associés à (ε_α) et (θ^α) par

$$2\theta^\alpha = \omega^\alpha + i\omega^{\alpha'} + j\omega^{\alpha''} + k\omega^{\alpha'''}$$

les formules de changement s'écrivent

$$\begin{aligned} e_{\beta^*} &= e_\alpha L^\alpha_{\beta^*} + e_{\alpha'} M^\alpha_{\beta^*} + e_{\alpha''} N^\alpha_{\beta^*} + e_{\alpha'''} P^\alpha_{\beta^*}, \\ e_{\beta'^*} &= -e_\alpha M^\alpha_{\beta^*} + e_{\alpha'} L^\alpha_{\beta^*} + e_{\alpha''} P^\alpha_{\beta^*} - e_{\alpha'''} N^\alpha_{\beta^*}, \\ e_{\beta''^*} &= -e_\alpha N^\alpha_{\beta^*} - e_{\alpha'} P^\alpha_{\beta^*} + e_{\alpha''} L^\alpha_{\beta^*} + e_{\alpha'''} M^\alpha_{\beta^*}, \\ e_{\beta'''^*} &= -e_\alpha P^\alpha_{\beta^*} + e_{\alpha'} N^\alpha_{\beta^*} - e_{\alpha''} M^\alpha_{\beta^*} + e_{\alpha'''} L^\alpha_{\beta^*}, \end{aligned} \qquad \overset{a}{A}{}^{U}_{V} = \begin{bmatrix} L & M & N & P \\ -M & L & P & -N \\ -N & -P & L & M \\ -P & N & -M & L \end{bmatrix}.$$

La représentation réelle du groupe linéaire à n variables quaternioniennes GL (n, H) peut être caractérisée comme le sous-groupe de GL $(4n, R)$ commutant avec deux des trois matrices représentant $\mathcal{I}$, $\mathcal{J}$, $\mathcal{K}$, soit

$$I = \begin{bmatrix} 0 & -E & 0 & 0 \\ E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E \\ 0 & 0 & -E & 0 \end{bmatrix}, \quad J = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E \\ E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad K = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -E \\ 0 & 0 & E & 0 \\ 0 & -E & 0 & 0 \\ E & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Soient respectivement $\overset{a}{E}(V_{4n})$, $\overset{g}{E}(V_{4n})$, $\overset{h}{E}(V_{4n})$ les ensembles formés par tous les repères réels (e_a), repères hypercomplexes (ε_a) et sous-repères hypercomplexes (ε_α) adaptés à la structure et ayant leurs origines en tous points de V_{4n}. Ils admettent chacun une structure d'espace fibré principal de classe C^∞ ayant pour base V_{4n} et pour groupes structuraux les groupes G_a, G_g, G_h isomorphes à GL (n, H) formés par les matrices des types respectifs $\overset{a}{A}{}^{U}_{V}$, $\overset{g}{A}{}^{U}_{V}$, $\overset{h}{A}{}^{U}_{V}$.

4. STRUCTURES « QUATERNIONIENNES ». — f étant une fonction à valeurs quaternions de la variable quaternionienne

$$q = x + iy + jz + kt,$$

où x, y, z, t sont réels, les conditions d'holomorphie à droite peuvent s'écrire

$$\frac{\partial f}{\partial q'} = \frac{\partial f}{\partial q''} = \frac{\partial f}{\partial q'''} = 0,$$

où nous avons posé

$$\frac{\partial f}{\partial q'} = \frac{1}{4}\left(\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial y} i + \frac{\partial f}{\partial z} j + \frac{\partial f}{\partial t} k\right), \qquad \frac{\partial f}{\partial q''} = \frac{1}{4}\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} i - \frac{\partial f}{\partial z} j + \frac{\partial f}{\partial t} k\right),$$

$$\frac{\partial f}{\partial q'''} = \frac{1}{4}\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} i + \frac{\partial f}{\partial z} j - \frac{\partial f}{\partial t} k\right).$$

Nous n'obtenons, comme il est bien connu, que les fonctions affines à droite.

Si V_{4n} est une variété réelle de dimension $4n$ admettant une structure analytique quaternionienne à droite, nous dirons brièvement « *quaternionienne* »; il en résulte qu'elle est localement affine (2).

THÉORÈME. — *Une structure quaternionienne sur une variété induit sur elle une structure presque quaternionienne.*

On en déduit deux champs de classe C^∞ d'opérateurs $\mathcal{I}$ et $\mathfrak{J}$ sur chaque T_x tels que

$$\mathcal{I}^2 = \mathfrak{J}^2 = -id, \qquad \mathcal{I}\mathfrak{J} + \mathfrak{J}\mathcal{I} = 0.$$

Ces opérateurs caractérisent en un certain sens la structure quaternionienne :

THÉORÈME. — *Si deux structures quaternioniennes, subordonnées à la même structure différentiable, définissent sur V_{4n} les mêmes opérateurs $\mathcal{I}$ et $\mathfrak{J}$, elles coïncident.*

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie.*

(2) C. EHRESMANN, *Colloque de Topologie algébrique*, Paris, 1947; P. LIBERMANN, *Thèse*, Strasbourg, 1953.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e).

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Quelques propriétés intéressantes du filtre Whittaker*. Note (*) de M. **Michel Ritout**, transmise par M. Léopold Escande.

On rattache ici le point de vue de la variable discrète et le point de vue de la variable continue. En outre, on se préoccupe de la réalisation d'un filtre Whittaker.

1. *Rappels.* — Dans une Note précédente ([1]) nous avons trouvé comme fonction ajustée correspondant à $f(x)$:

$$h(x)=\int_{-\infty}^{+\infty} f(y)\,g(x-y)\,dy,$$

dans lequel $g(x)$ a pour transformée de Fourier (T. F.) :

$$\left.\begin{aligned} G_1(u)&=\frac{1}{1+\varepsilon^6u^6} &&\text{si}\quad -L\leq u\leq L\\ G_1(u)&=0 &&\text{si}\quad |u|>L\end{aligned}\right\}\ (\text{filtre à bande passante bornée})$$

ou bien

$$G(u)=\frac{1}{1+\varepsilon^6u^6}\qquad \text{si}\quad |u|<\infty\qquad (\text{filtre Whittaker proprement dit}).$$

2. *Relation avec le point de vue continu.* — Dans l'application du principe de Whittaker au lissage local par sommes de Fourier ([2]) nous avons obtenu un certain nombre de résultats relatifs au lissage d'une suite. En généralisant à la variable continue on est conduit à prendre comme fonction ajustée correspondant à $f(x)$:

$$h_2(x)=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(y)\,\hat{g}(x-x)\,dy,$$

dans lequel :

$$\begin{aligned}\varphi(y)&=0 &&\text{si}\quad |y-x|>a,\\ \varphi(y)&=f(y) &&\text{si}\quad -a\leq y-x\leq a,\end{aligned}$$

a caractérisant la localisation choisie,
et

$$\hat{g}(x)=\int_{-L}^{L}\frac{\cos 2\pi ux}{1+64\,\lambda^2\sin^6(\pi u)}\,du,$$

avec $L=r/(2m+1)$, r étant l'ordre des sommes de Fourier et $2m+1$ le nombre de points nécessaires à l'ajustement d'un seul ([2]).

Le filtre correspondant a donc pour gain

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} G_2(u)&=0 &&\text{si}\quad |u|>L,\\ G_2(u)&=\frac{1}{1+64\,\lambda^2\sin^6(\pi u)} &&\text{si}\quad -L\leq u\leq L.\end{aligned}\right.$$

Si l'on se rappelle (¹) que $\varepsilon^6 = 2\,(\pi)^6.\lambda^2$, on obtient $G_2(u) \sim 1/(1 + \varepsilon^6 u^6)$ si $-L \leq u \leq L$. Finalement, le filtre (I) est une bonne approximation (puisque L est faible devant 1) du filtre Whittaker à bande passante bornée.

3. *Ajustement d'une constante.* — On s'intéresse maintenant au filtre Whittaker proprement dit, de gain $G(u) = 1/(1 + \varepsilon^6 u^6)$ pour $|u| < \infty$. La transformée inverse de $G(u)$ est $g(x)$ telle que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)\,dx = 1.$$

Donc, à $f(x) = \text{Cte}/ = C$ correspondant la fonction ajustée $h(x) = \text{Cte} = C$.

4. *Réalisation du filtre Whittaker.* — La fonction $g(x)$ (¹) n'étant pas nulle pour $x < 0$, le filtre Whittaker n'est pas physiquement réalisable. Dans le cas où $f(x)$ est à support borné $(0, \alpha)$, on définira un filtre réel associé par

$$\begin{aligned} g_r(x) &= 0 & &\text{si } x < 0,\\ g_r(x) &= g(x) & &\text{si } 0 \leq x \leq 2\alpha,\\ g_r(x) &= 0 & &\text{si } x > 2\alpha. \end{aligned}$$

Il est facile de voir que la partie intéressante de la réponse du filtre idéal (pour $0 \leq x \leq \alpha$) est identique à la réponse du filtre réel pour $\alpha \leq x \leq 2\alpha$.

(*) Séance du 4 décembre 1963.
(¹) M. RITOUT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3276.
(²) M. RITOUT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 864.

(10, *rue Pierret, Neuilly-sur-Seine, Seine.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Formules de quadrature approchée sur domaines rectangulaires convergentes pour toute fonction intégrable Riemann.* Note (*) de M. **Pierre-Jean Laurent**, présentée par M. Jean Leray.

En appliquant le procédé d'extrapolation de Richardson à une formule d'intégration approchée considérée comme une fonction du pas, on obtient une suite de formules à silhouettes de validité croissantes qui sont stables et convergentes pour toute fonction intégrable Riemann.

Nous nous limiterons, pour simplifier l'écriture, à des calculs d'intégrales doubles. On peut étendre le procédé sans difficulté aux intégrales de dimension supérieure.

Considérons le calcul de l'intégrale

$$I=\int_0^1\int_0^1 f(x, y)\,dx\,dy.$$

On note $\underset{x}{T}_m$ la formule des trapèzes appliquée sur la variable x avec un pas $h = 1/m$ et $\underset{y}{T}_m$ l'équivalent pour y.

On suppose l'existence des dérivées partielles écrites

$$f_{s,t}=\frac{\partial^{s+t} f}{\partial x^s\,\partial y^t}$$

et l'on utilise les notations suivantes :

$$\Delta f_{s,t}=f_{s,t}(1, 1)-f_{s,t}(1, 0)-f_{s,t}(0, 1)+f_{s,t}(0, 0),$$

$$\Delta f_{-1,t}=\int_0^1 (f_{0,t}(x, 1)-f_{0,t}(x, 0))\,dx \qquad \text{et, de même,} \quad \Delta f_{s,-1},$$

$$\Delta f_{-1,-1}=\int_0^1\int_0^1 f(x, y)\,dx\,dy.$$

On peut alors établir la formule suivante (n pair) :

$$(1)\qquad \underset{y}{T}_m\,\underset{x}{T}_m f=\sum_{p=0}^{n-1} h^{2p}\sum_{\substack{s=0\\ r+s=p}}^{p}\frac{B_{2r}\,B_{2s}}{(2r)!\,(2s)!}\,\Delta f_{2r-1,\,2s-1}$$
$$+\,h^{2n}\left\{\frac{1}{(n!)^2}\iint\left(\overline{B}_n\left(\frac{y}{h}\right)-B_n\right)\left(\overline{B}_n\left(\frac{x}{h}\right)-B_n\right)f_{n,n}\right.$$
$$-\sum_{\substack{i=0\\ i+j=n}}^{\frac{n}{2}-1}\frac{B_{2i}}{(2i)!\,(2j)!}\iint\left(\overline{B}_{2j}\left(\frac{y}{h}\right)-B_{2j}\right)f_{2i,2j}$$
$$\left.-\sum_{\substack{i=\frac{n}{2}+1\\ i+j=n}}^{n}\frac{B_{2j}}{(2i)!\,(2j)!}\iint\left(\overline{B}_{2i}\left(\frac{x}{h}\right)-B_{2i}\right)f_{2i,2j}\right\}$$

qui est de la forme

$$(2)\qquad I_m f = T_m T_m f = Q_{2n-2}(h) + h^{2n} S(h),$$

où Q_{2n-2} est un polynome pair de degré $2n-2$ et S une fonction bornée de h. $\bar{B}_n(t)$ représente la fonction périodique de période 1 qui coïncide avec le polynome de Bernoulli sur $[0, 1]$ et $B_n = \bar{B}_n(0)$.

Pour n impair la formule est légèrement modifiée, mais elle reste de la forme (2). $I_m = w(h)$ se comporte donc comme un polynome en h au voisinage de l'origine.

Soit $\{h_k\}$ une suite d'abcisses positives tendant en décroissant vers 0 et désignons par M_n le procédé d'extrapolation

$$(3)\qquad M_n(w) = \sum_{k=1}^{n} B_k^n w(h_k)$$

destiné à évaluer $w(0)$, exact pour tout polynome pair de degré $2n-2$:

$$(4)\qquad M_n(P_{2n-2}) = P_{2n-2}(0); \qquad B_k^n = \prod_{\substack{j=1\\ j\neq k}}^{n} \frac{1}{1-\left(\frac{h_k}{h_j}\right)^2} \qquad (k \leq n).$$

On peut appliquer M_n à $w(h) = I_m$ pour calculer

$$w(0) = \int_0^1 \int_0^1 f(x, y)\, dx\, dy.$$

Les h_k sont de la forme $1/m_k$ où les m_k sont des entiers croissants,

$$(5)\qquad M_n(I_m) = \sum_{k=1}^{n} B_k^n I_{m_k}.$$

L'extrapolation étant exacte pour un polynome pair de degré $2n-2$, on a

$$(6)\qquad M_n(I_m) - \iint f = M_n\{h^{2n} S(h)\}.$$

D'après (1) et (6), l'erreur de $M_n(I_m)$ peut se mettre sous la forme d'une somme d'intégrales doubles portant sur les dérivées partielles $f_{2i,2j}$, avec $i+j=n$; exemple pour $i \geq n/2$, n pair $(i+j=n)$:

$$(7)\qquad -\frac{B_{2j}}{(2i)!\,(2j)!}\iint \left[\sum_{k=1}^{n} B_k^n (h_k)^{2n}\left(\bar{B}_{2i}\left(\frac{x}{h_k}\right) - B_{2i}\right)\right] f_{2i,2j}.$$

Si l'on appelle

$$F_{2i,2j} = \operatorname*{Max}_{x, y \in [0, 1]} |f_{2i,2j}(x, y)|,$$

on peut majorer l'erreur

$$(8)\qquad \left| M_n(I_m) - \iint f \right| \leq \sum_{\substack{i=0\\ i+j=n}}^{n} K_{ij} F_{2i,2j}.$$

Par exemple,

$$K_{ij} = \frac{B_{2i} B_{2j}}{(2i)!\,(2j)!} \left(\sum_{k=1}^{n} |B_k^n| \,(h_k)^{2n} \right).$$

La formule $M_n(I_m)$ est exacte pour des monomes de la forme $x^i y^j$ avec $i + j \leqq 2n - 1$. On obtient ainsi de façon commode des formules d'intégration double dont les silhouettes de validité sont de plus en plus grandes. On augmente le degré de validité en utilisant tous les résultats antérieurs. Notons que les formules obtenues ne sont pas des produits cartésiens de formules d'intégration simple.

Si les m_k sont choisis de telle manière qu'il existe $\alpha > 1$ tel que pour tout k on ait $m_{k+1}/m_k \geqq \alpha$, alors d'après (¹), le procédé $M_n(I_m)$ est stable et converge quand n tend vers l'infini pour tout f intégrable Riemann. Si la condition précédente sur les m_k n'est pas vérifiée, les quantités $\sum_{k=1}^{n} |B_k^n|$ ne sont pas bornées en n [*voir* (¹)] et le procédé devient instable (une erreur inférieure ou égale à $\varepsilon > 0$ en valeur absolue sur chaque formule de trapèze peut donner une erreur $\varepsilon \sum_{k=1}^{n} |B_k^n|$ sur le résultat final).

Le choix des pas en progression géométrique de raison $1/2$ présente un certain intérêt pratique : Appelons I_m^n le procédé provenant d'une extrapolation sur les abscisses $h_m, h_{m-1}, \ldots, h_{m-n+1}$.

On peut adopter la méthode de Neville pour la progression des calculs :

$$I_{m+1}^{n+1} = \frac{h_{m-n+1}^2}{h_{m-n+1}^2 - h_{m+1}^2} I_{m+1}^n - \frac{h_{m+1}^2}{h_{m-n+1}^2 - h_{m+1}^2} I_m^n.$$

Pour $h_m = h/2^{m-1}$, les coefficients ne dépendent que de n :

(9) $$I_{m+1}^{n+1} = \frac{4^n}{4^n - 1} I_{m+1}^n - \frac{1}{4^n - 1} I_m^n.$$

On obtient alors la généralisation directe de la méthode d'intégration simple de Romberg (³).

On peut également partir d'une autre formule que celle des trapèzes : Soit $G(F) = \sum_i m_i F(x_i)$ une formule d'intégration simple exacte pour les polynomes de degré $2q - 1$ et symétrique par rapport au milieu de l'intervalle, G_m la même formule appliquée avec un pas $1/m = h$.

En appelant

$$\overline{\mathcal{B}}_j(x) = \sum_i m_i \overline{B}_j(x - x_i),$$

$$\mathcal{B}_j \quad = \overline{\mathcal{B}}_j(0),$$

on a pour cette formule $\mathcal{B}_j = 0$, pour $j = 1, 2, \ldots, 2q - 1$,

$$\mathcal{B}_0 = 1$$

et l'on obtient pour l'intégration double

$$(10)\qquad \underset{y}{G_m}\underset{x}{G_m} f = \iint f + \sum_{p=q}^{n-1} h^{2p} \sum_{\substack{(r=0 \\ s=p) \\ s=q \text{ à } p-q}}^{(r+s=p)} \frac{\mathcal{B}_{2r}\,\mathcal{B}_{2s}}{(2r)!\,(2s)!} \Delta f_{2r-1,\,2s-1} + h^{2n} S^{\star}(h).$$

En appelant G_m^q la formule précédente appliquée avec le pas $h/2^{m-1}$ on peut appliquer la formule de récurrence (9) avec $n \geqq q$ (en remplaçant la lettre I par la lettre G) pour trouver des formules plus puissantes.

Exemple numérique : Pour $\int_{y=0}^{y=2}\int_{x=0}^{x=1} \sin(\pi x)\, e^x\, dx\, dy$ avec un pas de départ de 1 en x et en y, on obtient

$$I_6^2 = 4{,}067\,380 \qquad (\text{valeur exacte : } 4{,}067\,399).$$

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) P. J. Laurent, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1435.

(2) L. F. Richardson, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 226, 1927, p. 299-361.

(3) W. Romberg, *Det. Kong. Norske Vidensk.*, Selskab Forhand, 28, n°7, 1955, p. 30-36.

(Faculté des Sciences,
place Doyen Gosse, Grenoble, Isère.)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'attraction de* $Z = X + Y$ *par* $\varphi_{2,\alpha+\beta}$, X *et* Y *étant des variables aléatoires indépendantes attirées par* $\varphi_{2,\alpha}$ *et* $\varphi_{2,\beta}$. Note (*) de M. **Pierre Ettinger**, transmise par M. Léopold Escande.

Les notations et les définitions sont les mêmes que dans une Note précédente [1].

Problème étudié :

Hypothèses : 1° X et Y sont des variables aléatoires indépendantes ayant pour fonction de répartition $F_X(x)$ et $F_Y(x)$.

2° X est du domaine d'attraction de $\varphi_{2,\alpha}$.

3° Y est du domaine d'attraction de $\varphi_{2,\beta}$.

Conclusions : La variable aléatoire $Z = X + Y$, de fonction de répartition $F_Z(x)$, est du domaine d'attraction de $\varphi_{2,\alpha+\beta}$.

Indications sur la démonstration :

$$F_Z(x) = \int_R F_X(x-t)\, dF_Y(t),$$

d'où

$$1 - F_Z(x) = \int_R [1 - F_X(x-t)]\, dF_Y(t),$$

X étant du domaine d'attraction de $\varphi_{2,\alpha}$, $\exists x_0$ tel que

$$F_X(x) < 1 \quad \text{si } x < x_0 \qquad \text{et} \qquad F_X(x) = 1 \quad \text{si } x > x_0,$$

Y étant du domaine d'attraction de $\varphi_{2,\beta}$, $\exists y_0$ tel que

$$F_Y(x) < 1 \quad \text{si } x < y_0 \qquad \text{et} \qquad F_Y(x) = 1 \quad \text{si } x > y_0.$$

On peut ainsi écrire

$$1 - F_Z(x) = \begin{cases} \displaystyle\int_{x-x_0}^{y_0} [1 - F_X(x-t)]\, dF_Y(t) & \text{si } x \leqq x_0 + y_0, \\ 0 & \text{si } x > x_0 + y_0. \end{cases}$$

Il faut alors montrer que

$$\frac{1 - F_Z(kx + x_0 + y_0)}{1 - F_Z(x + x_0 + y_0)} \to k^{\alpha+\beta}\ \forall k > 0 \quad \text{quand } x \underset{x<0}{\longrightarrow} 0.$$

Pour cela nous allons montrer que

$$I(x) = \frac{1 - F_Z(x + x_0 + y_0)}{[1 - F_X(x + x_0)][1 - F_Y(x + y_0)]} \to l > 0 \quad \text{quand } x \underset{x<0}{\longrightarrow} 0 \ (1).$$

Si la relation (1) est vérifiée nous aurons aussi :

$$\frac{1 - F_Z(kx + x_0 + y_0)}{[1 - F_X(kx + x_0)][1 - F_Y(kx + y_0)]} \to l \quad \text{quand } x \underset{x<0}{\longrightarrow} 0.$$

Soit

$$\frac{[1-F_Z(kx+x_0+y_0)]}{[1-F_Z(x+x_0+y_0)]}\frac{[1-F_X(x+x_0)]}{[1-F_X(kx+x_0)]}\frac{[1-F_Y(x+y_0)]}{[1-F_Y(kx+y_0)]}\to 1 \quad \text{quand } x\underset{x<0}{\longrightarrow} 0,$$

or nous savons que

$$\frac{1-F_X(x+x_0)}{1-F_X(kx+x_0)}\to\frac{1}{k^\alpha} \qquad \text{et} \qquad \frac{1-F_Y(x+y_0)}{1-F_Y(kx+y_0)}\to\frac{1}{k^\beta} \quad \text{quand } x\underset{x<0}{\longrightarrow} 0,$$

ainsi

$$\frac{1-F_Z(kx+x_0+y_0)}{1-F_Z(x+x_0+y_0)}\to k^{\alpha+\beta}\,\forall k>0 \quad \text{quand } x\underset{x<0}{\longrightarrow} 0.$$

Il reste alors à montrer que $I(x)\to l$ quand $x\underset{x<0}{\longrightarrow} 0$.

On pose alors

$$I(x)=\sum_{k=1}^{2n} I_n^k(x), \qquad \text{avec} \quad I_n^k(x)=\frac{\displaystyle\int_{\frac{2n-k+1}{2n}+y_0}^{\frac{2n-k}{2n}x+y_0}[1-F_X(x+x_0+y_0-t)]\,dF_Y(t)}{[1-F_X(x+x_0)][1-F_Y(x+y_0)]}$$

On peut alors écrire

$$m_n^k(x)\leqq I_n^k(x)\leqq M_n^k(x),$$

avec

$$m_n^k(x)=\frac{\left\{\begin{aligned}&\left[1-F_X\left(x+x_0-\frac{2n-k+1}{2n}x\right)\right]\\&\times\left[F_Y\left(\frac{2n-k}{2n}x+y_0\right)-F_Y\left(\frac{2n-k+1}{2n}x+y_0\right)\right]\end{aligned}\right\}}{[1-F_X(x+x_0)][1-F_Y(x+y_0)]},$$

$$M_n^k(x)=\frac{\left[1-F_X\left(x+x_0-\frac{2n-k}{2n}x\right)\right]\left[F_Y\left(\frac{2n-k}{2n}x+y_0\right)-F_Y\left(\frac{2n-k+1}{2n}x+y_0\right)\right]}{[1-F_X(x+x_0)][1-F_Y(x+y_0)]},$$

ainsi

$$m_n(x)\leqq I(x)\leqq M_n(x) \qquad \text{avec} \left\{\begin{aligned}m_n(x)&=\sum_{k=1}^{2n}m_n^k(x),\\ M_n(x)&=\sum_{k=1}^{2n}M_n^k(x).\end{aligned}\right.$$

On montre alors que

$$m_n(x)\to m_n(0)=\sum_{k=1}^{2n}\left(\frac{k-1}{2n}\right)^\alpha\left[\left(\frac{2n-k+1}{2n}\right)^\beta-\left(\frac{2n-k}{2n}\right)^\beta\right]$$

et

$$M_n(x)-M_n(0)=\sum_{k=1}^{2n}\left(\frac{k}{2n}\right)^\alpha\left[\left(\frac{2n-k+1}{2n}\right)^\beta-\left(\frac{2n-k}{2n}\right)^\beta\right] \quad \text{quand } x\underset{x<0}{\longrightarrow} 0$$

. . . .

et l'on montre aussi que

$$M_n(0) - m_n(0) = \sum_{k=1}^{2n} \left[\left(\frac{k}{2n} \right)^\alpha - \left(\frac{k-1}{2n} \right)^\alpha \right] \left[\left(\frac{2n-k+1}{2n} \right)^\beta - \left(\frac{2n-k}{2n} \right)^\beta \right]$$

tend vers zéro quand $n \to +\infty$.

Ce qui suffit pour conclure que $I(x) \to l$ quand $x \underset{x<0}{\to} 0$ avec $l > 0$ car $m_n(0) > 0$ dès que $n \geqq 1$.

(*) Séance du 23 décembre 1963.
(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1896.

(*Laboratoire de Statistique, Faculté des Sciences,
118, route de Narbonne, Toulouse.*)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur un mécanisme « essentiellement plastique » d'usure par frottement des mono et polycristaux.* Note (*) de MM. **Robert Courtel** et **Paul Rougier**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les dommages causés par une bille frottant à sec sur du laiton α ou du cuivre poli, à des vitesses et sous des charges faibles, s'interprètent en considérant que le frotteur passe sur une structure superficielle qui vient d'être modifiée à l'occasion de la constitution du bourrelet frontal. Lorsqu'on frotte sur un monocristal, il s'avère que certaines dispositions de plans cristallographiques sous-jacents à la surface de frottement favorisent considérablement la production des arrachements considérés généralement comme traduisant des phénomènes d'adhésion et de soudure locales. Ces dispositions ont été déterminées dans quelques cas particuliers et une loi générale proposée.

On sait que le coefficient de frottement d'un monocristal dépend de l'orientation cristalline de la face frottée, et de la direction du déplacement du frotteur sur cette face : Gwathmey et Bailey, par exemple [1], étudiant une face (111) d'un monocristal de cuivre, ont trouvé que le coefficient de frottement dans l'air, à sec, pouvait être 0,40 dans la direction $(\bar{2}11)$, mais 0,80 dans la direction opposée $(2\bar{1}\bar{1})$, tandis que pour la direction intermédiaire $(0\bar{1}1)$ il était 0,65.

De telles variations sont attribuables à l'anisotropie cristalline, et en particulier aux différences entre les dimensions et les structures des bourrelets frontaux constitués par la matière refoulée devant le frotteur [(1), (2)]. Pour avancer, celui-ci doit continuellement procéder, selon les circonstances (vitesse, pression, état physicochimique des surfaces, élasticité des corps en contact, etc.) à leur « labourage », à leur résorption par une sorte de massage, ou à leur franchissement par un véritable saut, comme l'un d'entre nous a eu l'occasion de le montrer [3].

Au cours de ces actions, un certain nombre de dommages peuvent être causés aux surfaces frottantes.

Or, un certain nombre d'observations, faites au microscope à contraste interférentiel Nomarski sur des surfaces de frottement polycristallines (laiton α) ou monocristallines (cuivre pur) aussitôt après l'achèvement de leur polissage par voie électrolytique, pour éviter la présence d'oxyde, indiquent clairement la concomitance de deux phénomènes distincts; d'une part, l'existence, au fond des pistes de frottement, d'arrachements par adhérence, nombreux et importants; d'autre part la présence de lignes et bandes de glissement cristallographique très marquées, de directions sensiblement perpendiculaires à celle du frottement : la figure 1 en montre un exemple typique qui a pour cadre un grain bien déterminé du métal situé au centre de la trace de frottement.

De ces deux phénomènes, le second, qui traduit une déformation plastique du matériau cristallin, est susceptible de s'atténuer, mais ne disparaît pas, lorsque le coefficient de frottement est abaissé par l'emploi d'un lubrifiant ou d'un frotteur très lisse; par contre, le premier, qui traduit l'effet de l'adhésion et du cisaillement des jonctions, peut être totalement évité si l'on procède au frottement dans des conditions de vitesse lente et charge modérée, en présence d'un lubrifiant ou en employant un frotteur

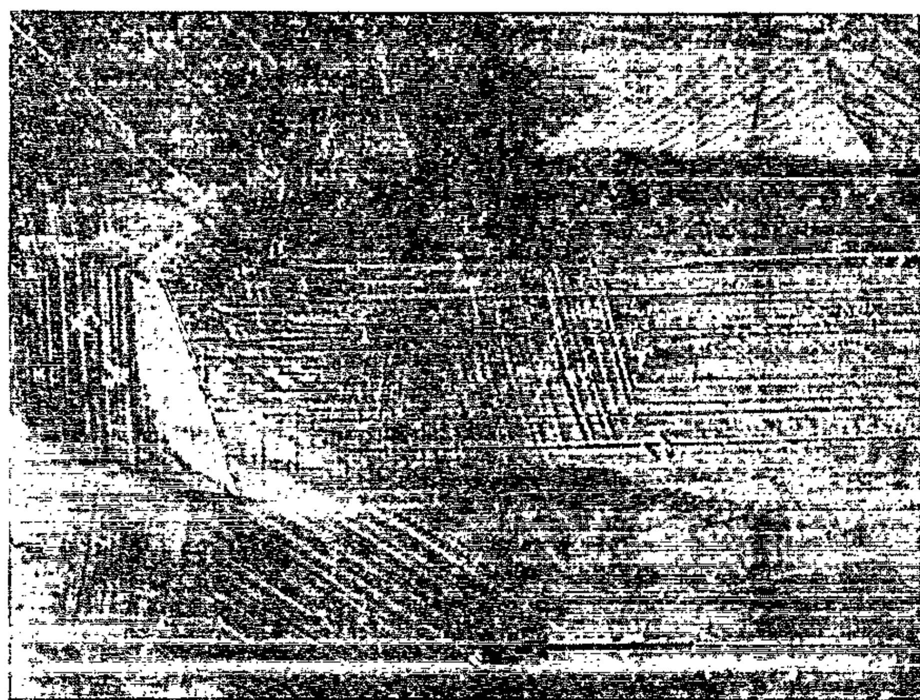


Fig. 1 (G × 180).

à la fois lisse et non adhérent, tel que du saphir poli. En se basant sur cette remarque, et opérant sur un monocristal, on a cherché à déceler d'abord des directions « adhésives » vis-à-vis d'un frotteur en acier ou en

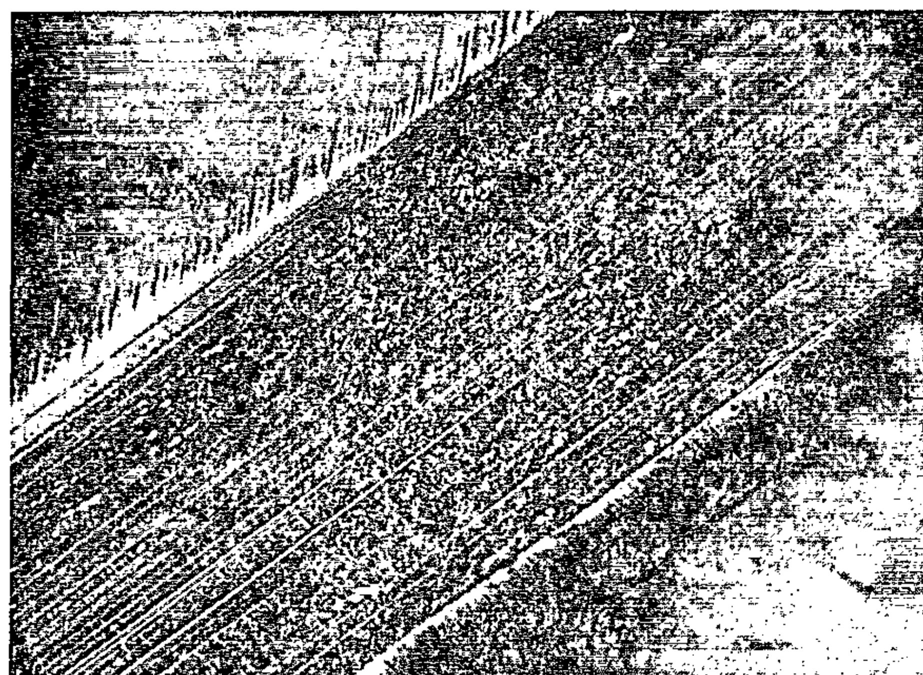


Fig. 2 *a* (G × 400).

carbure de tungstène (*fig.* 2 *a*), puis à étudier, en l'absence d'adhésion effective (*fig.* 2 *b*) le mode de déformation plastique qui correspond à de tels mouvements. On a trouvé que l'adhésion de frottement et la déformation plastique présentaient une corrélation simple : on a en effet constaté que les arrachements se produisaient préférentiellement sur les crêtes que

constituent, lors de leur déplacement devant le frotteur pour former le bourrelet, les émergences de bandes de glissement cristallographique qui satisfont aux deux conditions suivantes :

a. elles sont inclinées à l'encontre du mouvement du frotteur, de préférence à 45°;

b. leur trace sur la face frottée est perpendiculaire, — ou à peu près, — à la trace de frottement.

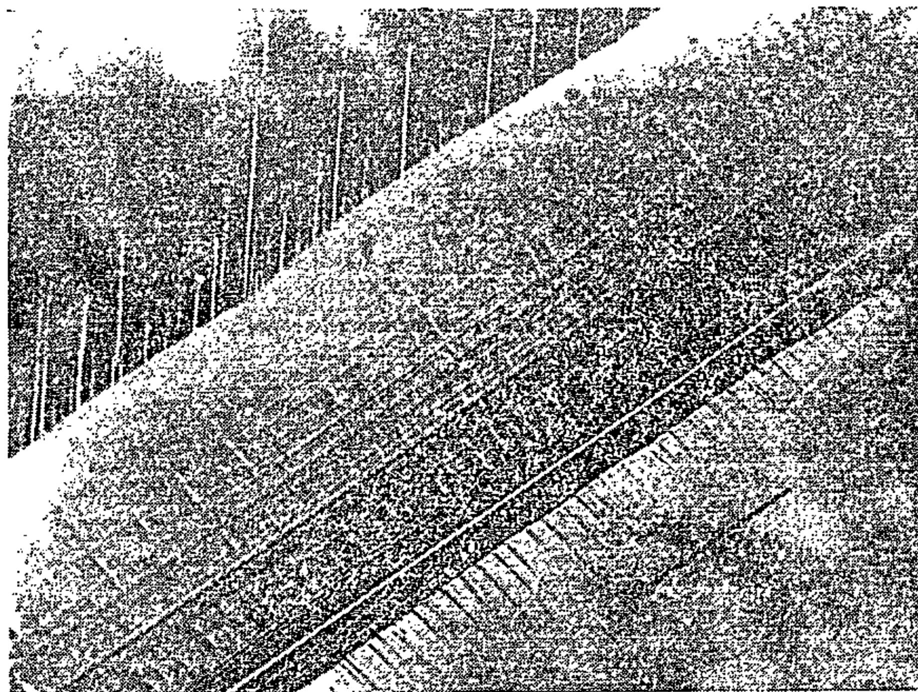


Fig. 2 *b* (G × 400).

Corrélativement, la direction opposée à une direction adhésive ne montre pas de trace bien marquée de glissement cristallographique en fond de trace de frottement (*fig.* 2 *c*).

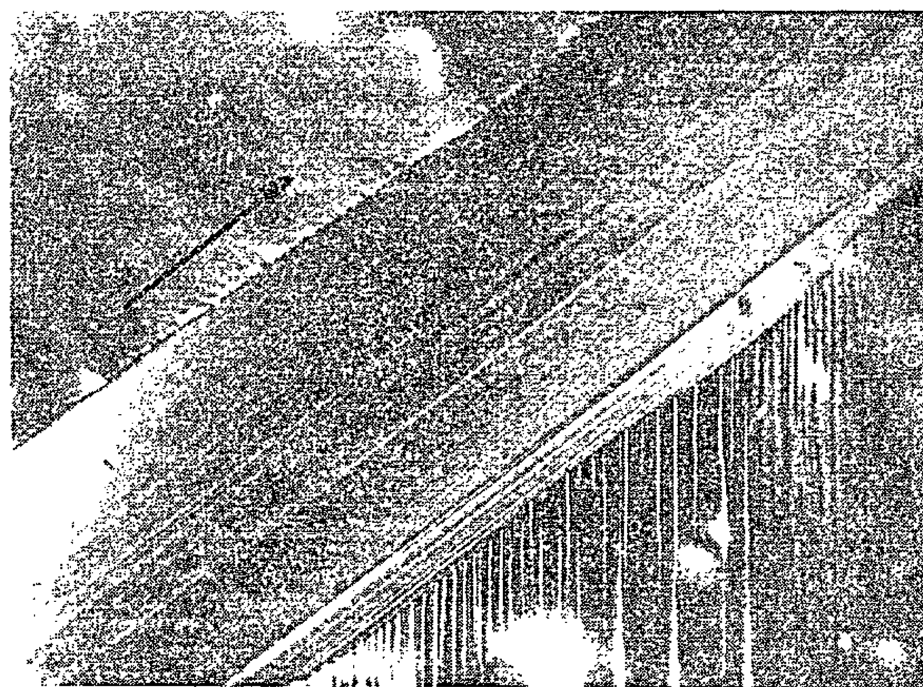


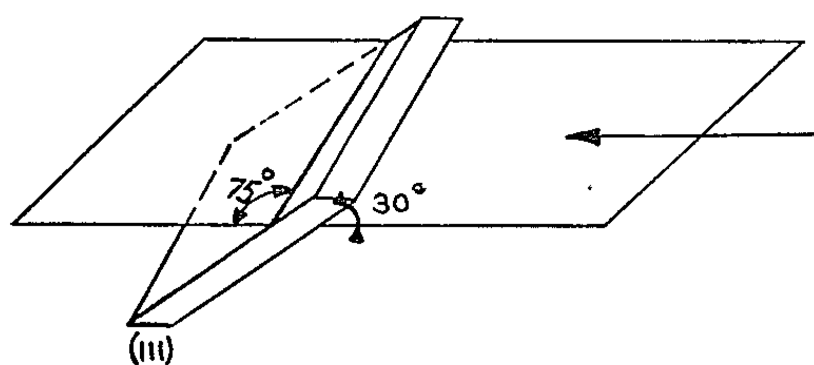
Fig. 2 *c* (G × 400).

La figure 3 montre, comme résultat d'une détermination aux rayons X effectuée dans le cas de la figure 2 *b*, le schéma de l'émergence d'une bande de glissement (111) (*fig.* 3 *a*) sortant de la surface frottée (celle-ci ne coïncidait pas avec un plan principal du cristal). Un effet tel que celui représenté sur la figure 3 *b* est toutefois probable au moment du passage

du frotteur. Les choses se présentent donc comme lorsqu'on passe le doigt sur la tranche d'un paquet de cartes à jouer auquel on aurait fait subir un commencement d'étalement : dans une seule direction, un arc-boutement des cartes se produit et entraîne une résistance notable au frottement, le sens opposé étant plutôt favorable, et les autres étant relativement neutres.

En fait, on sait qu'un réseau cristallin c. f. c. comme celui du cuivre possède quatre directions de plans de glissement équivalentes [plans (111)].

L'expérience indique que seuls donnent naissance à des lignes très visibles en fond de piste de frottement (sous forme de véritables microfissures ou microclivages) et éventuellement à des adhérences, les plans satisfaisant au mieux aux conditions (*a*) et (*b*) ci-dessus.



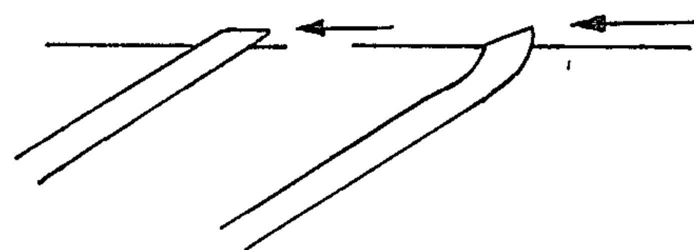


Fig. 3 *a*. Fig. 3 *b*.
Schéma de l'émergence,
devant le frotteur des bandes de glissement visibles sur la photo 2 *b*.

Conclusion. — Les observations qui précèdent doivent être rapprochées d'une étude expérimentale de Feng en 1952 ([4]) qui tendait à faire de l'imbrication des plissements superficiels causés par la déformation plastique la cause principale du frottement et du transfert de matière. Cette thèse, apparemment trop générale, avait été rejetée notamment par Bowden ([5]). Au moins dans le cas considéré ici, où les surfaces jouent dans le contact un rôle très dissymétrique, il existe pour cette théorie un champ d'application très intéressant; le mécanisme d'adhésion se trouve alors subordonné à celui de la déformation plastique ayant lieu suivant un mode défini, d'où le nom de mécanisme « essentiellement plastique » d'usure par frottement que nous proposons pour lui. La prise en considération d'un tel processus souligne l'intérêt possible, en ce qui concerne le frottement, soit de couches de surface désorganisées et par suite ne présentant pas de direction favorable à l'adhésion, soit de structures convenablement orientées pour réaliser des paliers ou des mécanismes de frottement unidirectionnel qui ne soient pas sensibles à l'usure.

(*) Séance du 13 janvier 1964.
([1]) J. M. Bailey et A. T. Gwatmey, *A. S. L. E. Trans.*, 5 (I), 1962, p. 45-56.
([2]) R. Courtel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1906.
([3]) R. Courtel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1758.
([4]) I. M. Feng, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 1011-1019.
([5]) Bowden et Tabor, *Friction and Lubrication of solids*, 2e éd., 1954, p. 333.

(*Centre Technique d'Analyse des Surfaces de frottement du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude théorique des oscillations forcées sinusoïdales entre plans parallèles indéfinis d'un liquide électroconducteur, en présence d'un champ magnétique transversal.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse**, **Yves Poirier** et **Charles Vivès**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude théorique des oscillations forcées sinusoïdales entre plans parallèles indéfinis d'un liquide visqueux et électroconducteur, soumis à un champ magnétique normal aux plans. Courbes théoriques représentant les variations de la vitesse moyenne et de la différence de phase pour diverses valeurs des paramètres fondamentaux.

Soient deux plans fixes parallèles et indéfinis, séparés par une distance $2h$, entre lesquels oscille un liquide visqueux et électroconducteur soumis à un champ magnétique uniforme H, normal aux plans et à la direction du mouvement.

Sous l'effet d'un gradient de pression sinusoïdal $dp/dy = p_0 \sin \omega t$ de pulsation ω et d'amplitude p_0, le liquide s'écoule avec une vitesse $\vec{v}$, parallèle à un axe $\overrightarrow{Oy}$, qui ne dépend que du temps t et de l'abscisse x comptée sur un axe $\overrightarrow{Ox}$ parallèle au champ, l'origine O étant fixée par exemple à mi-distance des deux plans.

Si l'on désigne par ν et η les coefficients de viscosité cinématique et dynamique du liquide considéré, par σ son coefficient de conductivité électrique et par μ son coefficient de perméabilité magnétique, et si l'on suppose que l'intensité moyenne des courants induits par le champ H est nulle dans une section droite, l'équation du mouvement s'écrit

$$(1) \qquad \frac{\partial v}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \sigma \frac{\mu^2 \mathrm{H}^2}{\rho} \left[v - \frac{1}{2h} \int_{-h}^{+h} v \, dx \right] - \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dy}.$$

Posons

$$\rho^2 = \frac{\sigma \mu^2 \mathrm{H}^2}{\eta}, \qquad z = \nu \rho^2 t, \qquad \mathrm{C}(z) = \frac{1}{2h} \int_{-h}^{+h} v(z, x) \, dx,$$

l'équation (1) devient

$$(2) \qquad \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - v(z, x) + \mathrm{C}(z) - \frac{1}{\eta \rho^2} \frac{dp}{dy},$$

équation qu'il est commode de résoudre en utilisant les ressources du calcul symbolique.

$u(q, x)$ étant alors l'image de la fonction $v(z, x)$, on a par définition

$$u(q, x) = q \int_0^{\infty} e^{-qz} v(z, x) \, dx.$$

Les fonctions images de $\partial v/\partial z$, $(1/\eta\rho^2)\,(dp/dy)$ et $\mathrm{C}\,(z)$ étant respectivement égales à

$$q\,u(q,\,x),\qquad \mathrm{B}=\frac{p_0}{\eta\rho^2}\,\frac{q\,\dfrac{\omega}{\nu\rho^2}}{q^2+\dfrac{\omega^2}{\nu^2\rho^4}},\qquad \mathrm{D}=\frac{1}{2h}\int_{-h}^{+h}u(q,\,x)\,dx,$$

on obtient finalement

$$\frac{1}{\rho^2}\,\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}-(q+1)\,u=\mathrm{B}-\mathrm{D}. \tag{3}$$

La solution générale de cette équation est

$$u=u_0+\mathrm{C}_1\,e^{\rho\sqrt{q+1}\,x}+\mathrm{C}_2\,e^{-\rho\sqrt{q+1}\,x}.$$

On calcule les constantes C_1 et C_2 en tenant compte des conditions aux limites $v=0$ pour $x=\pm h$. Il vient alors

$$u=\frac{\mathrm{D}-\mathrm{B}}{q+1}\left(1-\frac{e^{\alpha x}+e^{-\alpha x}}{e^{\alpha h}+e^{-\alpha h}}\right),\qquad \text{avec}\quad \alpha=\rho\sqrt{q+1}.$$

En explicitant B et D, on est conduit à l'expression :

$$u=\frac{p_0\,\alpha h q}{q^2\nu^2\rho^4+\omega^2}\,\frac{\operatorname{ch}\alpha h-\operatorname{ch}\alpha x}{q\alpha h\operatorname{ch}\alpha h+\operatorname{sh}\alpha h} \tag{4}$$

dont la valeur moyenne est

$$\psi=\frac{1}{2h}\int_{-h}^{+h}u(q,\,x)\,dx=\frac{p_0 q}{q^2\nu^2\rho^4+\omega^2}\left(\frac{\alpha h-\operatorname{th}\alpha h}{q\alpha h+\operatorname{th}\alpha h}\right).$$

En posant $\alpha h=\mathrm{M}\sqrt{q+1}$, M désignant le nombre de Hartmann $\mu \mathrm{H} h\,(\sigma/\eta)^{1/2}$, la fonction ψ peut se mettre sous la forme

$$\psi=\psi_1+\psi_2, \tag{5}$$

avec

$$\psi_1=\frac{p_0 q}{q_2\omega_0^2+\omega^2}\,\frac{\mathrm{M}\sqrt{q+1}}{q\mathrm{M}\sqrt{q+1}+\operatorname{th}\mathrm{M}\sqrt{q+1}}=\frac{p_0}{\mathrm{Z}_1(q)},$$

$$\psi_2=-\frac{p_0 q}{q^2\omega_0^2+\omega^2}\,\frac{\mathrm{M}\sqrt{q+1}}{q\mathrm{M}\sqrt{q+1}+\operatorname{th}\mathrm{M}\sqrt{q+1}}=-\frac{p_0}{\mathrm{Z}_2(q)},$$

où ω_0 représente la quantité $\nu\rho^2$. L'utilisation des règles de calcul symbolique permet d'obtenir la solution correspondant à la fonction $v_m(t)$, vitesse moyenne dans une section droite de l'écoulement.

On a, en effet, $v_m=v_{m_1}+v_{m_2}$, v_{m_1} et v_{m_2} désignant respectivement les fonctions dont ψ_1 et ψ_2 sont les images.

Il vient alors

$$(6)\qquad v_m = p_0\left[\frac{e^{i\omega t}}{2i\omega\omega_0}\,\frac{M\sqrt{i\frac{\omega}{\omega_0}+1}-\operatorname{th} M\sqrt{i\frac{\omega}{\omega_0}+1}}{i\frac{\omega}{\omega_0}M\sqrt{i\frac{\omega}{\omega_0}+1}+\operatorname{th} M\sqrt{i\frac{\omega}{\omega_0}+1}} - \frac{e^{-i\omega t}}{2i\omega\omega_0}\,\frac{M\sqrt{-i\frac{\omega}{\omega_0}+1}-\operatorname{th} M\sqrt{-i\frac{\omega}{\omega_0}+1}}{-i\frac{\omega}{\omega_0}M\sqrt{-i\frac{\omega}{\omega_0}+1}+\operatorname{th} M\sqrt{-i\frac{\omega}{\omega_0}+1}}\right]$$
$$+p_0\sum_1^{\infty}\frac{e^{q_n\nu\rho^2 t}}{q_n}\left[\frac{1}{\left(\frac{\partial Z_1(q)}{\partial q}\right)_{q=q_n}}-\frac{1}{\left(\frac{\partial Z_2(q)}{\partial q}\right)_{q=q_n}}\right],$$

où les q_n sont les racines de l'équation

$$\operatorname{th} M\sqrt{q_n+1}+q_n M\sqrt{q_n+1}=0.$$

Si l'on s'intéresse uniquement au régime oscillatoire définitif, il est légitime de négliger le terme représenté sous la forme d'une série infinie qui traduit l'existence d'un régime transitoire entre l'instant initial ($t = 0$) et celui à partir duquel le mouvement oscillatoire sinusoïdal est établi (t infini).

On peut alors adopter pour v_m une représentation de la forme :

$$(7)\qquad v_m = V\sin(\omega t-\varphi),$$

V désignant la valeur de la vitesse moyenne maximale et φ la différence de phase entre les oscillations de v_m et celles du gradient de pression.

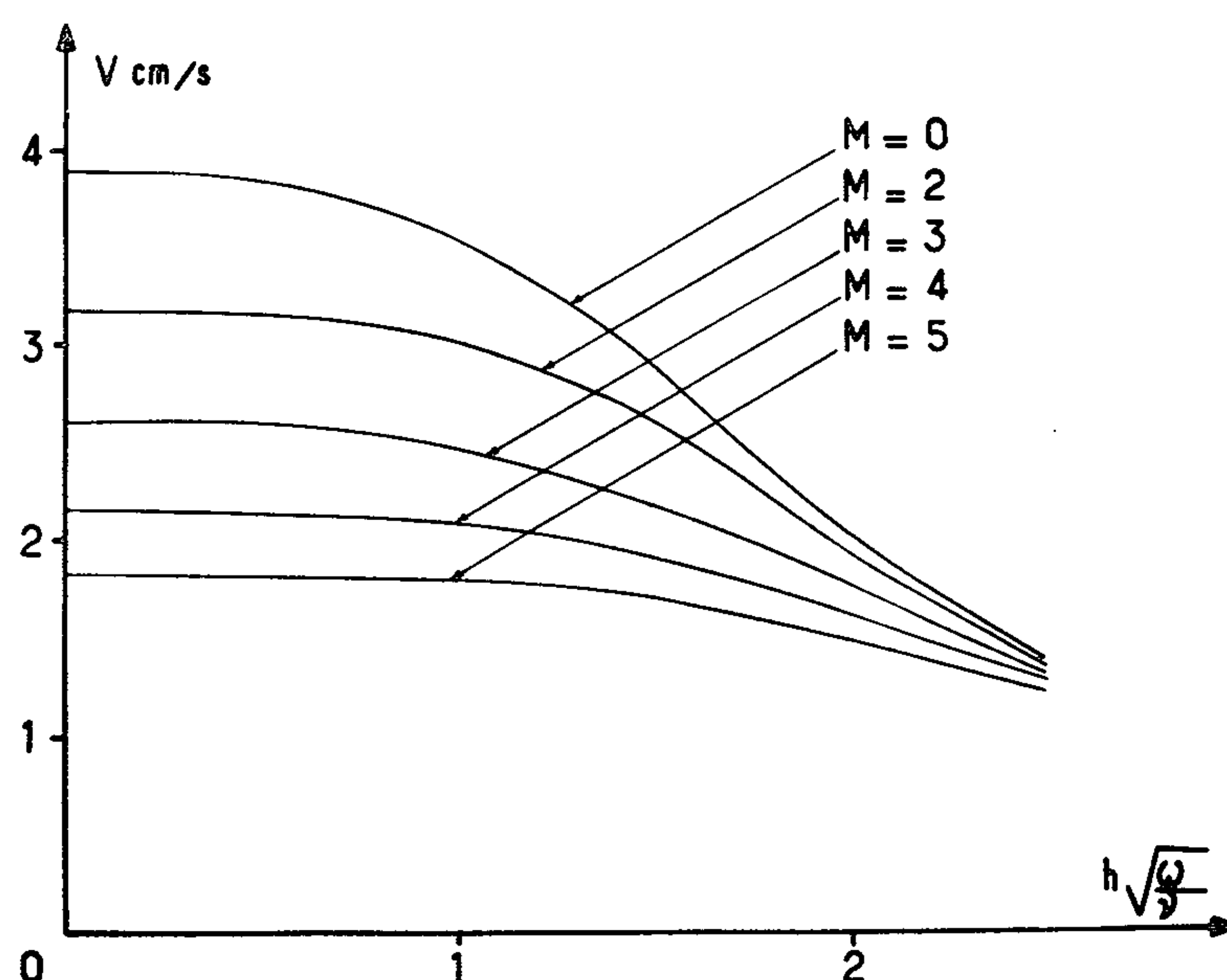


Fig. 1.

L'identification des équations (6) et (7) permet, après des calculs simples au cours desquels apparaissent naturellement les paramètres fondamentaux M d'origine électromagnétique et $h\sqrt{\omega/\nu}$ d'origine hydrodynamique, d'obtenir les expressions de V et φ, ce qui suffit à définir complètement le mouvement.

Les résultats montrent alors que si la valeur de la vitesse moyenne maximale V est proportionnelle à l'amplitude p_0 du gradient de pression, par contre la valeur de la différence de phase φ est indépendante de p_0.

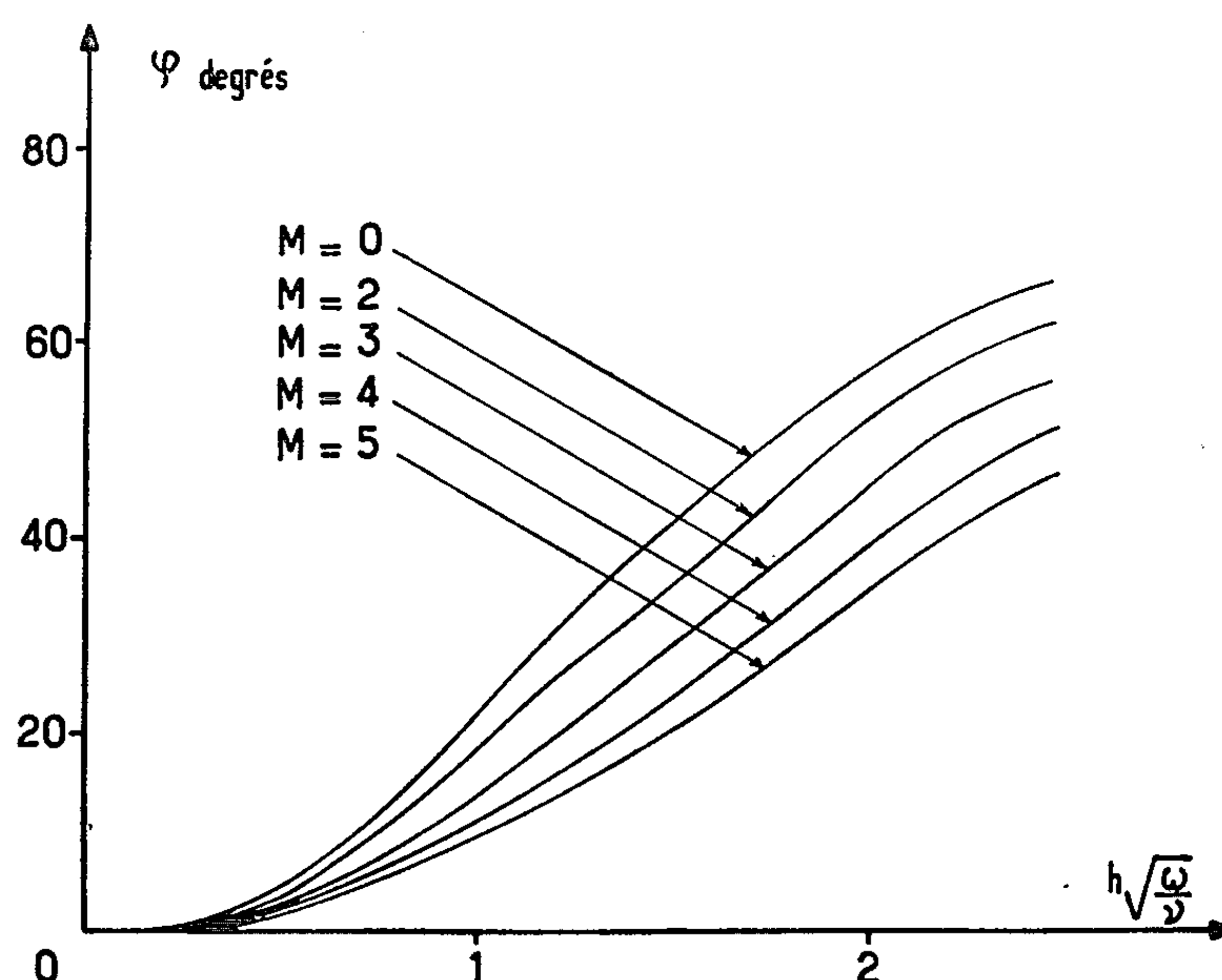


Fig. 2.

Les figures 1 et 2 représentent les variations des fonctions $V(h\sqrt{\omega/\nu})$ et $\varphi(h\sqrt{\omega/\nu})$ pour différentes valeurs du paramètre M et pour la valeur particulière $p_0 = 0{,}71$ mm de mercure par millimètre (valeur choisie en vue d'une comparaison avec une étude expérimentale qui fera l'objet d'une publication ultérieure).

Leur examen montre que l'influence du champ magnétique sur l'écoulement est caractérisée par un effet de freinage, d'autant plus important que le nombre sans dimensions $h\sqrt{\omega/\nu}$ est plus faible, associé à une synchronisation des oscillations du liquide avec celles du gradient de pression imposé.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(*Laboratoire de Physique industrielle*
de la Faculté des Sciences d'Alger
et *Laboratoire de Physique M. P. C.*
du Centre d'Enseignement Supérieur scientifique d'Avignon.)

DYNAMIQUE STELLAIRE. — *Sur une relation masse-dispersion des vitesses pour un amas d'étoiles isotrope.* Note (*) de M. **Jacques Obala**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Nous établissons les formules exprimant les moments de la distribution des vitesses en fonction de la distribution des positions des étoiles et du potentiel gravitationnel; nous en déduisons une relation masse-dispersion des vitesses.

Soit un amas d'étoiles stationnaires, possédant la symétrie sphérique, dont toutes les étoiles ont même masse égale à l'unité et dont la distribution des vitesses est isotrope en chaque point.

La fonction de distribution est donc $f(\mathrm{E})$, avec

$$\mathrm{E} = \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} - \mathrm{U}(r)$$

[u, v, w, composantes de la vitesse; $-\mathrm{U}(r)$, potentiel gravitationnel, et r, rayon vecteur].

La densité en un point est

$$\rho = \iiint f\, du\, dv\, dw.$$

Nous supposerons que $f = 0$ pour $\mathrm{E} \geqq 0$; $u^2 + v^2 + w^2$ varie entre 0 et $2\,\mathrm{U}(r)$.

1. *Fonction génératrice des moments.* — Soit μ_{2n} le moment d'ordre $2n$ relatif au module de la vitesse; posons $m_n = \rho\mu_{2n}$:

$$(1) \qquad m_n = 4\pi \int_0^{\sqrt{2\mathrm{U}}} f\left(\frac{c^2}{2} - \mathrm{U}\right) c^{2n+2}\, dc, \qquad \text{avec} \quad c^2 = u^2 + v^2 + w^2;$$

$$\frac{dm_n}{dr} = -4\pi \frac{d\mathrm{U}}{dr} \int_0^{\sqrt{2\mathrm{U}}} \frac{\partial f}{\partial c} c^{2n+1}\, dc$$

$$= 4\pi \frac{d\mathrm{U}}{dr} \int_0^{\sqrt{2\mathrm{U}}} (2n+1) f c^{2n}\, dc = (2n+1) \frac{d\mathrm{U}}{dr} m_{n-1};$$

$$(2) \qquad \frac{dm_n}{d\mathrm{U}} = (2n+1)\, m_{n-1}.$$

Considérons la fonction génératrice

$$g(t, \mathrm{U}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{1.3\ldots(2n+3)} m_{n+1}(\mathrm{U}),$$

$$\frac{dg}{d\mathrm{U}} = it \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(it)^{n-1}}{1.3\ldots(2n+1)} m_n(\mathrm{U}) + \rho \quad \Rightarrow \quad \frac{dg}{d\mathrm{U}} = itg + \rho,$$

ρ étant exprimé en fonction de U.

En considérant que $g(t, \mathrm{U})$ s'annule pour $\mathrm{U} = 0$, on trouve

(3) $$g(t, \mathrm{U}) = e^{it\mathrm{U}} \int_0^{\mathrm{U}} e^{-itx} \rho(x)\, dx.$$

On peut en déduire l'expression de chaque moment

$$g(t, \mathrm{U}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} \int_0^{\mathrm{U}} (\mathrm{U} - x)^n \rho(x)\, dx,$$

(4) $$m_{n+1}(\mathrm{U}) = \frac{1.3.5\ldots(2n+3)}{n!} \int_0^{\mathrm{U}} (\mathrm{U} - x)^n \rho(x)\, dx.$$

Calculons les moments relatifs à une composante de la vitesse :

$$\rho\overline{u^{2n}} = \rho\overline{v^{2n}} = \rho\overline{w^{2n}} = \iiint u^{2n} f\left(\frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} - \mathrm{U}\right) du\, dv\, dw.$$

Posons

$$u = c \sin\varphi \cos\theta,$$
$$v = c \sin\varphi \sin\theta,$$
$$w = c \cos\varphi;$$

$$\rho\,\overline{u^{2n}} = \int_0^{2\pi} \cos^{2n}\theta\, d\theta \int_0^{\pi} \sin^{2n+1}\varphi\, d\varphi \int_0^{\sqrt{2\mathrm{U}}} f\left(\frac{c^2}{2} - \mathrm{U}\right) c^{2n+2}\, dc = \frac{m_n}{2n+1};$$

(5) $$\rho\overline{u^{2n}} = \rho\overline{v^{2n}} = \rho\overline{w^{2n}} = \frac{1.3.5\ldots(2n-1)}{(n-1)!} \int_0^{\mathrm{U}} (\mathrm{U} - x)^{n-1} \rho(x)\, dx.$$

2. *Relation masse-dispersion des vitesses.* — $\rho(r)$ et $\mathrm{U}(r)$ sont liés par l'équation de Poisson

$$\Delta\mathrm{U} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\mathrm{U}}{dr}\right) = -4\pi\mathrm{G}\rho(r),$$

$$m_1 = \rho\mu_2 = 4\pi \int_0^{\sqrt{2\mathrm{U}}} f c^4\, dc;$$

(6) $$\frac{dm_1}{dr} = 3\rho \frac{d\mathrm{U}}{dr}.$$

Soit $\mathrm{M}(r)$ la masse à l'intérieur de la sphère de rayon r

$$\mathrm{M}(r) = \int_0^r 4\pi r^2 \rho\, dr = -\frac{1}{\mathrm{G}} r^2 \frac{d\mathrm{U}}{dr}$$

(en tenant compte de l'équation de Poisson)

$$\frac{d\mathrm{M}(r)}{dr} = 4\pi r^2 \rho(r),$$

donc

$$\frac{dm_1}{dr} = \frac{-3\mathrm{G}}{4\pi r^4} \mathrm{M}(r) \frac{d\mathrm{M}(r)}{dr} = \frac{-3\mathrm{G}}{8\pi} \frac{1}{r^4} \frac{d\mathrm{M}^2(r)}{dr};$$

(7) $$\mathrm{M}^2(r) = +\frac{8\pi}{3\mathrm{G}} \int_{m_1(r)}^{m_1(0)} r^4\, dm_1.$$

Si $m_1(r) \to 0$ quand $r \to +\infty$, on trouve la masse totale M de l'amas telle que

$$M^2 = \frac{8\pi}{3G} \int_0^{m_1(0)} r^4 \, dm_1.$$

Remarque. — On pourrait traiter le même problème pour un amas galactique plan ayant les mêmes propriétés de départ.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(Laboratoire de Mécanique générale, Faculté des Sciences, Besançon.)

DYNAMIQUE STELLAIRE. — *Sur une forme restreinte du problème des trois corps, applicable aux rencontres d'étoiles.* Note (*) de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Lichnerowicz.

L'emploi du viriel simplifie les équations du problème plan des trois corps. Il permet, en particulier, de déterminer les mouvements par similitude, dans le cas où l'une des masses est fixe. Cette forme restreinte s'applique au problème des rencontres d'étoiles dans le champ d'un noyau galactique.

On peut, d'une infinité de façons ([1]), réduire le problème des trois corps à celui de deux points M, M′, plongés dans un champ de forces qui possède deux propriétés :

a. il dérive d'une fonction U homogène et de degré — 1 par rapport aux coordonnées des deux points;

b. il a un moment résultant nul par rapport au centre de gravité O des trois corps, choisi comme origine du trièdre absolu.

Définissons le viriel R^2 comme égal au moment d'inertie des trois corps par rapport à leur centre de gravité, et écrivons son expression dans le problème réduit. Soient m, m' les masses de M, M′; r, r' leurs distances à l'origine. Posons $M = m + m'$; on a

$$MR^2 = mr^2 + m'r'^2.$$

Mise en équations du problème plan. — Dans le plan fixe Oxy, soient θ, θ' les angles polaires de M, M′. Utilisons le changement de variables

$$(\mathrm{I})\quad \left\{\begin{array}{ll} \sqrt{m}\,r = \sqrt{M}\,R\cos\dfrac{u}{2}, & MR^2 = mr^2 + m'r'^2; \\ \sqrt{m'}\,r' = \sqrt{M}\,R\sin\dfrac{u}{2}, & \operatorname{tg}\dfrac{u}{2} = \dfrac{\sqrt{m'}}{\sqrt{m}}\,\dfrac{r'}{r}; \\ & \rightleftharpoons \\ \theta = \omega - v\sin^2\dfrac{u}{2}, & v = \theta' - \theta; \\ \theta' = \omega + v\cos^2\dfrac{u}{2}, & \omega = \theta\cos^2\dfrac{u}{2} + \theta'\sin^2\dfrac{u}{2}. \end{array}\right.$$

L'énergie cinétique $2\,T = m\left|d\overrightarrow{M}/dt\right|^2 + m'\left|d\overrightarrow{M'}/dt\right|^2$ devient

$$2\,T = M\dot{R}^2 + M\frac{R^2}{4}(\dot{u}^2 + \sin^2 u\dot{v}^2) + MR^2\left(\dot{\omega} - \frac{v}{2}\sin u\dot{u}\right)^2$$

et les propriétés a et b de la fonction de forces entraînent

$$U = \frac{G(u, v)}{\sqrt{M}\,R}.$$

L'intégrale première $\partial T/\partial\dot{\omega} = k$ permet de réduire le système à un système de Lagrange à trois degrés de liberté, dont la mise en équations suggère deux problèmes :

1° Peut-on choisir les conditions initiales de sorte que R reste fixe? (Stabilité absolue du viriel.)

2° Peut-on choisir les conditions initiales de sorte que u et v restent fixes? Le triangle des trois corps et le triangle correspondant OMM′ se déforment alors par similitude; nous dirons en abrégé que c'est un mouvement par similitude.

Bornons-nous à déterminer ce mouvement dans le cas particulier où

$$U = \frac{\mu m}{r} + \frac{\mu m'}{r'} + \frac{mm'}{\rho},$$

μ, constante donnée; ρ, longueur MM′, dont l'interprétation est la suivante : M et M′ se déplacent sous l'action de leur attraction mutuelle et du champ attractif d'une masse μ placée à l'origine; c'est une forme restreinte du problème des trois corps.

Les mouvements par similitude. — Les équations de Lagrange se réduisent à

$$\frac{d^2R}{dt^2} - R\left(\frac{d\omega}{dt}\right)^2 = -\frac{1}{R^2}\frac{G(u_0, v_0)}{M^{\frac{3}{2}}}, \tag{1}$$

$$\frac{d}{dt}\left(R^2\frac{d\omega}{dt}\right) = 0, \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial u}\right)_{u_0, v_0} = 0, \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial v}\right)_{u_0, v_0} = 0. \tag{4}$$

L'équation (4) signifie que M et M′ sont alignés avec O. Intéressons-nous au cas où M et M′ sont du même côté de O,

$$OM < OM', \qquad \text{et posons} \qquad k = \frac{r'}{r} > 1.$$

L'équation (3) détermine k par la condition

$$k^2(m + km') = (k^3 - 1)(k - 1)^2\mu \tag{E}$$

et les équations (1) et (2) montrent que le point de coordonnées polaires R, ω décrit une orbite képlérienne; les points M et M′ décrivent donc des orbites képlériennes de foyer O, homothétiques dans le rapport k.

On peut faire l'étude de l'équation (E) en la considérant comme l'équation d'une famille de droites D_k, lieu du point de coordonnées homogènes m, m', μ. On démontre ainsi que, pour m et m' fixés, k est une fonction décroissante de μ, de l'infini à 1 lorsque μ croît de 0 à l'infini.

Définissons les orbites de M, M′ par les « masses équivalentes » $\mathcal{M}$, $\mathcal{M}'$ qui placées en O donneraient les mêmes mouvements; on obtient

$$\mathcal{M} = \mu - \frac{m'}{(k-1)^2},$$

$$\mathcal{M}' = \mu + \frac{m'}{\left(1 - \frac{1}{k}\right)^2}$$

(d'où $\mathcal{M}' = k^3\,\mathcal{M}$).

Soit G le centre de gravité des points M, M'; et $\overrightarrow{OP} = \overrightarrow{MM'}$. Les points G et P décrivent des orbites homothétiques aux précédentes qu'on peut aussi définir par les masses équivalentes γ, ϖ. Pour $m = m'$, et k voisin de 1, $k = 1/N$, on a les développements limités suivants :

$$\text{(II)} \quad \left\{ \begin{aligned} \mu &= m\left[\frac{2}{3}N^3 + N^2 + \varepsilon N\right], \\ \gamma &= m\left[\frac{2}{3}N^3 + N^2 + \varepsilon' N\right], \\ \varpi &= m\left[\frac{2}{3} \qquad + \frac{\varepsilon''}{N^2}\right]. \end{aligned} \right.$$

Application aux rencontres d'étoiles. — Lorsque deux étoiles passent au voisinage l'une de l'autre, on peut en première approximation négliger le champ général de la galaxie ([2]), en deuxième approximation, utiliser la forme restreinte du problème des trois corps que nous venons de définir. On voit ainsi qu'à tout choix de M (position et vitesse) correspond un choix et un seul de M' en conjonction avec O, tel que les deux étoiles décrivent des orbites homothétiques et képlériennes de foyer O. Les formules (II) permettent de comparer les deux approximations lorsque $m = m'$, $\mu \gg m$:

	Première approximation.	Deuxième approximation, configuration homothétique.
G.........	Mouvement rectiligne uniforme	Mouvement képlérien, champ de la masse μ placée en O
P.........	Mouvement képlérien, champ de la masse $2m$ placée en O	Mouvement képlérien, champ de la masse $\frac{2}{3}m$ placée en O

Si de telles configurations sont observables, elles constituent un cas intermédiaire entre les « courants d'étoiles » et les étoiles doubles.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

([1]) F. NAHON, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2403.

([2]) S. CHANDRASEKHAR, *Principles of Stellar Dynamics*, 1942, p. 48.

(*Laboratoire de Mécanique générale, Faculté des Sciences, Besançon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Étude d'une raie solaire perturbée par des ondes acoustiques planes; résultats numériques.* Note (*) de M. **Pierre Mein**, présentée par M. André Lallemand.

Les résultats relatifs à la raie 8 514 Å du fer neutre sont présentés en liaison avec les observations. Les décalages, observables au cours du temps, sont reliés à la perturbation par leur amplitude et leur phase. Une longueur d'onde critique est proposée pour séparer macro- et micro-turbulence.

1. *Domaine de validité de la représentation utilisée.* — Reprenant les notations de notre Note précédente ([1]), nous écrirons la perturbation et le décalage observable sous la forme

$$v(z,\,t) = a\,e^{\frac{z}{2H}+i\left(\omega t - 2\pi\frac{z}{L}\right)}, \tag{1}$$

$$d_{\Delta\lambda}(t) \simeq g(\mathrm{L},\,\Delta\lambda)\,a\,e^{i\left[\omega t - 2\pi\frac{h(\mathrm{L},\,\Delta\lambda)}{\mathrm{L}}\right]}. \tag{2}$$

Les irrégularités de $d_{\Delta\lambda}(t)$ sont évaluées grâce aux quantités $\varepsilon(g^2)$ et $\varepsilon(h)$. Nous utilisons deux diagrammes :

Figure 1 : h en fonction de $\Delta\lambda$, le paramètre étant L;

Figure 2 : g^2 en fonction de L^{-1}, le paramètre étant $\Delta\lambda$.

Dans les deux cas, nous avons porté les déterminations correspondant à $a = 0{,}25$ et $a = 0{,}50$ km s^{-1}, les points les moins précis étant entourés d'un cercle.

On constate qu'à l'exception du cas $\Delta\lambda = 20$ mÅ, les déterminations sont assez voisines et la précision satisfaisante. Nous admettrons la validité du filtrage linéaire (représentation 2) dans le domaine

$$a \leqq 0{,}5\ \mathrm{km\,s^{-1}} \quad \text{et} \quad \Delta\lambda \geqq 55\ \mathrm{m\AA}.$$

2. *Domaine correspondant aux observations.* — Les portions du profil aisément accessibles sont voisines du point d'inflexion, donc intérieures à la bande $55 < \Delta\lambda < 115$ mÅ.

D'autre part, Evans, Michard et Servajean ([2]) ont observé le décalage quadratique moyen $(1/\sqrt{2}) \times 0{,}33$ km s^{-1}, la répartition spectrale de l'énergie cinétique présentant une chute importante pour les périodes inférieures à 200 s. Supposons que la vitesse de phase soit supérieure ou égale à 7 km s^{-1}; nous sommes conduits à $\mathrm{L} > 1400$ km, donc à des valeurs de g^2 voisines de l'unité, et (pour une onde monochromatique) à l'amplitude a $\sim 0{,}3$ km s^{-1}.

Les valeurs observées sont donc intérieures au domaine de validité de la représentation 2.

3. *Applications.* — Nous avons tracé sur les figures 1 et 2 les courbes moyennes correspondant au domaine d'amplitude $0{,}25 < a < 0{,}50$ km s^{-1}. Au voisinage de $\Delta\lambda = 85$ mÅ, et à l'amplitude constante a, le carré moyen

du décalage observable décroît de moins de 20 % entre $L = \infty$ et $L = 1400$ km (*fig.* 2). Le transfert du rayonnement ne semble donc pas responsable de *l'absence de mouvements observables aux courtes périodes.*

Notons aussi que si les perturbations observées ont des longueurs d'onde supérieures à 1400 km, les profondeurs de formation de la phase ne dépendent pratiquement que de $\Delta\lambda$. Le diagramme 1 *se réduit à une seule courbe*, probablement très voisine de la courbe tracée pour $L = 1000$ km.

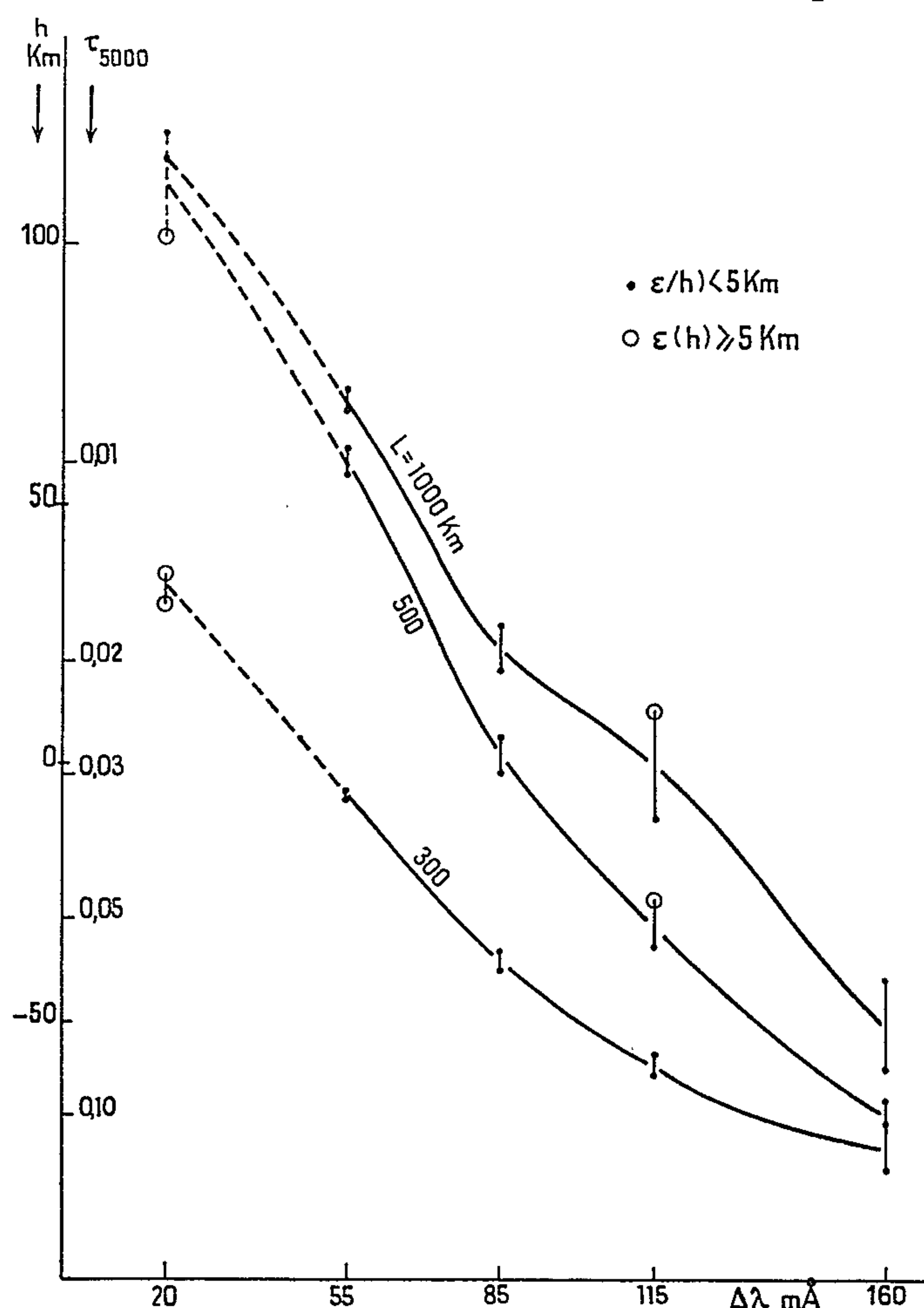


Fig. 1. — Niveaux de formation h pour la phase du décalage observable, en fonction de la distance $\Delta\lambda$ au centre de la raie, et pour diverses longueurs d'onde L de la perturbation.

Ajoutons enfin que si l'on disposait des diagrammes $h(L, \Delta\lambda)$ et $g^2(L, \Delta\lambda)$ pour deux raies voisines du spectre d'intensités différentes, il serait possible d'étudier *la loi de dispersion et la propagation de l'énergie mécanique* dans l'atmosphère solaire. Nous espérons dans ce but étendre les résultats obtenus à des raies plus intenses.

4. *Remarques sur les largeurs équivalentes.* — Aux faibles amplitudes considérées, les accroissements moyens dans le temps $\overline{\Delta W}$ apparaissent

sensiblement proportionnels à a^2. Nous avons tracé (*fig.* 3) la courbe $\overline{\Delta W}$ fonction de L^{-1}, pour $a = 0,5$ km s^{-1}.

Si nous plaçons vers 3 mÅ la limite de $\overline{\Delta W}$ aux petites valeurs de L, l'accroissement moitié intervient pour la longueur d'onde $L_W \sim 900$ km. Reportons-nous à la figure 2 relative aux déformations de profil : pour des valeurs données de a et $\Delta\lambda$, le carré moyen du décalage observable diminue de moitié entre $L = \infty$ et la valeur $L_d \sim 800$ km.

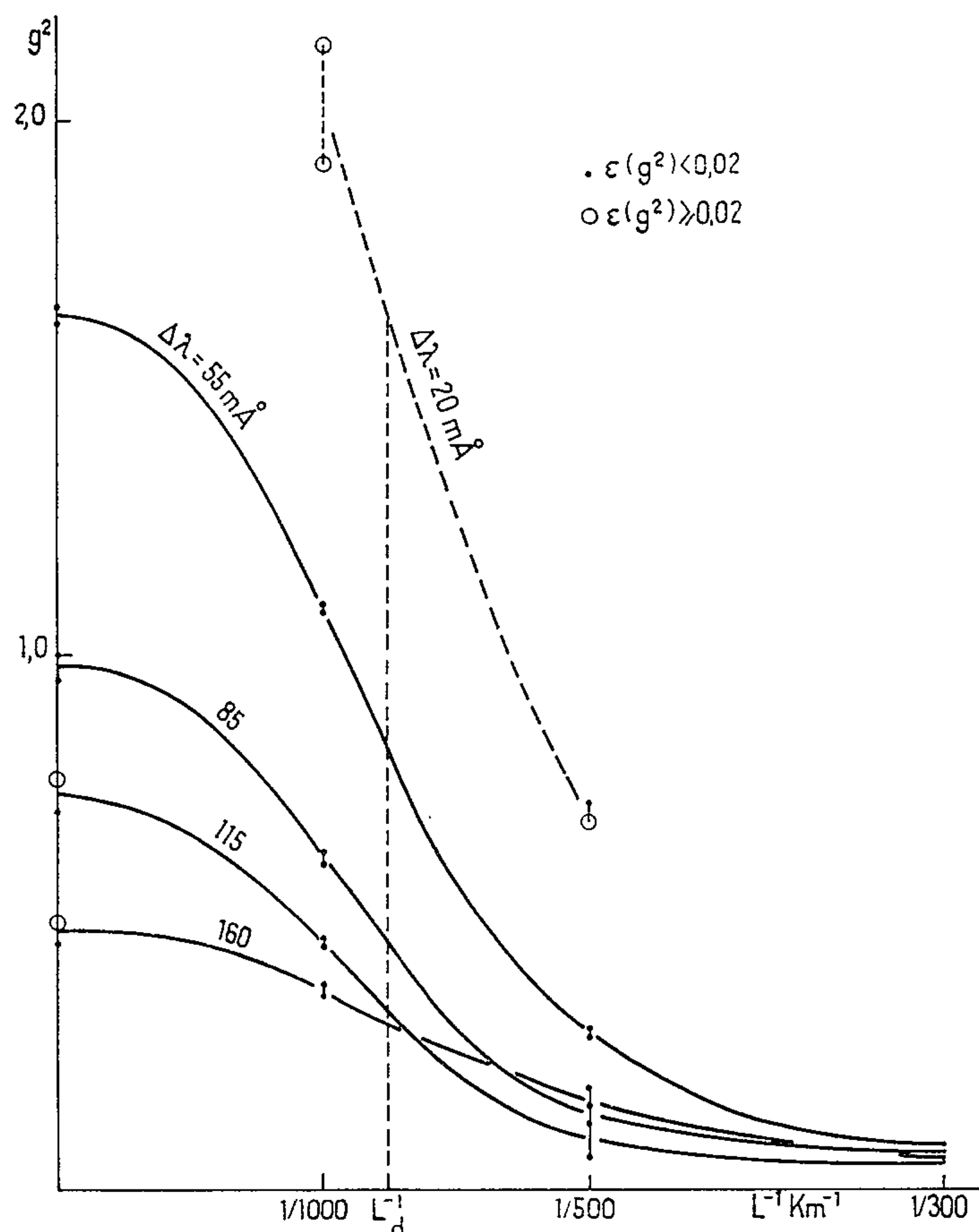


Fig. 2. — Rapport g^2 du carré moyen du décalage observable au carré moyen de la vitesse à $\tau_{5000} \sim 0,03$, en fonction de la longueur d'onde L de la perturbation, et pour diverses distances $\Delta\lambda$ au centre de la raie.

L'écart est faible entre L_W et L_d. Nous dirons, en termes d'inhomogénéités, que le *diamètre critique* $D \sim 400$ km sépare les domaines de la macro- et de la micro-turbulence. Notons que cette valeur est légèrement plus forte que celle qu'a déterminé Wrubel dans des hypothèses semblables (3).

5. *Remarque sur la précision des résultats.* — Au voisinage de la longueur d'onde $L = 400$ km, les points superficiels de notre modèle sont en opposition de phase avec la zone moyenne de formation de la raie. Une impré-

cision sur le facteur exp $(z/2H)$, dans l'expression de la vitesse à ces altitudes, entraîne alors des erreurs relatives notables sur g^2.

On pourrait améliorer les résultats aux courtes périodes, ainsi que la longueur d'onde caractéristique L_d (*fig.* 2), en resserrant les premiers niveaux utilisés dans le calcul, et en tenant compte de la variation de

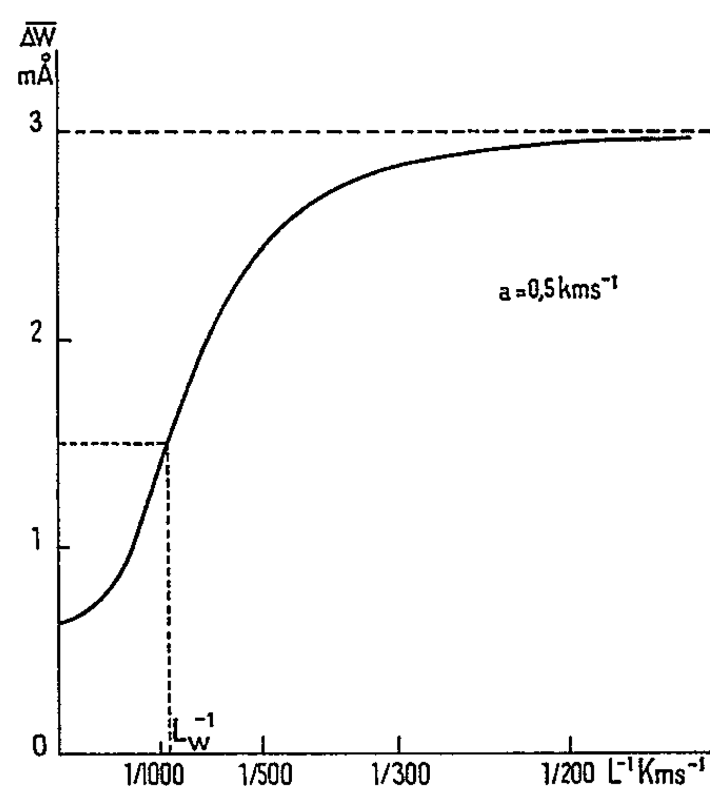


Fig. 3. — Accroissements moyens $\overline{\Delta W}$ de largeur équivalente, en fonction de la longueur d'onde L de la perturbation (pour $a = 0{,}5$ km s⁻¹).

l'échelle de hauteur avec l'altitude. Néanmoins, les valeurs obtenues resteraient étroitement liées au modèle adopté pour les petites profondeurs optiques ($\tau_{5000} < 10^{-2}$) ainsi qu'à une éventuelle dissipation de l'énergie acoustique au cours de la propagation.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) P. MEIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 453.
(2) J. EVANS, R. MICHARD et R. SERVAJEAN, *Ann. Astroph.*, 26, 1963, p. 368.
(3) M. WRUBEL, *Ap. J.*, 112, 1950, p. 424.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Contribution à l'étude spectrale de la Galaxie* NGC 3034. Note (*) de Mme **Renée Duflot**, présentée par M. André Lallemand.

Les caractères particuliers (1) de la Galaxie NGC 3034 en font un objet digne d'intérêt. Nous nous proposons de donner quelques résultats observés dans la partie rouge du spectre sur deux clichés pris le 24 mars 1963 et le 22 avril 1963 à l'Observatoire de Haute Provence à l'aide du spectrographe Néom (1). Le premier cliché posé 7 h 50 m a permis d'effectuer des mesures en de nombreux points des raies en émission H_α, [N II] et [S II]. Le deuxième est surexposé (2 h); aussi ne l'a-t-on utilisé que pour vérifier certains résultats obtenus sur le premier.

La partie de la galaxie reçue sur la fente du spectrographe est assez petite. Les raies sont de ce fait mesurables sur une longueur de 1,5 minute d'arc, alors que le diamètre de la galaxie est de 7 minutes environ, on n'obtient donc que le centre de la nébuleuse.

A l'encontre des raies en absorption qui paraissent rectilignes, les raies en émission précitées semblent dessiner un S, ce que confirme l'ensemble des mesures. Les pointés sur chaque raie ont été effectués toutes les 4,2 secondes d'arc. Les valeurs données par les pointés homologues sur les raies 6 548 [N II], H_α, 6 584 [N II], 6 717 [S II] et 6 731 [S II] sont en bon accord, sauf peut-être dans les extrémités des raies qui sont peu nettes et, par suite, difficiles à mesurer. Pour avoir une idée de la précision obtenue, nous avons considéré l'écart quadratique moyen de toutes les mesures effectuées sur les différentes raies en un point donné de la galaxie. Les écarts ainsi calculés varient entre 5 et 48 km/s dans le cas défavorable de l'extrémité des raies. La moyenne de tous ces écarts est $\pm$ 24 km/s, ce qui revient à dire que les pointés ont été faits à $\pm 2\mu$. Ce résultat raisonnable nous autorise à faire la moyenne de toutes les mesures relatives à un même point de la nébuleuse.

La figure représente la variation de la vitesse radiale de chaque point en fonction de la distance au centre. Ces valeurs sont corrigées de la vitesse de la Terre par rapport au Soleil et du mouvement du Soleil vers l'apex. La courbe présente un centre de symétrie de vitesse 200 ± 14 km/s. Ce résultat est en bon accord avec celui des radioastronomes (2) qui trouvent $V = 190 \pm 5$ km/s. D'après les clichés, on peut estimer que ce centre se situe environ à 30″ Sud-Ouest de la bande obscure. Il coïncide avec le centre de la région en émission d'après le schéma de Heidmann (3). Toujours d'après ce schéma, ces coordonnées sont approximativement

$$\alpha = 9\text{ h }51\text{ m }40\text{ s}, \qquad \delta = 69^\circ 55'.$$

La masse de la partie observée de la galaxie a été déterminée d'une manière approchée par une méthode déjà citée ([4]).

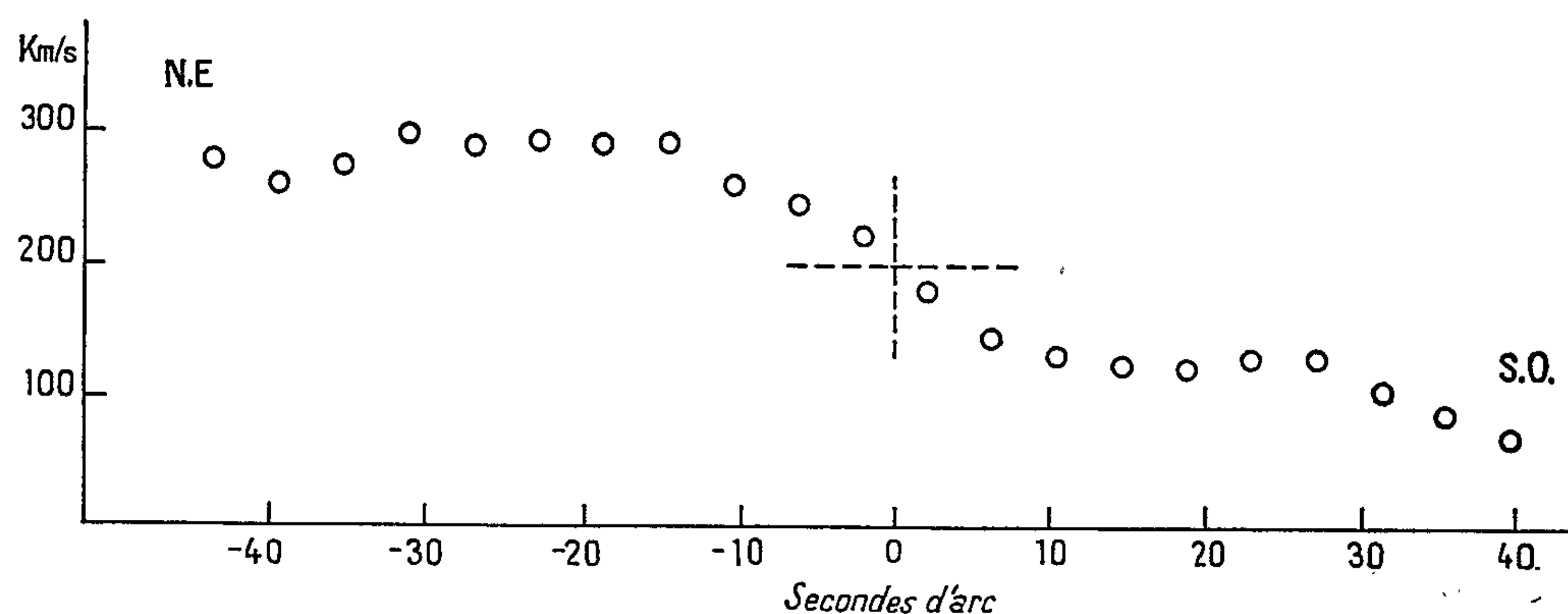
On obtient

$$M \simeq 0,7.10^9 M_\odot.$$

Les radioastronomes trouvent pour la masse d'hydrogène ([2])

$$M_H = (1,1 \pm 0,2).10^9 M_\odot.$$

Il est à noter que ces deux quantités sont du même ordre de grandeur.



Il semble difficile de comparer ces résultats à ceux de Mayall ([5]) qui ont trait à une plus grande région de la galaxie, soit 6 minutes d'arc environ. En effet, le centre de symétrie déterminé plus haut n'est pas forcément le centre de rotation de la galaxie toute entière. Des observations spectroscopiques à plus grande échelle seraient nécessaires.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

([1]) R. Duflot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3965.

([2]) L. Volders et J. A. Högrom, *B. A. N.*, 15, 1961, p. 307.

([3]) J. Heidmann, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 56.

([4]) R. Duflot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2516.

([5]) N. U. Mayall, *Ann. Astroph.*, 23, 1960, p. 344.

(*Observatoire de Haute Provence.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la nature des filaments de la Dentelle du Cygne.* Note (*) de M. **Arcadio Poveda**, transmise par M. Jean Dufay.

La collision avec la matière interstellaire de la matière éjectée par les supernovæ produit une sphère de gaz à très haute température [(1), (2)], dont la vitesse d'expansion est égale à la vitesse du son dans ce gaz. Le champ magnétique à la surface de la sphère est tangentiel et la matière interstellaire ionisée par collision reste longtemps sur la surface avant de diffuser à l'intérieur.

Cette surface devient donc une région de densité élevée. En réalité il s'agit d'une pellicule irrégulière formée de lames dont les dimensions caractéristiques sont : L (longueur), L′ (largeur) et e (épaisseur), avec $L \simeq L'$ et $e \ll L$. Quand ces cellules sont perpendiculaires au plan du ciel, on les observe comme des filaments. On peut donc expliquer les filaments de la Dentelle du Cygne en supposant qu'il s'agit de cellules du type décrit, observées perpendiculairement au plan du ciel.

Les arguments en faveur de cette explication sont les suivants :

1° Les filaments sont trop brillants pour avoir une profondeur comparable à leur largeur. Ainsi, pour un filament type, supposé cylindrique, on a, d'après Osterbrock (3) : $L = 1$ pc, diamètre $D = 7.10^{-3}$ pc. La densité et la température électroniques, déduits de l'étude du spectre sont d'autre part : $N_e \simeq 200$ électrons/cm³, $T_e \simeq 4.10^4$ °K. Avec ces données la brillance en H_α serait comparable à celle d'une région H II ($T_e = 10^4$ °K) avec une mesure d'émission $EM = 200^2 \times 7.10^3/4^{3/2} \simeq 35$. Les excitations à des niveaux élevés pourraient multiplier la brillance par un facteur 2. La brillance des filaments en H_α serait donc comparable à celle d'une région H II ayant une mesure d'émission de 70. Une telle nébuleuse serait à la limite de détection photographique en H_α (2), ce qui n'est pas le cas de la Dentelle du Cygne. Par contre, si la profondeur des filaments était comparable à leur longueur, ils seraient 140 fois plus brillants que les nébuleuses les plus faibles, soit aussi brillants qu'une nébuleuse de mesure d'émission 8 000, ce qui est plus en accord avec la forte brillance superficielle des filaments.

2° La distribution superficielle des filaments conduit également à des contradictions. En supposant que la nébuleuse du Cygne, qui est le reste d'une supernova, ait une couche sphérique de rayon $R = 20$ pc et d'épaisseur $\Delta R = 0,1 \times R = 2$ pc, remplie uniformément de filaments, on peut démontrer qu'en projetant cette enveloppe sur le ciel, 30 % seulement des filaments seront projetés sur l'anneau ($R - \Delta R$, R) le reste des filaments étant projeté à des distances du centre inférieures à $R - \Delta R$. Ceci n'est observé ni pour la Dentelle du Cygne, ni pour la nébuleuse S 147. Cependant on peut expliquer la distribution observée en remplaçant les filaments

par des lames de faible épaisseur tangentes à la surface de l'enveloppe du gaz, dont les dimensions seraient $L \simeq 1$ pc pour la longueur et 7.10^{-3} pc pour l'épaisseur. Dans ce cas, les lames seront vues comme des filaments distribués sur une région annulaire.

Si l'on identifie ces filaments avec les éléments de la surface irrégulière en expansion, le problème de la source d'énergie qui alimente leur rayonnement peut être élucidé. Il a été démontré en effet par Chamberlain (4) qu'il suffirait de 30 ans pour rayonner toute l'énergie cinétique actuelle des filaments qu'aucune étoile chaude n'excite. Or la Dentelle du Cygne est observée depuis plus longtemps sans qu'on ait décelé une variation notable d'éclat. Mais si les filaments sont des éléments appartenant à la surface de la sphère en expansion, le réservoir d'énergie devient immensément plus grand. Dans le cas de la Dentelle du Cygne, une masse de 250 masses solaires se trouve à une température de 4.10^{5} °K. Ce réservoir d'énergie thermique pourrait maintenir l'émission de la nébuleuse encore pendant 240 000 ans. Comme l'âge de la Dentelle du Cygne est de 8.10^{4} ans, on peut prévoir qu'en moyenne pour quatre objets aussi vieux ou plus vieux que cette nébuleuse, on doit observer un objet plus jeune, ce qui est en accord avec les statistiques portant sur les restes identifiés de supernovæ.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) I. S. Shklovsky, *Soviet Astronomy*, 6, 1962, p. 162.

(2) A. Poveda, Communication au *Colloque international du C. N. R. S. sur les Novæ, Novoïdes et Supernovæ*, Saint-Michel-l'Observatoire, 1963, (sous presse).

(3) D. E. Osterbrock, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 70, 1958, p. 180.

(4) J. W. Chamberlain, *Astrophys. J.*, 117, 1953, p. 399.

(*Observatorio Astronomico, Universitad National Mexico,*
Observatorio de Tonantzintla S. E. P.
et *Institut d'Astrophysique, Paris.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Mesures photoélectriques de magnitudes et d'indices de couleur de 20 amas globulaires.* Note (*) de Mlle **Jeanine Rousseau**, transmise par M. Jean Dufay.

Nos déterminations de magnitudes *V* s'accordent avec celles de Kron et Mayall. Nos indices *B-V* sont en moyenne plus élevés de 0,04 mag. L'amas NGC 1904 appartient à la classe de concentration *b*.

1. Nous avons poursuivi depuis 1959 la mesure des magnitudes globales et des indices de couleur des amas globulaires, entreprise par J. Dufay et J. H. Bigay (1). En plus de l'indice de couleur *B-V*, dans le système Johnson et Morgan, nous avons aussi mesuré l'indice *U-B*, chaque fois que le rayonnement ultraviolet était assez intense.

Rappelons que, pour déterminer la magnitude globale, on mesure l'éclat avec une série de diaphragmes circulaires d'ouvertures variées, placés dans le plan focal du télescope. La magnitude globale est atteinte quand l'éclat, corrigé de la lumière du ciel nocturne, cesse de croître avec le diamètre. Nous nous sommes particulièrement attachée à corriger le mieux possible nos mesures de l'absorption atmosphérique pour les ramener au-dessus de l'atmosphère. Les fonds de ciel ont été soigneusement choisis au voisinage de chaque amas afin d'éviter la présence d'étoiles capables d'accroître en apparence la luminance nocturne.

2. Par la même méthode, G. E. Kron et N. U. Mayall (2) ont mesuré la magnitude globale et les indices de couleur de nombreux amas, mais dans le système *P*, *V*, *I* (bleu, jaune, infrarouge), leurs couleurs *P* et *V* étant directement comparables à nos couleurs *B* et *V*.

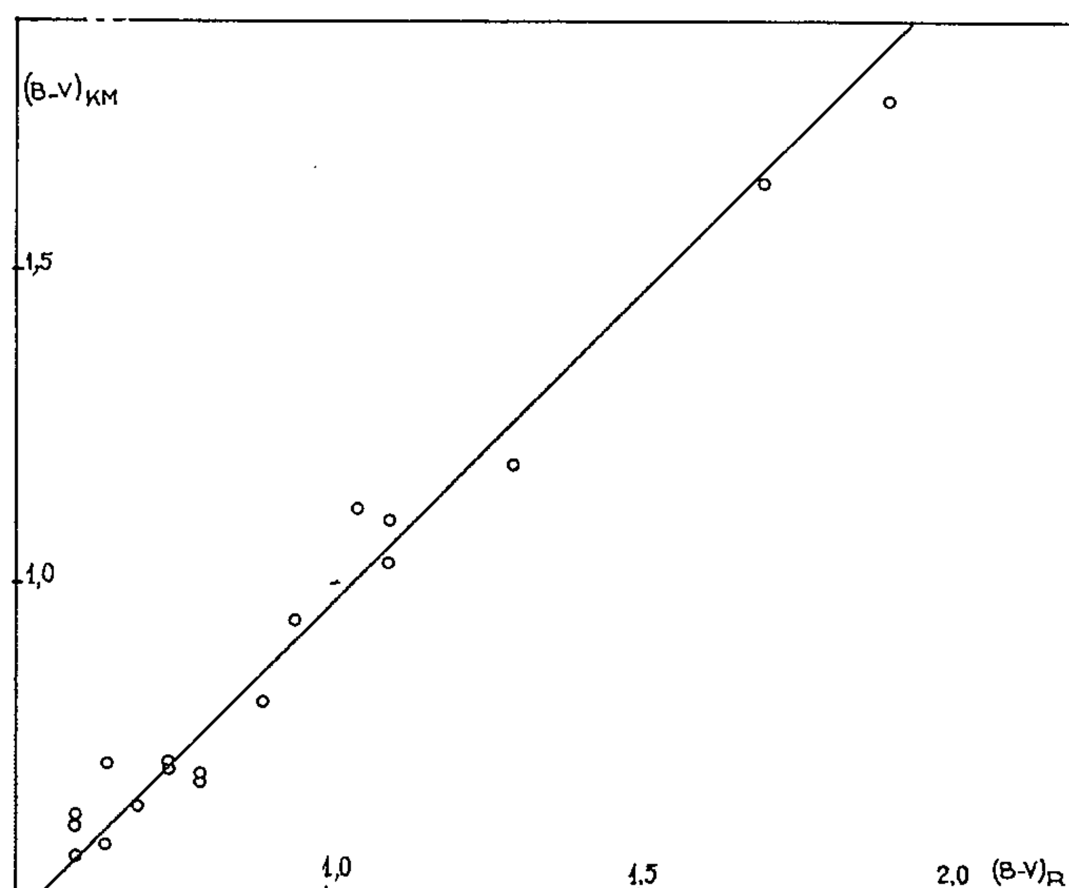


Fig. 1.

Nos mesures ont porté sur 20 amas, dont 18 étaient aussi étudiés par Kron et Mayall. La comparaison des deux séries montre qu'aucune erreur systématique n'apparaît pour l'ensemble des magnitudes *V*. Pour une aire de 2′ de diamètre, par exemple, l'écart moyen est de 0,007 mag.

La figure 1 représente les indices $(B\text{-}V)_{KM}$ déduits des indices (P-V) de Kron et Mayall, en fonction de nos indices $(B\text{-}V)_R$. Ces derniers sont, en moyenne, supérieurs de 0,04 mag; peut-être convient-il d'incriminer les équations utilisées par Kron et Mayall pour transformer les *P-V* en *B-V*.

3. Le tableau I rassemble les indices $(U\text{-}B)_R$ de 8 amas. Ils sont, en première approximation, comparables à ceux de H. L. Johnson [3] et se situent bien dans la région du plan $(U\text{-}B)/(B\text{-}V)$ délimitée par celui-ci. Le tableau contient aussi les indices *B-V* des deux amas NGC 1904 et NGC 2158, non mesurés par Kron et Mayall.

TABLEAU I.

Amas.	$(B-V)_R$.	$(U-B)_R$.
NGC 1904	0,60	0,00
2158	0,70	-
5272	-	0,10
6171	-	0,45
6333	-	0,25
6356	-	0,50
6712	-	0,50
6779	-	0,20
7934	-	0,20

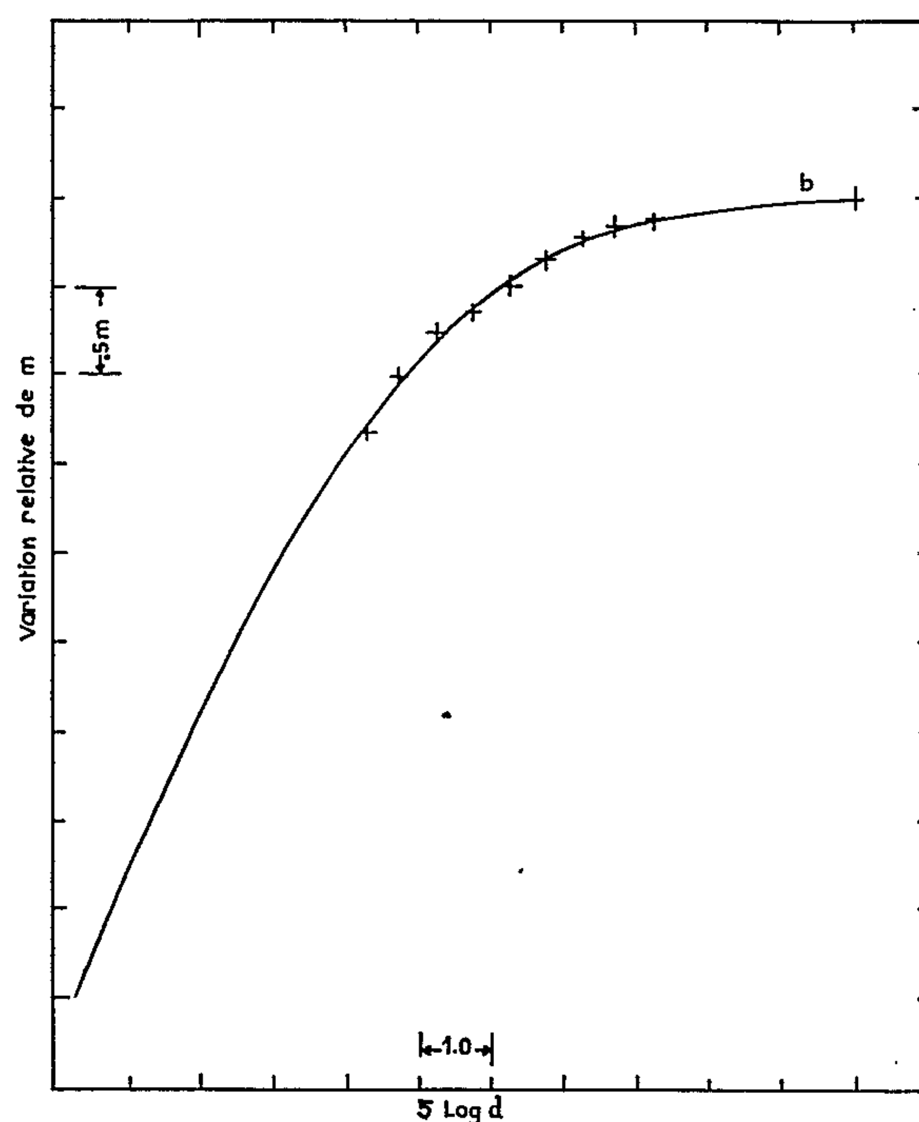


Fig. 2.

4. L'amas NGC 1904 a été observé dans de bonnes conditions au cours de cinq nuits différentes. Nous pouvons ainsi déterminer sa « classe de concentration », au sens de Kron et Mayall. La figure 2 représente, d'après ceux-ci, la variation de la magnitude en fonction du logarithme du diamètre angulaire pour les amas de la classe intermédiaire *b*. Nos mesures, représentées par des croix, se placent bien le long de la courbe. L'amas NGC 1904 est donc de concentration moyenne, ce qui correspond à la classe V qui lui était attribuée par H. Shapley (4).

(*) Séance du 13 janvier 1964.
(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2162.
(2) *Astron. J.*, 65, 1960, p. 581.
(3) *Bulletin Lowell Observatory*, 99, 1959, p. 117.
(4) *Stars clusters*, 1930, p. 224.

(*Observatoires de Lyon et de Haute Provence.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Une propriété morphologique des groupes de taches solaires responsables des éruptions accompagnées d'émissions en ondes métriques.* Note (*) de M. **Constantin Caroubalos** et Mme **Marie-Josèphe Martres**, présentée par M. André Lallemand.

On définit un paramètre géométrique caractérisant les groupes de taches solaires. On montre que les éruptions accompagnées d'émission en ondes métriques et d'éjection de particules de grande énergie se produisent dans des groupes où ce paramètre est très petit.

Nous avons montré précédemment [(1), (2), (3)] que les éruptions accompagnées d'émissions radioélectriques en ondes métriques, ont en général une structure géométrique particulière ainsi que le centre actif qui les produit et nous avons défini les configurations A, A′ et B. A la configuration A appartiennent les éruptions comportant un sursaut de type IV intense et accompagnées d'absorptions ionosphériques polaires [(1), (2)]; aux configurations A′ et B appartiennent les éruptions associées soit aux sursauts de type IV de moindre importance, soit aux débuts ou recrudescences d'orage.

Nous dirons par extension qu'un centre actif est « de configuration A » par exemple, quand sa morphologie est susceptible de servir de support à une éruption de configuration A. Il n'est pas exclu par ailleurs qu'il soit le siège de toute autre sorte d'éruption.

Nous avons essayé de dégager de l'aspect optique un paramètre propre à caractériser ces centres.

Dans ce but, nous avons dressé, à l'aide des renseignements mis à notre disposition (1) une liste de phénomènes métriques enregistrés sur 169 MHz, types IV, débuts ou recrudescences d'orage, pour la période 1959-1960. 85 ont pu être associés à une éruption chromosphérique, et pour 71 d'entre eux nous avons disposé de données optiques suffisantes, spectrohéliogrammes K_{1v}, K_3 et H_α, pour préciser la configuration du centre actif correspondant.

— 35 éruptions ont lieu sur des centres de configuration A ou A′ le jour de l'éruption;

— 17 éruptions ont lieu sur des centres de configuration B;

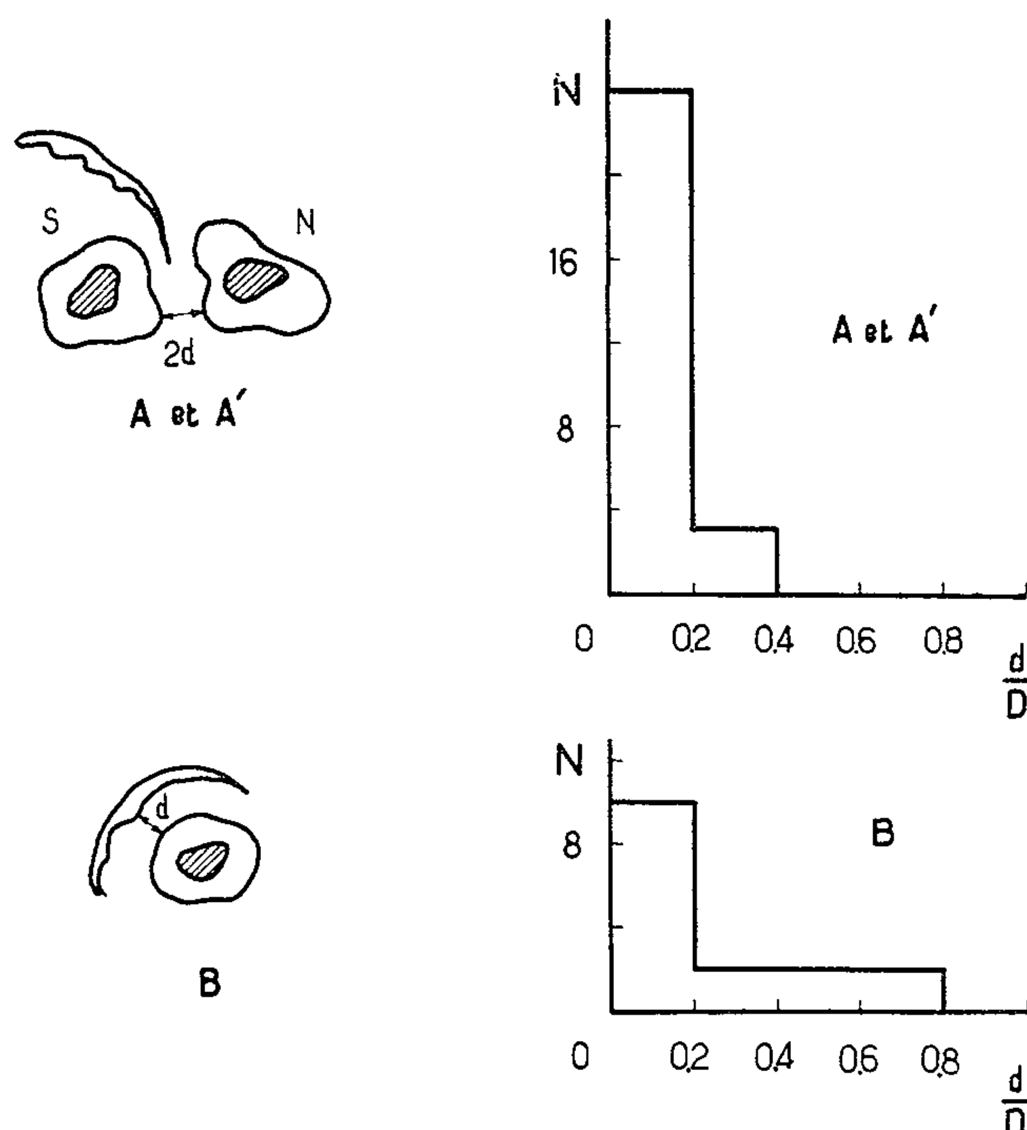
— 19 sur des centres qui n'ont pas une configuration compatible avec des éruptions A, A′ ou B mais où existent néanmoins presque toujours des filaments de plage (3).

Inversement, et à titre de vérification, nous avons recherché pour l'année 1959-1960 les groupes de taches de configuration optique A, A′ ou B. Des 41 centres retenus, 15 n'ont pas fourni d'émission métrique tout au moins aux heures pour lesquelles nous disposions des données.

En résumé, les centres optiques de configuration A, A′ ou B ont rassemblé 52 des 71 éruptions chromosphériques associées aux sursauts de type IV aux débuts et recrudescences d'orage de notre liste, soit 73 %.

Il est d'autre part important de noter que ces 52 éruptions ont eu lieu sur 26 centres actifs, ce qui indique qu'un grand nombre d'entre eux ont fourni plusieurs événements, tandis que les 19 autres éruptions ont eu lieu sur 16 centres différents.

Parmi ces 26 centres, ceux qui sont de configuration A ou A′ ont parfois de grandes surfaces tachées, ceux de configuration B sont de dimensions



Distribution du nombre d'événements
en fonction du paramètre d/D mesuré pour les configurations A ou A′ et B.

plus modestes, c'est pourquoi nous avons cherché tout d'abord à déterminer le rôle que peut jouer le *paramètre* S *de la surface tachée* dans la distinction de ces centres.

Nous avons planimétré la surface totale des taches de chacun, ombre et pénombre, en tenant compte des effets de perspective. Pour les configurations A et A′, nous avons sommé les surfaces S_N et S_S de chacune des polarités nord et sud et considéré S égal à $(S_N + S_S)/2$. Pour les configurations B, S est égal à la somme des surfaces des taches de même polarité entourées du filament de plage appelé « filament-sourcil ». Les valeurs ainsi trouvées sont très variées. Elles sont approximativement comprises entre 300 et $3\,000.10^6$ km².

Utilisé seul, ce paramètre ne paraît donc pas suffisant pour distinguer ces centres privilégiés. Notons néanmoins qu'une même étude faite pour

les 15 centres qui n'ont été accompagnés d'aucune activité radioélectrique métrique, les classe dans l'ensemble parmi les moins tachés.

Sachant que les éruptions A, A′ ou B se développent le plus souvent en double filet de part et d'autre soit d'une ligne d'inversion de polarité soit d'un filament de plage ([2]) et que, en outre, la forme et le développement de ces éruptions sont probablement conditionnés par l'état du champ magnétique local, nous avons cherché un paramètre qui tienne compte de la position de la ligne de symétrie des éruptions et soit aussi capable de donner une indication de la structure probable du champ.

Nous avons choisi le rapport d/D. Pour les centres de configuration A et A′, d est égal à la demi-distance minimale entre le bord de deux pénombres de polarité inverse. Pour les centres de configuration B, d est la distance minimale qui sépare le bord de la pénombre du « filament-sourcil ». Dans tous les cas, D est égal au diamètre d'une tache circulaire de surface équivalente à S. Puisque ces distances subissent pour un même centre actif des variations importantes au cours du passage dans l'hémisphère visible, nous les avons mesurées, autant que possible, le jour de l'événement; ainsi, chaque centre nous a fourni autant de valeurs d/D qu'il nous a fourni d'événements.

La figure indique les schémas des différentes notations et les diagrammes qui donnent le nombre des événements en fonction de d/D lorsqu'il a été possible de faire les mesures.

Pour apprécier la signification de ces diagrammes il faut noter que le calcul de d/D pour un groupe bipolaire type donnerait une valeur moyenne de l'ordre de 1.

L'examen de ces diagrammes montre clairement que dans la majorité des cas, d/D est extrêmement petit et inférieur à 0,2. Aucune valeur n'est supérieure à 0,4 pour les cas A et A′, à 0,8 pour les cas B.

Les événements accompagnés des sursauts radioélectriques intenses et des émissions de protons correspondent aux plus petites valeurs de d/D.

Ce paramètre est lié à l'intensité du champ magnétique horizontal aussi bien qu'à l'existence d'un fort gradient du champ longitudinal ([4]). On peut en conclure que ces conditions jouent un rôle essentiel dans la production des éruptions qui comportent nécessairement un mécanisme d'accélération de particules pour engendrer l'émission radioélectrique d'origine non thermique et parfois les effets géophysiques d'origine corpusculaire.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) Y. Avignon, M. J. Martres et M. Pick, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2112.

(2) Y. Avignon, C. Caroubalos, M. J. Martres et M. Pick, Note à paraître, *Ann. Astrophys.*, janvier 1964.

(3) M. J. Martres et M. Pick, *Ann. Astrophys.*, 25, n° 4, 1962, p. 293.

(4) A. B. Severny, *Izvest. Krymsk. astrofiz. obs.*, 20, 1958, p. 22.

PHYSIQUE STELLAIRE. — *Les couleurs intrinsèques des Supergéantes comparées à celles des Céphéides.* Note (*) de Mlle **Renée Canavaggia** et M. **Pierre Mianes**, présentée par M. André Lallemand.

La photométrie en six couleurs montre que, à mesure qu'on va des types spectraux F aux types G et K, les couleurs des Supergéantes s'écartent systématiquement de celles des Céphéides, les Supergéantes ayant en particulier beaucoup moins de rayonnement ultraviolet que les Céphéides.

L'un de nous (P. M.) a publié récemment un travail sur les couleurs intrinsèques des Céphéides (1). La méthode employée (photométrie en six couleurs, méthode du rougissement relatif étalonnée au moyen de quatre Céphéides d'amas galactiques) n'est tributaire ni des Supergéantes ni des types spectraux.

Couleurs intrinsèques des Céphéides. — Il ressort du travail de P. M., que la grande majorité des Céphéides étudiées en six couleurs (à l'Observatoire Lick ou à Saint-Michel-l'Observatoire) forme un ensemble assez homogène au point de vue des couleurs, en ce sens que, moyennant des corrections de rougissement interstellaire convenables, les couleurs de ces Céphéides peuvent être ramenées à une suite continue unique. Grâce aux Céphéides d'amas galactiques qui permettent d'étalonner les rougissements en valeur absolue, on peut donc déterminer *la suite des couleurs intrinsèques des Céphéides.* On l'obtient, par exemple, en alignant les couleurs de δ *Cep* (5,37 j), *T Mon* (27 j) et *SV Vul* (45 j), dérougies respectivement de 0,21, 0,42 et 0,62 en B-R (ce qui correspond à 0,15, 0,29 et 0,42 en B-V). Le maximum de *T Mon* coïncide alors avec une phase avancée de δ *Cep* et celui de *SV Vul* avec une phase avancée de *T Mon.* Les couleurs des Céphéides ordinaires peuvent être ramenées à cette suite, avec seulement, d'une Céphéide à l'autre, des écarts sur la couleur U qui sont de l'ordre de 0,1 mag.

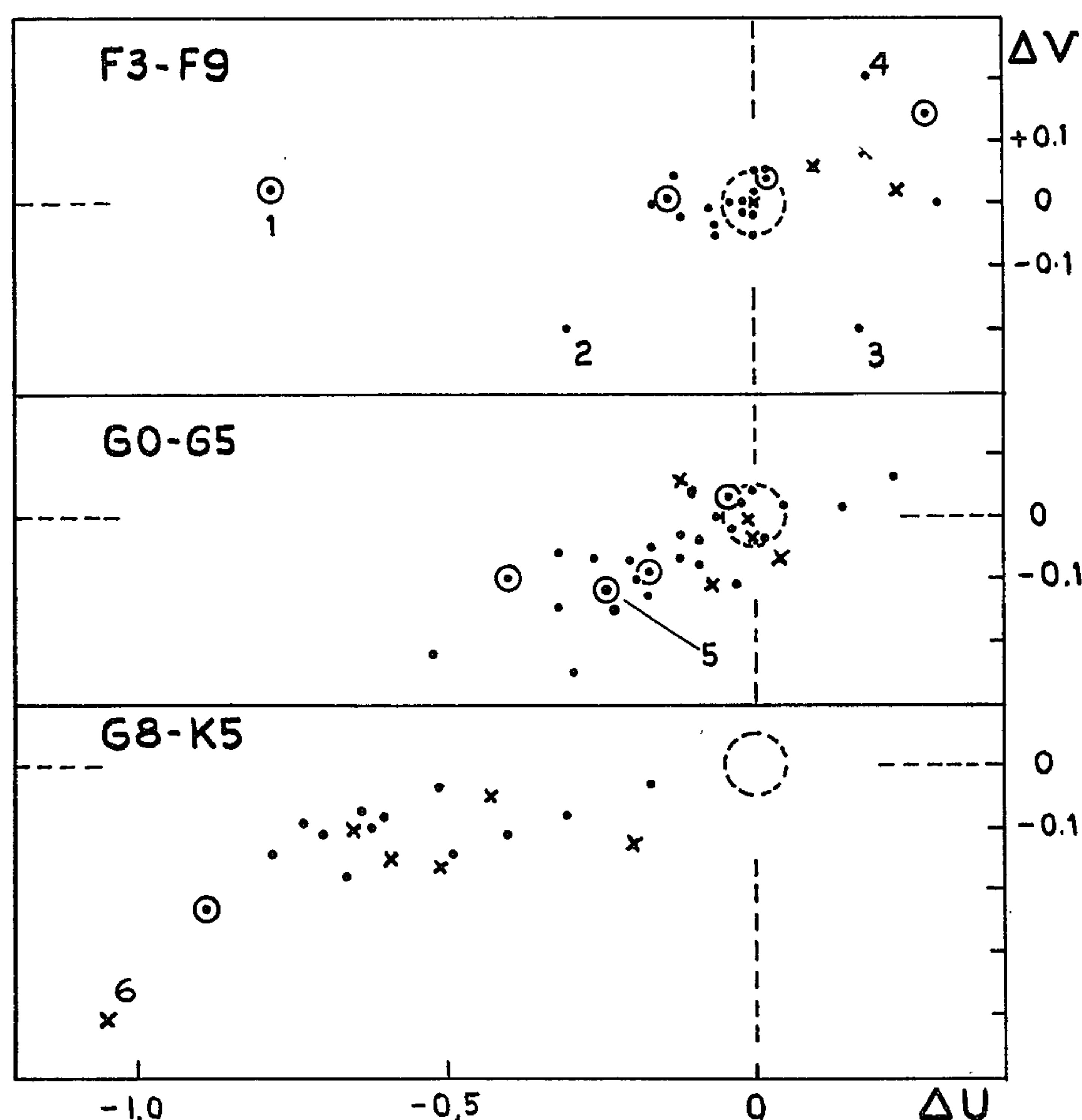
Couleurs intrinsèques des Supergéantes. — La suite des couleurs intrinsèques des Céphéides offre une base de référence pour l'étude des couleurs intrinsèques des Supergéantes. Nous l'avons utilisée pour étudier les Supergéantes de types F 3 à K 5 observées par Kron (2) en six couleurs. Il apparaît tout de suite que le comportement ultraviolet des Supergéantes ne peut être assimilé à celui des Céphéides.

Dans une étude statistique rapide, P. M. a cherché si les diagrammes à deux couleurs construits avec les couleurs I, R, G, B, V, conduisaient à des rougissements cohérents, compte tenu des erreurs d'observation. Son étude fait ressortir des écarts qui ont un caractère systématique.

Pour préciser la question, chaque Supergéante a été comparée individuellement à une Céphéide (δ *Cep*, *T Mon* ou *SV Vul*, suivant le cas)

au moyen des diagrammes à six couleurs introduits par R. C. dans un Mémoire antérieur ([3]). Voici ce qui ressort de cette étude.

1° Certaines Supergéantes ont mêmes couleurs que les Céphéides à un rougissement près, autrement dit : il suffit d'une correction de rougissement interstellaire pour que la Supergéante prenne très convenablement les couleurs de la Céphéide de comparaison à une certaine phase (avec les



En abscisses, les ΔU. En ordonnées, les ΔV. L'origine des coordonnées est marquée par un cercle en pointillé. Les croix, les points et les points entourés de cercles représentent respectivement les Supergéantes de classe de luminosité II, I *b*, I *a* et I *ab*. A mesure qu'on va vers les types spectraux avancés, le défaut de U croît et peut atteindre des valeurs très grandes. Les étoiles marquées d'un chiffre sont les suivantes : 1, HD 331777 (+ 31°3907), F 8 I *a*; 2, + 60°2532, F 7 I*b*; 3, HD 226223, F 6 I*b*; 4, HD 190446, F 6 I*b*; 5, HD 217476, G 0 I*a*; 6, HD 189301, K 4 II.

écarts ordinaires sur la couleur U). On peut penser, dans ce cas, que la Supergéante a effectivement les couleurs intrinsèques de la Céphéide à la phase en question.

2° Certaines Supergéantes, au contraire, s'écartent nettement des Céphéides, et l'on ne peut les situer par rapport aux Céphéides sans faire une hypothèse. Nous avons adopté le procédé suivant : faire coïncider

au mieux les couleurs I, R, G, B, de façon à faire porter les écarts sur les couleurs U et V, les plus sensibles aux influences diverses. La coïncidence en I, R, G, B, s'obtient facilement (sauf exceptions) pour les étoiles F et pour la moitié environ des étoiles G, mais on voit apparaître, pour les types avancés, un petit écart systématique qui se présente comme un défaut de G de l'ordre de 2 à 3/100e de magnitude.

Définition, pour une Supergéante, d'un ΔV *et d'un* ΔU. — Les couleurs I, R, G, B, d'une Supergéante ayant été amenées à coïncider au mieux avec les couleurs intrinsèques des Céphéides, nous appelons ΔV et ΔU les écarts sur les couleurs V et U, comptés positivement si la Supergéante a plus de V ou de U que la Céphéide, négativement dans le cas contraire.

La figure donne les écarts ΔV et ΔU pour 78 Supergéantes de Kron groupées de la façon suivante : F 3-F 9; G 0-G 5; G 8-K 5. (Une Supergéante F 3 est trop chaude pour être comparée à δ *Cep* et huit Supergéantes de types K sont trop froides pour être comparées à *SV Vul.*)

Pour les Supergéantes de types F, les écarts aux couleurs des Céphéides sont généralement petits. L'excès ou le défaut d'ultraviolet n'est pas lié de façon simple à la classe de luminosité : si les Supergéantes de classe II ont un excès d'ultraviolet (ce qui est satisfaisant), celles de classe I *ab* ou I *a* ont des comportements variables.

Pour les types G 0-G 5, on voit apparaître de grands défauts de V et de U, bien que certaines Supergéantes (en particulier celles de classe II) restent groupées au voisinage de l'origine des coordonnées.

Pour les types G 8-K 5, le défaut de U est tout à fait général et il atteint des valeurs très grandes.

Notons que le phénomène n'est pas *introduit* par la loi de rougissement interstellaire utilisée, car on trouve de gros défauts de U chez des étoiles plus rougies ou moins rougies que la Céphéide de comparaison.

Remarque. — Kraft [4] a défini pour les Céphéides un type spectral (déduit de la considération de la bande G) qui serait directement comparable aux types spectraux des Supergéantes. Il donne, en particulier, pour nos trois Céphéides de comparaison, les types suivants : F 5 I*b*-G 1 I*b* pour δ *Cep*, F 7,5 I*b*-I*ab*-G 8 I*b*-I*ab* pour *T Mon*, F 7 I*ab*-K 0 I*ab* pour *SV Vul.* Quel que soit l'intérêt du type spectral déduit de la bande G, l'effort de Kraft pour unifier les types spectraux des Céphéides et des Supergéantes ne peut avoir qu'une portée limitée en ce qui concerne les étoiles de types avancés puisque, pour ces étoiles, l'unification des couleurs ne peut être obtenue.

En somme : Les Supergéantes de types F, sauf exceptions, ont des couleurs intrinsèques voisines de celles des Céphéides. Les Supergéantes de types G et K, s'en écartent davantage. La méthode utilisée ici fait apparaître, pour ces étoiles, des défauts de U très variables d'une étoile

à l'autre et qui atteignent des valeurs très grandes, des défauts de V de l'ordre du dixième de magnitude, et il semble aussi des défauts de G de quelques centièmes de magnitude. Les écarts constatés entre les couleurs des Supergéantes de types avancés et celles des Céphéides étudiées jusqu'ici sont certainement réels, mais leur interprétation dépend en partie de la méthode employée. Avec une autre méthode, les écarts interprétés ici comme des défauts de V et de G pourraient prendre une signification différente. Mais en ce qui concerne la couleur U, les écarts sont tellement importants que leur signification ne paraît pas douteuse et que, pour cette couleur tout au moins, l'allure du phénomène paraît bien établie.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) P. Mianes, *Ann. Astrophys.*, 26, 1963, p. 1.
(2) G. E. Kron, *Pub. Astr. Soc. Pac.*, 70, 1958, p. 561.
(3) R. Canavaggia, *Ann. Astrophys.*, 18, 1955, p. 431.
(4) R. P. Kraft, *Astrophys. J.*, 131, 1960, p. 330.

(*Observatoire de Paris*
et *Observatoire de l'Université de Bordeaux, Floirac, Gironde.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Fonction de distribution électronique d'un plasma lorentzien inhomogène et anisotrope en présence de plusieurs champs électriques modulés.* Note (*) de MM. **Diptendu Basu**, **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On calcule la fonction de distribution électronique d'un plasma lorentzien inhomogène et anisotrope soumis à l'action de plusieurs champs électriques modulés superposés. Le résultat est appliqué au calcul du courant électronique en présence de deux champs électriques.

Dans une Note antérieure [1], nous avions proposé une méthode de calcul de la fonction de distribution électronique $f_e(\vec{v}_e, \vec{r}, t)$ d'un plasma lorentzien inhomogène (existence d'un gradient de densité $\vec{\nabla}_r f_e \neq 0$) et anisotrope (présence d'un champ magnétique $\vec{B}$ statique) soumis à l'action d'un champ électrique modulé. L'objet de la présente Note est d'étendre cette méthode au cas général où le plasma est soumis à l'action simultanée de plusieurs champs électriques modulés, de la forme

$$\vec{E}_h = \vec{E}_{0h}(1 + \mu_h \cos \Omega_h t) \cos \omega_h t, \qquad \text{avec} \quad \Omega_h \ll \omega_h.$$

Le résultat obtenu est ensuite appliqué au calcul du courant électronique dans un tel plasma, sous l'effet de deux champs électriques superposés dont un seul est modulé.

La fonction de distribution électronique $f_e(\vec{v}_e, \vec{r}, t)$ d'un plasma lorentzien inhomogène, soumis à l'action d'un champ magnétique constant $\vec{B}$ et du champ électrique $\vec{E} = \sum_{h=1}^{p} \vec{E}_h$ (somme de p champs électriques modulés), vérifie l'équation de Boltzmann :

$$(1) \quad \frac{\partial f_e}{\partial t} + \vec{v}_e \cdot \vec{\nabla}_r f_e + \left[\sum_{h=1}^{p} \vec{\Gamma}_h (1 + \mu_h \cos \Omega_h t) \cos \omega_h t + (\vec{\omega}_B \wedge \vec{v}_e) \right] \cdot \vec{\nabla}_{v_e} f_e = J(f_e),$$

où

$$(2) \qquad \vec{\Gamma}_h = \frac{e}{m} \vec{E}_{0h}, \qquad \vec{\omega}_B = -\frac{e}{m} \vec{B},$$

et où l'opérateur collisionnel $J(f_e)$ représente les chocs élastiques électron-molécule. En effectuant le développement de f_e en harmoniques sphériques dans l'espace des vitesses, suivant la méthode que nous avons exposée

dans des travaux antérieurs [2], on est amené à rechercher pour (1) des solutions de la forme

$$(3)\qquad f_e(\vec{v}_e, \vec{r}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \alpha_l^m(v_e, \vec{r}, t) Y_l^m(v_e, \theta, \varphi) = f^{(0)}(v_e, \vec{r}, t) + \vec{v}_e.\vec{f}^{(1)}(v_e, \vec{r}, t) + \ldots.$$

En admettant que les champs électriques appliqués sont suffisamment faibles pour pouvoir négliger les anisotropies d'ordre $l \geqq 2$, on obtient pour déterminer $f^{(0)}$ et $\vec{f}^{(1)}$ le système d'équations :

$$(4)\qquad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \dfrac{v_e^2}{3} \vec{\nabla}_r.\vec{f}^{(1)} + \dfrac{1}{3 v_e^2} \dfrac{\partial}{\partial v_e}\left(v_e^3 \dfrac{e\vec{E}}{m}.\vec{f}^{(1)}\right) = J_{I.L.}(f^{(0)}), \\ \dfrac{\partial \vec{f}^{(1)}}{\partial t} + \vec{\nabla}_r f^{(0)} + \dfrac{e\vec{E}}{m v_e} \dfrac{\partial f^{(0)}}{\partial v_e} - \left(\vec{\omega}_B \wedge \vec{f}^{(1)}\right) = -\nu_1 \vec{f}^{(1)}, \end{array} \right.$$

où l'opérateur collisionnel $J(f_e)$ s'est décomposé en l'opérateur $J_{I.L.}(f^{(0)})$ imparfaitement lorentzien et en l'opérateur parfaitement lorentzien $J_{P.L.}\left(\vec{v}_e.\vec{f}^{(1)}\right)$ qui met en jeu la fréquence de relaxation ν_1 [*cf.* [1] et [2]].

Le champ électrique $\vec{E}$ étant une superposition de champs haute fréquence, on est conduit à rechercher pour le système (4) des solutions sous la forme de développements en séries multiples de Fourier, en posant

$$(5)\qquad \left\{ \begin{array}{l} f^{(0)}(v_e, \vec{r}, t) = \displaystyle\sum_{\{n,k\}} f^{(0)}_{\{n,k\}}(v_e, \vec{r})\, e^{i\omega_{\{nk\}} t}, \\ \vec{f}^{(1)}(v_e, \vec{r}, t) = \displaystyle\sum_{\{n,k\}} \vec{f}^{(1)}_{\{n,k\}}(v_e, \vec{r})\, e^{i\omega_{\{nk\}} t}, \end{array} \right.$$

où les fonctions $f^{(0)}_{\{nk\}}$ et $\vec{f}^{(1)}_{\{nk\}}$ doivent vérifier les conditions de réalité habituelles ; le symbole $\{nk\}$ désigne ici le groupe d'indices $(n_1 k_1, n_2 k_2, \ldots, n_p k_p)$ prenant toutes les valeurs entières de $-\infty$ à $+\infty$, et $\omega_{\{nk\}}$ est défini par

$$(6)\qquad \omega_{\{nk\}} \equiv n_1\omega_1 + k_1\Omega_1 + n_2\omega_2 + k_2\Omega_2 + \ldots + n_p\omega_p + k_p\Omega_p.$$

En portant les développements (5) dans le système (4), on obtient pour déterminer $f^{(0)}_{\{nk\}}$ et $\vec{f}^{(1)}_{\{nk\}}$ le système suivant :

$$(7)\qquad i\omega_{\{nk\}} f^{(0)}_{\{nk\}} + \frac{v_e^2}{3} \vec{\nabla}_r.\vec{f}^{(1)}_{\{nk\}} + \frac{1}{6 v_e^2} \frac{\partial}{\partial v_e}\left[v_e^3 \left(\sum_{h=1}^{p} \vec{\Gamma}_h.\vec{N}^h_{\{nk\}} \right)\right] = J_{I.L.}(f^{(0)}_{\{nk\}}),$$

$$(8)\qquad \vec{f}^{(1)}_{\{nk\}} = -\,\mathrm{T}_{\{nk\}}.\left(\vec{\nabla}_r f^{(0)}_{\{nk\}} + \frac{1}{2 v_e} \sum_{h=1}^{p} \vec{\Gamma}_h M^h_{\{nk\}} \right),$$

où l'on a posé

(9) $$\vec{N}^h_{\{nk\}} = \vec{f}^{(1)}_{(n_1k_1\dots n_h-1, k_h\dots n_pk_p)} + \vec{f}^{(1)}_{(n_1k_1\dots n_h+1, k_h\dots n_pk_p)} + \frac{\mu_h}{2}\Big(\vec{f}^{(1)}_{(n_1k_1\dots n_h-1, k_h-1\dots n_pk_p)} + \vec{f}^{(1)}_{(n_1k_1\dots n_h+1, k_h-1\dots n_pk_p)} + \vec{f}^{(1)}_{(n_1k_1\dots n_h-1, k_h+1\dots n_pk_p)} + \vec{f}^{(1)}_{(n_1k_1\dots n_h+1, k_h+1\dots n_pk_p)}\Big),$$

(10) $$M^h_{\{nk\}} = \frac{\partial}{\partial v_e}\Big[f^{(0)}_{(n_1k_1\dots n_h-1, k_h\dots n_pk_p)} + f^{(0)}_{(n_1k_1\dots n_h+1, k_h\dots n_pk_p)} + \frac{\mu_h}{2}\Big(f^{(0)}_{(n_1k_1\dots n_h-1, k_h-1\dots n_pk_p)} + f^{(0)}_{(n_1k_1\dots n_h+1, k_h-1\dots n_pk_p)} + f^{(0)}_{(n_1k_1\dots n_h-1, k_h+1\dots n_pk_p)} + f^{(0)}_{(n_1k_1\dots n_h+1, k_h+1\dots n_pk_p)}\Big)\Big],$$

(11) $$\overleftrightarrow{T}_{\{nk\}} = \frac{1}{\alpha_{\{nk\}}(\alpha^2_{\{nk\}} + \omega^2_B)}\begin{vmatrix} \omega_x^2 + \alpha^2_{\{nk\}} & \omega_x\omega_y - \alpha_{\{nk\}}\omega_z & \omega_x\omega_z + \alpha_{\{nk\}}\omega_y \\ \omega_x\omega_y + \alpha_{\{nk\}}\omega_z & \omega_y^2 + \alpha^2_{\{nk\}} & \omega_y\omega_z - \alpha_{\{nk\}}\omega_x \\ \omega_x\omega_z - \alpha_{\{nk\}}\omega_y & \omega_y\omega_z + \alpha_{\{nk\}}\omega_x & \omega_z^2 + \alpha^2_{\{nk\}} \end{vmatrix},$$
$$\text{avec}\quad \alpha_{\{nk\}} = \nu_1 + i\omega_{\{nk\}},\qquad \omega_B^2 = \omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2.$$

Le système (7) et (8) forme avec (9) et (10) un système infini d'équations linéaires couplées qu'on peut résoudre de manière approchée sous certaines conditions par des méthodes d'itération.

Après avoir déterminé les fonctions $\vec{f}^{(1)}_{\{nk\}}$, on obtient l'expression générale du courant électronique $\vec{J}$ sous la forme

(12) $$\vec{J} = \frac{4\pi e}{3}\sum_{\{nk\}}\int_0^\infty v_e^4 \vec{f}^{(1)}_{\{nk\}} e^{i\omega_{\{nk\}}t}\, dv_e.$$

Dans le cas particulier où l'on a seulement deux champs électriques $\vec{E}_1$ et $\vec{E}_2$ donnés par

(13) $$\vec{E}_1 = \vec{E}_{01}(1 + \mu_0 \cos\Omega t)\cos\omega_1 t,\qquad \vec{E}_2 = \vec{E}_{02}\cos\omega_2 t,$$

le courant électronique s'écrit alors, d'après (8)-(10) et en posant $n_1 = n$, $k_1 = k$, $n_2 = p$, $\omega_{n,k,p} = n\omega_1 + k\Omega + p\omega_2$,

(14) $$\vec{J} = -\frac{4\pi e}{3}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=-\infty}^{+\infty}\sum_{p=-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{nkp}t}\int_0^\infty v_e^4 \overleftrightarrow{T}_{nkp}\cdot\Big\{\vec{\nabla}_r f^{(0)}_{nkp} + \frac{1}{2v_e}\frac{\partial}{\partial v_e}\Big[\vec{\Gamma}_1\Big(f^{(0)}_{n-1,k,p} + f^{(0)}_{n+1,k,p} + \frac{\mu_0}{2}(f^{(0)}_{n-1,k-1,p} + f^{(0)}_{n+1,k-1,p} + f^{(0)}_{n-1,k+1,p} + f^{(0)}_{n+1,k+1,p})\Big) + \vec{\Gamma}_2(f^{(0)}_{n,k,p-1} + f^{(0)}_{n,k,p+1})\Big]\Big\}\, dv_e.$$

Comme nous le verrons dans une prochaine publication, les expressions (12) et (14) obtenues par la résolution approchée du système (7)-(8) permettent d'analyser de façon tout à fait générale les divers phénomènes non linéaires qui apparaissent lors de la propagation d'ondes électroma-

gnétiques dans un plasma lorentzien inhomogène et anisotrope (effet Luxembourg, self-modulation, etc.), et de retrouver à titre de cas particuliers les résultats proposés antérieurement par divers auteurs (3)-(8).

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) D. Basu, R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 84.

(2) R. Jancel et T. Kahan, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 35 et 804; *Nuovo Cim.*, 12, 1954, p. 573.

(3) V. A. Bailey, *Phil. Mag.*, 23, 1937, p. 774 et 929; *Nuovo Cim.* (Suppl.), 4, 1956, p. 1432.

(4) L. G. H. Huxley, *Phil. Mag.*, 23, 1937, p. 210 et 442; 29, 1940, p. 313; *Nuovo Cim.* (Suppl.), 9, p. 59.

(5) V. M. Fain, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 1, 1955, p. 205.

(6) S. A. Zhevakin et V. M. Fain, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 3, 1956, p. 417.

(7) V. L. Ginzburg et A. V. Gurevich, *Soviet Phys. Uspekhi*, 3, n° 1, 1960, p. 147; n° 2, 1960, p. 175.

(8) V. L. Ginzburg, *Propagation of Electromagnetic Waves in Plasma*, North-Holland, 1961.

MAGNÉTISME. — *Sur un nouveau phénomène de couplage entre couches minces ferromagnétiques séparées par un matériau non ferromagnétique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bruyère**, **Olivier Massenet**, **Robert Montmory** et **Louis Néel**, Membre de l'Académie.

Mise en évidence d'un nouveau type de couplage magnétique entre deux couches minces ferromagnétiques séparées par une troisième couche mince non magnétique : il faut pour cela que la couche intermédiaire soit conductrice de l'électricité. L'énergie de couplage est de l'ordre de 0,1 erg/cm².

L'étude des propriétés magnétiques des couches minces constituées par deux matériaux ferromagnétiques séparées par un matériau intermédiaire non ferromagnétique montre qu'il existe entre leurs aimantations des phénomènes de couplage de natures diverses qui dépendent des milieux en présence et de leurs épaisseurs. Plusieurs de ces modes de couplage ont été mis en évidence expérimentalement ou prévus par la théorie.

Considérons un ensemble formé de couches minces superposées A, B, A', obtenues, par exemple, par évaporation thermique sous vide pendant un même cycle de pompage. Les couches A et A' sont constituées par deux matériaux ferromagnétiques, et la couche B par un matériau non ferromagnétique.

Le couplage le plus simple existant entre A et A' est dû au champ démagnétisant qui dépend, pour des matériaux donnés, de la forme géométrique des couches A et A' et tend à aligner antiparallèlement leurs aimantations.

H. W. Fuller et D. L. Sullivan (1), R. J. Spain (2) ont mis en évidence un couplage entre les parois de domaines élémentaires des films A et A'. Ce couplage disparaît lorsque l'un des milieux A ou A' est aimanté à saturation.

Il est bien connu que les couches minces — au moins celles obtenues par évaporation sous vide — présentent une structure dite en « peau d'orange ». L. Néel (3) a prévu l'existence d'interactions magnétostatiques lorsqu'il existe une corrélation entre les topographies des deux interfaces A-B et A'-B L'énergie de couplage prévue par la théorie est de l'ordre de 0,01 erg/cm² pour une épaisseur de 100 Å de la couche intermédiaire et une longueur d'onde d'irrégularités de l'ordre de 400 Å et d'amplitude de l'ordre de 40 Å.

Ces trois types de couplage sont indépendants de la nature de l'intermédiaire B, en particulier, rien ne s'oppose à ce que ce milieu B soit isolant.

Nous avons mis en évidence un nouveau phénomène d'interactions, donc de couplage, qui apparaît lorsque la couche B est constituée par un matériau métallique non ferromagnétique, d'épaisseur pouvant atteindre 400 Å.

Ce couplage a été étudié sur des couches minces obtenues par évaporation thermique en présence d'un champ magnétique et constituées de la manière suivante : La couche A est en un alliage nickel-fer du type Permalloy 81-19, à magnétostriction nulle, à anisotropie uniaxiale induite comprise entre 3 et 7 Oe, variable en fonction de la température du support et de champ coercitif voisin de 2 Oe pour les épaisseurs utilisées (1000 à 2 000 Å); la couche A′ est généralement en un alliage nickel-fer-cobalt également à magnétostriction nulle, à anisotropie uniaxiale induite de l'ordre de 18 Oe et à champ coercitif de l'ordre de 9 Oe (pour des épaisseurs similaires).

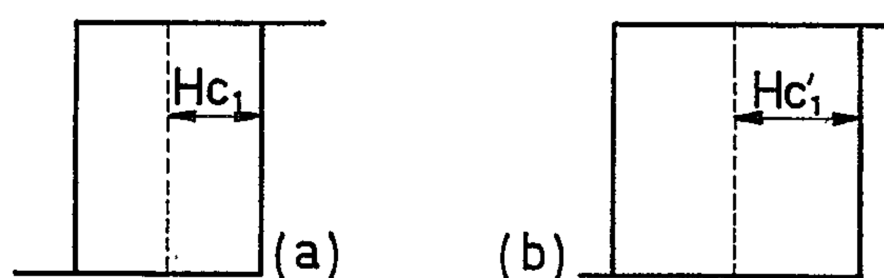


Fig. 1.

La couche métallique intermédiaire B d'épaisseur variable mais généralement inférieure à 400 Å est en or, en argent, en chrome, en palladium, en indium, etc. Les axes d'anisotropie induite de chacune des couches A et A′ ont sensiblement même direction.

Les structures magnétiques complexes formés par ces trois couches minces superposées sont étudiées avec un appareillage à effet Kerr dont la description sera présentée dans une autre publication. Ce montage permet de visualiser et d'enregistrer sur film photographique les cycles d'hystérésis de chacun des films A et A′ pris séparément, ceux-ci étant soumis au même champ magnétique alternatif de fréquence 50 Hz. Dans ce qui va suivre, les cycles d'hystérésis seront considérés suivant l'axe de facile aimantation.

Les interactions entre les aimantations des couches ferromagnétiques (interactions de nature magnétostatique ou autre) peuvent se représenter mathématiquement au moyen d'une énergie superficielle de couplage ou au moyen d'un champ magnétique fictif agissant sur l'ensemble de la couche étudiée. Dans le cas des couches décrites ci-dessus, avec intermédiaire métallique, le couplage observé tend à disposer *parallèlement et dans le même sens les aimantations des couches* A et A′.

Les deux couches A et A′ ont des champs coercitifs nettement différents; il est donc possible de décrire le cycle d'hystérésis de la couche A sans perturber la distribution de l'aimantation de la couche A′.

Soient H_c et $H_{c'}$ les champs coercitifs propres des couches A et A′ mesurées en l'absence de tout couplage, et h le champ fictif de couplage agissant sur A du fait de la présence de A′ et h', celui-ci agissant sur A′ du fait de la présence de A.

Reprenant une publication de L. Néel ([1]) sur les grains fins et en raisonnant par analogie, l'un de nous (J. C. B.) a déterminé la forme des cycles d'hystérésis des lames A et A′ en fonction de l'état d'aimantation du milieu A′ et de l'intensité maximale H du champ alternatif de mesure.

Supposons que $H > H_{c'} > H_c$ il est aisé de montrer que le film A possède un champ coercitif apparent $H_{c1} = H_c + h$, de même pour A′ : $H_{c'1} = H_{c'} - h'$, h' étant le champ de couplage agissant sur A′, (*fig.* 1*a* et 1*b*). Si $H_{c'1} \leqq H_{c1}$ les deux cycles d'hystérésis seront identiques. Si maintenant nous supposons que A′ est aimanté à saturation ($H < H_{c'1}$) le cycle d'hystérésis de A sera décalé dans un sens opposé à celui de l'aimantation de A′ d'une quantité égale à h (*fig.* 2*a* et 2*b*). Enfin si A′ est tota-

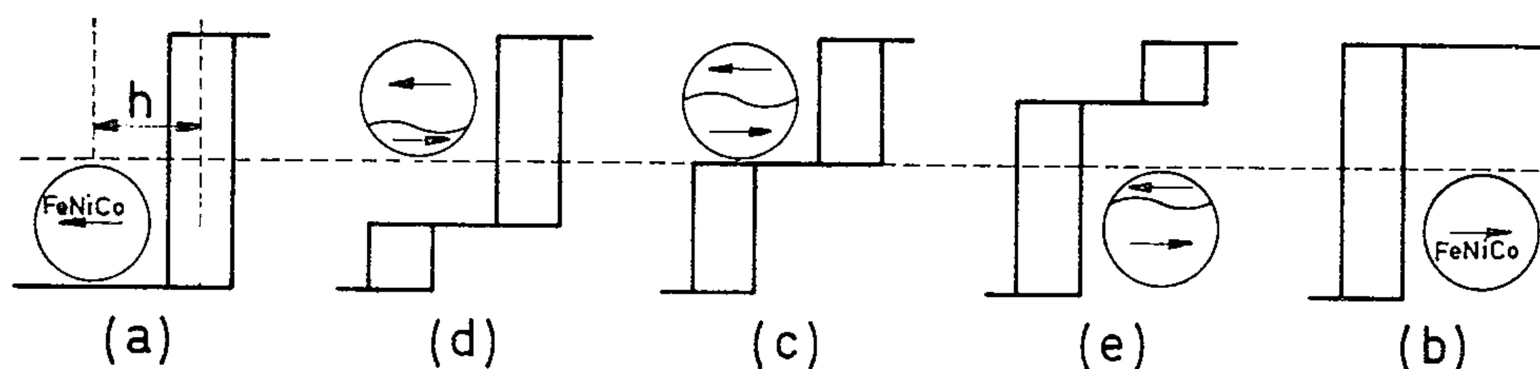


Fig. 2.

lement désaimanté, dont *a priori* $H < H_{c'1}$, le cycle d'hystérésis de A a l'aspect de la figure 2*c*; c'est un cycle en « escalier ». Diverses formes intermédiaires peuvent être obtenues (*fig.* 2*d* et 2*e*) suivant l'état d'aimantation de la couche A′. Le relevé des cycles d'hystérésis permet donc une mesure de h champ fictif de couplage de A′ sur A.

La forme des cycles est le résultat de l'existence d'une énergie superficielle de couplage qui tend à rendre les aimantations des deux couches A et A′ parallèles et de même sens.

Cependant, les phénomènes observés se présentent d'une manière toute différente suivant que le milieu intermédiaire B est un isolant ou un conducteur. De très nombreux essais effectués avec des couches intermédiaires de SiO, de MgF_2, de TiO_2, de sous-oxyde de bore à structure amorphe n'ont donné aucun couplage mesurable pour des épaisseurs supérieures à 50 Å. En dessous de cette valeur la structure lacunaire des dépôts et leur fragilité ne permet pas d'apporter une conclusion valable. Par contre, avec des intermédiaires métalliques, tels que l'or ou le palladium entre autres, on obtient des énergies de couplages d'un ordre de grandeur dix fois supérieur à ceux prévus par la théorie du couplage magnéto-

statique de L. Néel, ce qui semble indiquer qu'on a affaire à des interactions de natures différentes.

Cet aspect des recherches fera l'objet de prochaines publications.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) H. W. FULLER et D. L. SULLIVAN, *Seventh Conference on magnetism and magnetic materials*, 13-16 novembre 1961, Phœnix, U. S. A.; *J. Appl. Phys.*, 33, n° 3, 1962, p. 1063-1066; *Research in ferromagnetics*, Scientific report n° 979-A 1, L. F. E. Electronics, Boston, U. S. A.

(2) R. J. SPAIN et I. B. PUCHALSKA, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2937; R. J. SPAIN, *Thèse Université*, Paris, 1963, p. 79-85.

(3) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1676.

(4) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2313.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du métal*, B. P. n° 319, *Grenoble*.)

CALORIMÉTRIE. — *Dispositif calorimétrique destiné à des mesures d'énergie rayonnante.* Note (*) de MM. **Jean-Luc Macqueron**, **Alain Nouailhat** et **François Davoine**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans le but de mesurer l'énergie transportée par un faisceau électromagnétique de courte durée, nous avons mis au point un appareil basé sur le principe du microcalorimètre différentiel à conduction Tian-Calvet ([1]). Son temps de réponse, inférieur à 0,2 s, lui confère une grande sensibilité en régime impulsionnel et sa constante de temps intrinsèque ([2]), inférieure à 12 s, assure un rapide retour au zéro. Ses dimensions réduites et sa simplicité en font un instrument très maniable.

La mesure absolue de l'énergie transportée par un faisceau d'ondes électromagnétiques s'avère délicate et imprécise lorsque l'émission est de très courte durée [([3]), ([4]), ([5])].

Les calorimètres adiabatiques, isothermes ou à conduction et les pyromètres utilisés jusqu'à présent sont mal adaptés à de telles mesures et les cellules ou photomultiplicateurs suivis ou non de circuits intégrateurs ne permettent que des évaluations relatives.

Nous proposons, ici, un dispositif basé sur le principe du microcalorimètre différentiel à conduction Tian-Calvet ([1]). L'appareil est représenté, en coupe, sur la figure ci-après.

De part et d'autre d'un cylindre métallique plat sont disposées deux thermopiles recouvertes chacune d'un disque récepteur. Par construction, la totalité de la puissance calorifique absorbée par la cellule réceptrice est dissipée vers le cylindre massif à travers l'élément thermoélectrique. Les deux piles sont connectées en opposition et les deux cellules jouent chacune, indifféremment, le rôle de laboratoire ou de témoin. Cet ensemble est relié thermiquement à une première enceinte métallique par un tore de section triangulaire permettant l'équirépartition, sur les éléments détecteurs, des perturbations provenant du milieu extérieur ([6]).

Deux enceintes cylindriques étanches en métal poli, entre lesquelles on fait le vide, rendent ce dispositif quasi adiabatique. Quatre tores isolants permettent le blocage des différents éléments. Les matériaux constituant les passages optiques étanches sont choisis en fonction des longueurs d'onde des radiations étudiées. Grâce à son faible encombrement, on peut monter le calorimètre sur un banc d'optique et orienter son axe dans toutes les directions.

Les thermopiles sont constituées soit par un grand nombre de couples métalliques classiques, soit par des plaquettes d'éléments semi-conducteurs en tellurure de bismuth (5,4 mV/°C). On choisit la nature des disques récepteurs en fonction du diamètre du spot lumineux et de sa puissance : clinquant d'argent ou mica dont on noircit la surface au moyen de carbon-black.

Les caractéristiques précisées ci-après sont relatives au cas d'éléments semi-conducteurs recouverts d'une mince feuille de mica noircie. Pour étudier la force électromotrice produite, nous avons utilisé successivement un enregistreur galvanométrique, un enregistreur potentiométrique et un amplificateur électronique suivi d'un oscilloscope à mémoire.

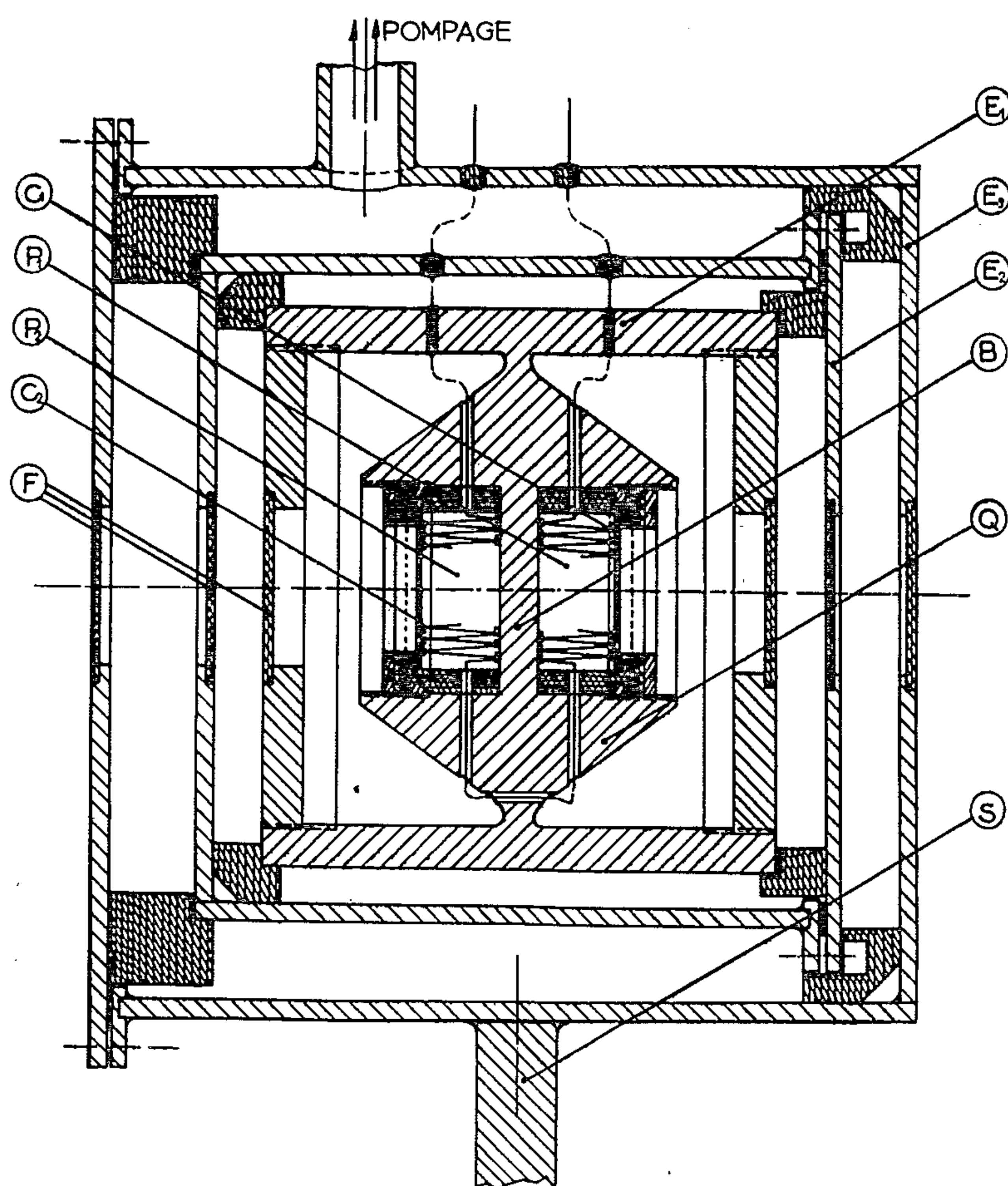


Schéma du calorimètre.
E_1, E_2, E_3, enceintes; B, bloc; Q, système équirépartiteur; C_1, C_2, cellules; P_1, P_2, piles détectrices; F, fenêtres; S, support.

Nous avons constaté que l'appareil fournit, en régime permanent, une tension V rigoureusement proportionnelle à la puissance W du faisceau incident, soit $V/W = h$ avec $h = 66\ \mu V/mW$.

L'enregistrement de V en fonction du temps, lors de l'établissement de la puissance constante W ou de son arrêt, est assimilable à une exponentielle pure dans sa partie finale. La constante de temps de cette exponentielle est comprise entre 11 et 12 s et dépend essentiellement de la conductibilité et de la capacité de l'élément thermoélectrique. Le début de la courbe est assimilable à une exponentielle de constante de temps plus faible.

En régime impulsionnel, la tension maximale V_m est proportionnelle à l'énergie E_u de l'impulsion de durée u, soit $V_m/E_u = k$ avec $k = f(u)$. Nous avons constaté que pour u inférieur à 0,2 s, k était sensiblement constant et égal à 7,5 μV/mJ. D'autre part, nous avons observé que le temps d'obtention de cette tension maximale à partir du début de l'impulsion tend vers 0,2 s lorsque la durée de l'émission électromagnétique devient inférieure à cette valeur. Ce temps de réponse dépend étroitement de la constitution de la cellule et du contact thermique avec l'élément détecteur.

Jusqu'à présent, nous avons utilisé ce calorimètre pour étudier des impulsions laser (7) en l'associant à un galvanomètre Kipp (type A 15) et à un suiveur de spot Sefram (levier optique : 1,5 m). Dans ces conditions, sa sensibilité est de 4 μJ par millimètre de déviation.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) E. Calvet et H. Prat. *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
(2) E. Calvet et H. Tachoire, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 788-791.
(3) Koozekanani, P. P. Debye, A. Krutchkoff et M. Ciftan, *Proc. I. R. E.*, 50, 1962, p. 220.
(4) T. Li et S. D. Sims, *Appl. Optics U. S. A.*, 1, n° 3, 1962, p. 325-328.
(5) Maiman, R. H. Hoskins, I. J. d'Haenens, C. K. Asawa et V. Evtuhov, *Phys. Rev.*, 123, n° 4, 1961, p. 1151.
(6) J. L. Macqueron, *Thèse*, Marseille, 1961, p. 9.
(7) F. Davoine, J. L. Macqueron et A. Nouailhat, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon, Département de Physique.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Influence du choix d'une équation d'état sur la détermination du rapport des chaleurs molaires de mélanges gazeux.* Note (*) de Mlle **Simone André** et Mme **Magdeleine Huetz**, présentée par M. Jean Lecomte.

On montre que le tracé des courbes donnant le rapport γ des chaleurs molaires d'un mélange gazeux binaire en fonction de la concentration d'un constituant est étroitement lié au choix d'une équation d'état dont la validité se trouve ainsi remarquablement contrôlée. Il est possible, de plus, de déterminer par des voies thermodynamiques la valeur du γ à pression nulle d'un des constituants si l'autre peut être considéré comme un gaz parfait. Il apparaît enfin, qu'à très faible pression, le potentiel d'attraction entre molécules est en $1/r^7$.

Si les conditions de pression totale p et de température absolue Θ sont telles qu'on peut considérer les gaz comme parfaits, on sait que

$$\gamma = \frac{1}{p\chi_S}, \tag{1 a}$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} = \sum_{i=1}^{i=r} x_i \frac{1}{\gamma_i - 1}, \tag{1 b}$$

χ_S représente le coefficient de compressibilité isentropique du mélange; l'indice i est attribué aux caractéristiques du constituant i, dont la concentration en moles correspond à x_i et r désigne le nombre de constituants.

Pour un gaz réel, l'équation d'état s'écrit sous la forme dite « du viriel » :

$$\frac{pV}{n} = R\Theta\left[1 + \frac{\mathcal{B}n}{V} + \frac{\mathcal{C}n^2}{V^2} + \frac{\mathcal{D}n^3}{V^3} + \ldots\right], \tag{2}$$

où V est le volume occupé par le gaz et n le nombre de moles.

A l'aide de considérations semi-empiriques, et en adoptant des potentiels d'interaction justifiés par l'expérience, Beattie et Bridgeman parviennent à ([1]) :

$$\left\{\begin{array}{l} \mathcal{B} = \mathcal{B}_0 - \dfrac{\mathcal{A}_0}{R\Theta} - \dfrac{\mathcal{C}_0}{\Theta^3}, \\ \mathcal{C} = -\mathcal{B}_0 b + \dfrac{\mathcal{A}_0 a}{R\Theta} - \dfrac{\mathcal{B}_0\mathcal{C}_0}{\Theta^3}, \qquad \mathcal{D} = \dfrac{\mathcal{B}_0 b\, \mathcal{C}_0}{\Theta^3}. \end{array}\right. \tag{3}$$

Rocard ([2]) adopte un modèle de molécules sphériques et une loi d'attraction voisine de celle de London. Il trouve ainsi une équation d'état particulièrement simple et fondée sur des considérations théoriques avec

$$\left\{\begin{array}{l} \mathcal{B} = \mathcal{B}' - \dfrac{\mathcal{A}'}{R\Theta} = \mathcal{B}_0\, e^{\mu \frac{\mathcal{A}_0}{2\mathcal{B}_0 R\Theta}\left[1 - \frac{\mathcal{B}_0^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{2}}\left(\frac{n}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\right]^2} - \dfrac{\mathcal{A}_0}{R\Theta}\, e^{\lambda \frac{\mathcal{A}_0}{2\mathcal{B}_0 R\Theta}\left[1 - \frac{\mathcal{B}_0^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{2}}\left(\frac{n}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\right]^2}; \\ \mathcal{C} = \dfrac{5}{8}\mathcal{B}_0^2, \qquad \mathcal{D} = \dfrac{7}{24}\mathcal{B}_0^3, \end{array}\right. \tag{4}$$

où λ et μ sont des coefficients numériques :

$$\frac{\lambda}{\mu} \# \frac{1}{1,30}, \qquad \mu \# 0,92.$$

Pour un mélange, on montre qu'on doit écrire

$$(5)\quad \left\{ \begin{aligned} &\mathcal{B}_0 = \sum_{i=1}^{i=r} \sum_{j=1}^{j=r} x_i x_j \left[\frac{\mathcal{B}_{0_i}^{\frac{1}{3}} + \mathcal{B}_{0_j}^{\frac{1}{3}}}{2} \right]^3, \\ &\mathcal{A}_0 = \left[\sum_{i=1}^{i=r} x_i \mathcal{A}_{0_i}^{\frac{1}{2}} \right]^2, \qquad \mathcal{C}_0 = \left[\sum_{i=1}^{i=r} x_i \mathcal{C}_{0_i}^{\frac{1}{2}} \right]^2, \\ &a = \sum_{i=1}^{i=r} x_i a_i, \qquad b = \sum_{i=1}^{i=r} x_i b_i. \end{aligned} \right.$$

Beattie et Bridgeman déterminent expérimentalement les cinq constantes de chaque gaz pur; Rocard n'utilise que les deux premières $\mathcal{B}_{0_i}$ et $\mathcal{A}_{0_i}$ et les calcule par les expressions théoriques

$$(6)\qquad \mathcal{B}_{0_i} = 0{,}465\, \mathcal{V}_{c_i}, \qquad \frac{\mu \mathcal{A}_{0_i}}{R\Theta_{c_i} \mathcal{B}_{0_i}} = 2{,}82,$$

$\mathcal{V}_{c_i}$ et Θ_{c_i} étant respectivement le volume molaire critique et la température critique du gaz i.

L'introduction de l'équation d'état (2) modifie les relations (1). Les expressions complètes étant très compliquées, nous nous limiterons ici à une approximation du premier ordre, valable à basse pression; on obtient alors, γ et γ_i étant relatifs aux conditions p, Θ :

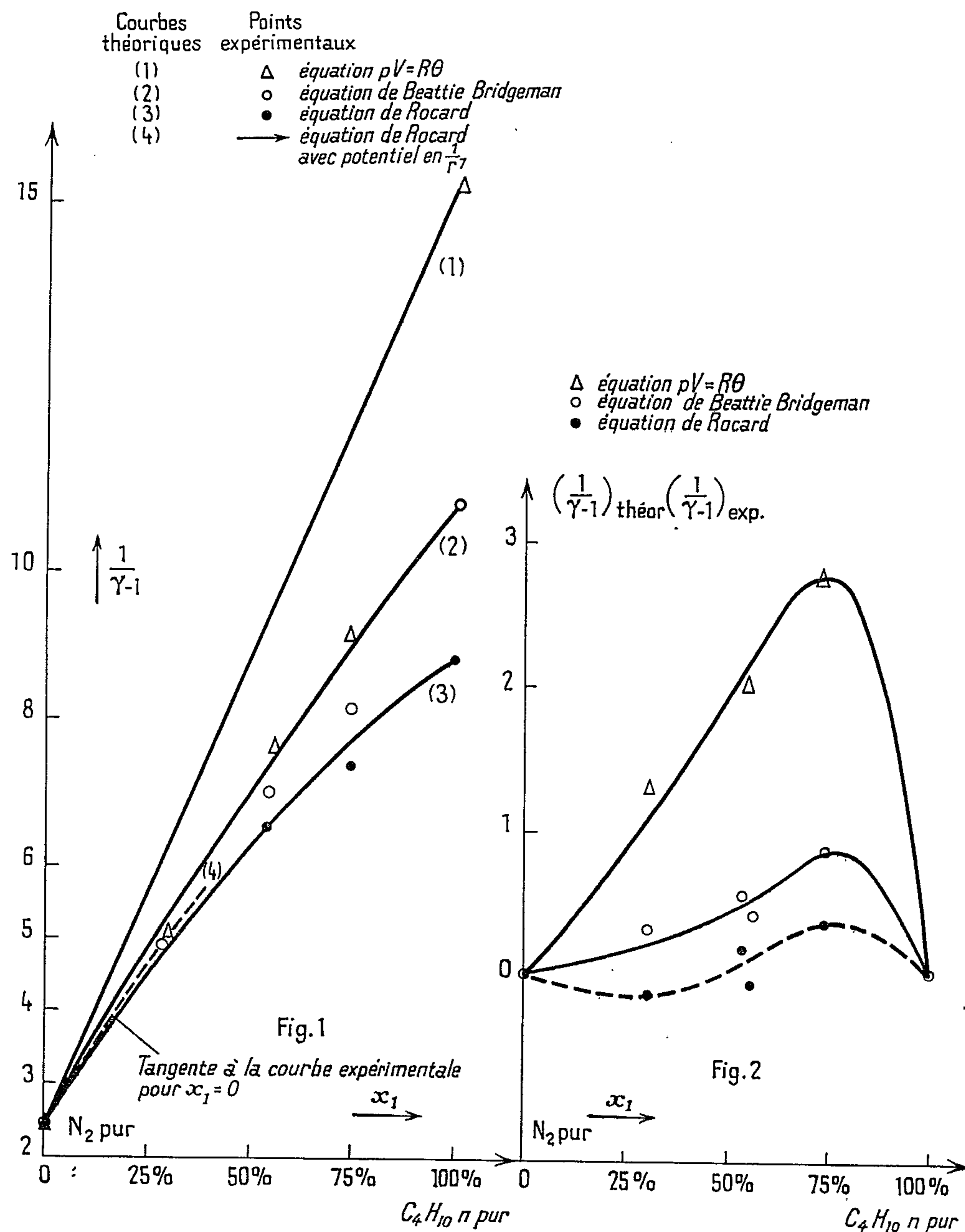
$$(7a)\qquad \gamma = \frac{1}{p\chi_s} \left[1 - \frac{\mathcal{B}p}{R\Theta} \right],$$

$$(7b)\qquad \frac{R\left[1 + \dfrac{2p}{R} \dfrac{\partial \mathcal{B}}{\partial \Theta} \right]}{\gamma - 1} + p\left[2\frac{\partial \mathcal{B}}{\partial \Theta} + \Theta \frac{\partial^2 \mathcal{B}}{\partial \Theta^2} \right] = \sum_{i=1}^{i=r} x_i \left[\frac{R\left[1 + \dfrac{2p}{R} \dfrac{\partial \mathcal{B}_i}{\partial \Theta} \right]}{\gamma_i - 1} + p\left[2\frac{\partial \mathcal{B}_i}{\partial \Theta} + \Theta \frac{\partial^2 \mathcal{B}_i}{\partial \Theta^2} \right] \right].$$

χ_s étant déterminé expérimentalement ([3]), on voit d'après (7 *a*) que, pour un mélange donné, γ est tributaire de l'équation d'état. Mais il est intéressant de noter que le tracé de la courbe, donnant γ en fonction de la concentration x_i d'un des constituants, fournit un test remarquablement précis de la validité d'une relation d'état.

Les figures 1 et 2 illustrent les résultats obtenus pour le mélange binaire azote-butane normal. On a adopté successivement, pour les calculs intervenant dans (7 *a*) et dans (7 *b*), l'équation d'état du gaz parfait, celle de Beattie-Bridgeman, celle de Rocard (Nous n'emploierons pas ici une relation d'état plus élaborée que (4) et proposée par le même auteur ([4]), mais qui fait intervenir des paramètres non encore déterminés pour le butane). Opérant toujours à une pression constante, la pression atmosphérique par exemple, on trouve (*fig.* 1) trois valeurs différentes de γ_1 pour le

butane pur à partir d'une mesure unique de χ_{s_1} et une valeur unique de γ_2, l'azote pouvant être considéré comme un gaz parfait. L'expression $1/(\gamma-1)$ est affectée du terme « expérimentale », lorsque γ est déterminée par (7 *a*), χ_s du mélange étant seul mesuré, et du terme « théorique » si γ est calculé par (7 *b*), expression où interviennent γ_1 et γ_2; l'indépendance par rapport à l'expérience n'apparaît donc pas absolue, puisque les χ_s des constituants purs en viennent. Bien que les



Mélange azote-butane normal
à $\Theta = 300^{\circ}$K et à la pression atmosphérique ($p = 100\,934$ pascal).

termes provenant des forces intermoléculaires soient relativement faibles, trois faits sont à noter :

— L'écart $1/(\gamma - 1)_{\text{théor}} - 1/(\gamma - 1)_{\text{exp}}$ (*fig.* 2), maximal avec l'équation d'état $pv = R\Theta$, devient nettement plus faible avec celle de Beattie-Bridgeman et de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales seulement avec celle de Rocard.

— Les trois points « expérimentaux » (*fig.* 1), obtenus pour une même concentration, se confondent lorsque x_1 tend vers zéro; en effet, le butane se comporte alors comme un gaz parfait, et γ_1 devient égal à la valeur limite γ_{1_0}, valable à pression nulle. La relation (1 *b*) se trouve à nouveau vérifiée, et la courbe $1/(\gamma - 1)_{\text{exp}}$ en fonction de x_1 admet une tangente au point $x_1 = 0$ dont la pente est

$$\frac{1}{\gamma_{1_0} - 1} - \frac{1}{\gamma_2 - 1}.$$

Connaissant γ_2, il est donc possible d'obtenir γ_{1_0}, les expériences étant toujours faites à pression constante : il suffit de construire la tangente à une courbe de grand rayon de courbure. On trouve ainsi à $\Theta = 300^{\circ}\text{K}$ une valeur de γ_{1_0} égale à 1,091 et remarquablement confirmée par les résultats déduits de mesures spectroscopiques (5).

— Enfin (*fig.* 1), la courbe (3) possède une pente trop faible pour $x_1 = 0$. Or, certains travaux (6) ont montré que, lorsque la distance r entre deux molécules augmente, le potentiel d'attraction était proportionnel à $1/r^7$. Il devient facile de refaire les calculs indiqués par Rocard; on trouve alors $\mu = 8/7$ au lieu de la valeur 0,92 ci-dessus indiquée. La courbe théorique correspondante est tracée en pointillé (*fig.* 1) et convient parfaitement pour les faibles concentrations en butane.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) BEATTIE et BRIDGEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1665; *Proc. Amer. Acad. Arts Sc.*, 63, 1928, p. 229.

(2) ROCARD, *Thermodynamique*, Masson et Cie, Paris, 1952; *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 987 et 1061.

(3) Mme HUETZ-AUBERT, *Thèse de Doctorat*, publiée aux *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, 1957, N. T. 68.

(4) ROCARD, *Revue Scientifique*, 90, 1952, p. 387.

(5) Circular C 161, Nat. Bur. of Standards, Washington, 1948.

(6) CASIMIR et POLDER, *Phys. Rev.*, 73, 1938, p. 360.

(*Laboratoire de Mécanique et Énergétique générales, Département de Mécanique, Faculté des Sciences, Paris.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Simulateur électrique analysant des mesures complexes par augmentation du pouvoir de résolution.* Note (*) de MM. **Bernard Escudie**, **Michel Morgue** et **Roland Chery**, présentée par M. Francis Perrin.

Un simulateur électrique augmente le pouvoir de résolution d'un circuit linéaire de mesure en associant à la réponse impulsionnelle du circuit un opérateur inverse, donnant un signal de sortie s'approchant du signal idéal d'entrée. Une étude mathématique du fonctionnement électrique conduit aux conditions d'affichage nécessaires à l'obtention d'une solution correcte.

Dans tout circuit linéaire de mesure, quel qu'il soit, un signal monoénergétique idéal $\delta(E_0 - E)$ est transformé en un signal de sortie $h(E_0 - E)$, appelé réponse impulsionnelle. La méthode consiste à obtenir le « signal vrai » ou information *a priori*, à partir du signal de sortie erroné, ou information *a posteriori*. Soit $s(x)$ le signal vrai, $S(x)$ le signal mesuré en sortie, et $h(x)$ la réponse impulsionnelle, l'équation caractéristique du circuit, ou « filtre de mesure », est

$$S(x) = \int_0^x s(z)\, h(x-z)\, dz.$$

Résoudre cette équation intégrale revient à obtenir le signal idéal $s(z)$. A une combinaison linéaire de signaux monoénergétiques idéaux

$$s(z) = \sum_k a_k h(z_k - z)$$

correspond

$$S(z) = \sum_k a_k h(z_k - z).$$

Suivant les propriétés de la transformée de Fourier, il vient

$$S(\omega) = s(\omega)\, h(\omega).$$

Résoudre l'équation revient à bâtir un filtre de gain $g(\omega)$:

$$g(\omega) = h^{-1}(\omega).$$

Ce filtre n'est évidemment pas réalisable, puisqu'à tout zéro de h correspond un pôle de g. Il est, cependant, approchable ou même simulable. Réaliser une telle simulation revient à bâtir un opérateur $\mathcal{T}$ tel que

$$S(z) = \mathcal{T}\left[\sum_k a_k h(z_k - z)\right] = \sum_k a_k \delta(z_k - z).$$

Le filtre de mesure étant un opérateur $\mathcal{F}$ tel que

$$\mathcal{F}[\delta(z_k - z)] = h(z_k - z),$$

donc

$$\mathcal{T} = \mathcal{F}^{-1}.$$

Le circuit de simulation est le suivant (*fig.* 1). Des signaux simulant la réponse vraie, produits par un générateur, sont comparés périodiquement avec l'information *a posteriori*. La grandeur d'écart est utilisée pour modifier les signaux en question jusqu'à l'équilibre. Un dispositif de lecture permet de les afficher en position et amplitude relative.

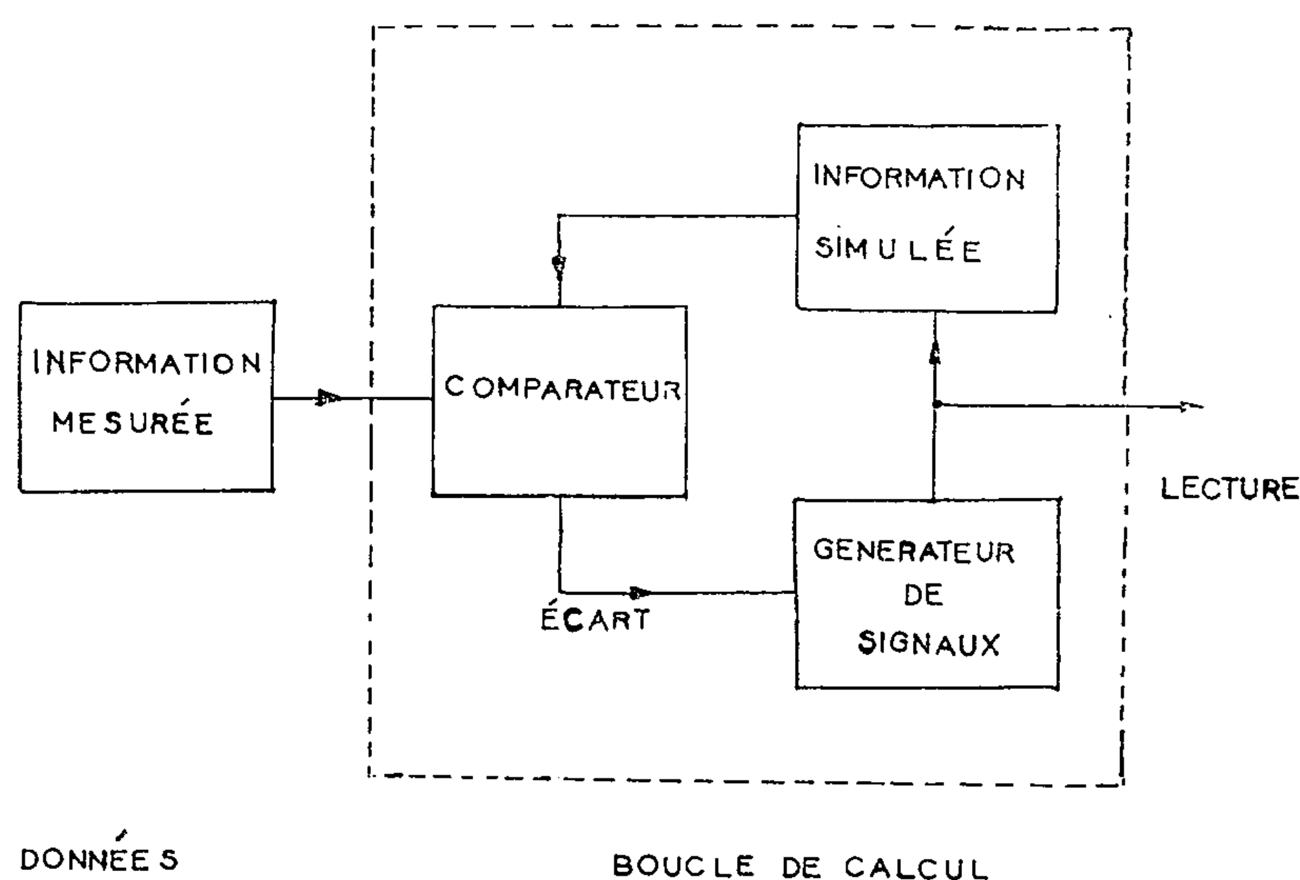


Fig. 1. — Principe de l'appareil.

Nous avons utilisé le dispositif de simulation proposé par B. R. F. Kendall ([1]). Ce simulateur est du type échantillonné. Nous disposons de $2N+1$ échantillons pour $h(x)$, et n pour $S(x)$, avec $n>2N+1$ (*fig.* 2). La valeur du paramètre R_0 est déterminante pour les conditions d'analyse.

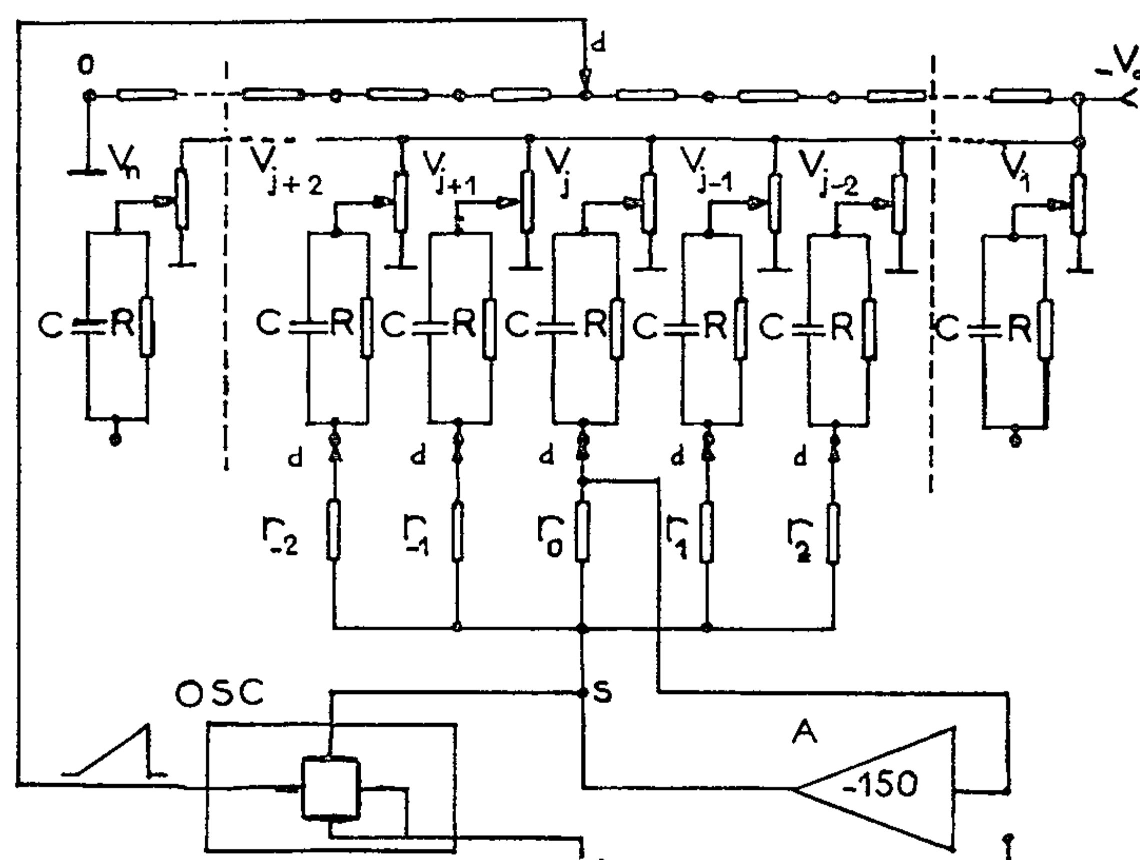


Fig. 2. — Schéma du simulateur.
V_j, donnée affichée; OSC, oscilloscope lecture; *d*, peigne d'exploration; A, amplificateur opérationnel; S, point de lecture.

Les condensateurs C tendent à se charger sous la tension d'affichage U_j. Le processus périodique de charge est une série alternée convergente. La condition d'équilibre implique que la période T d'exploration soit faible devant la constante de temps τ des mémoires

$$\exp\left(-\frac{T}{\tau}\right) \simeq 1 - \frac{T}{\tau}.$$

Les conditions d'analyse d'un pic unique centré sur le canal j et s'étendant sur les canaux $j - p$ à $j + p$ sont les suivantes (*fig.* 3) :

$$q_{j\,\text{min}} = CU_j \frac{T}{\tau} = Q_j \frac{T}{\tau}.$$

L'analyse n'a lieu que si $q_j = q_{j\,\text{min}}$.

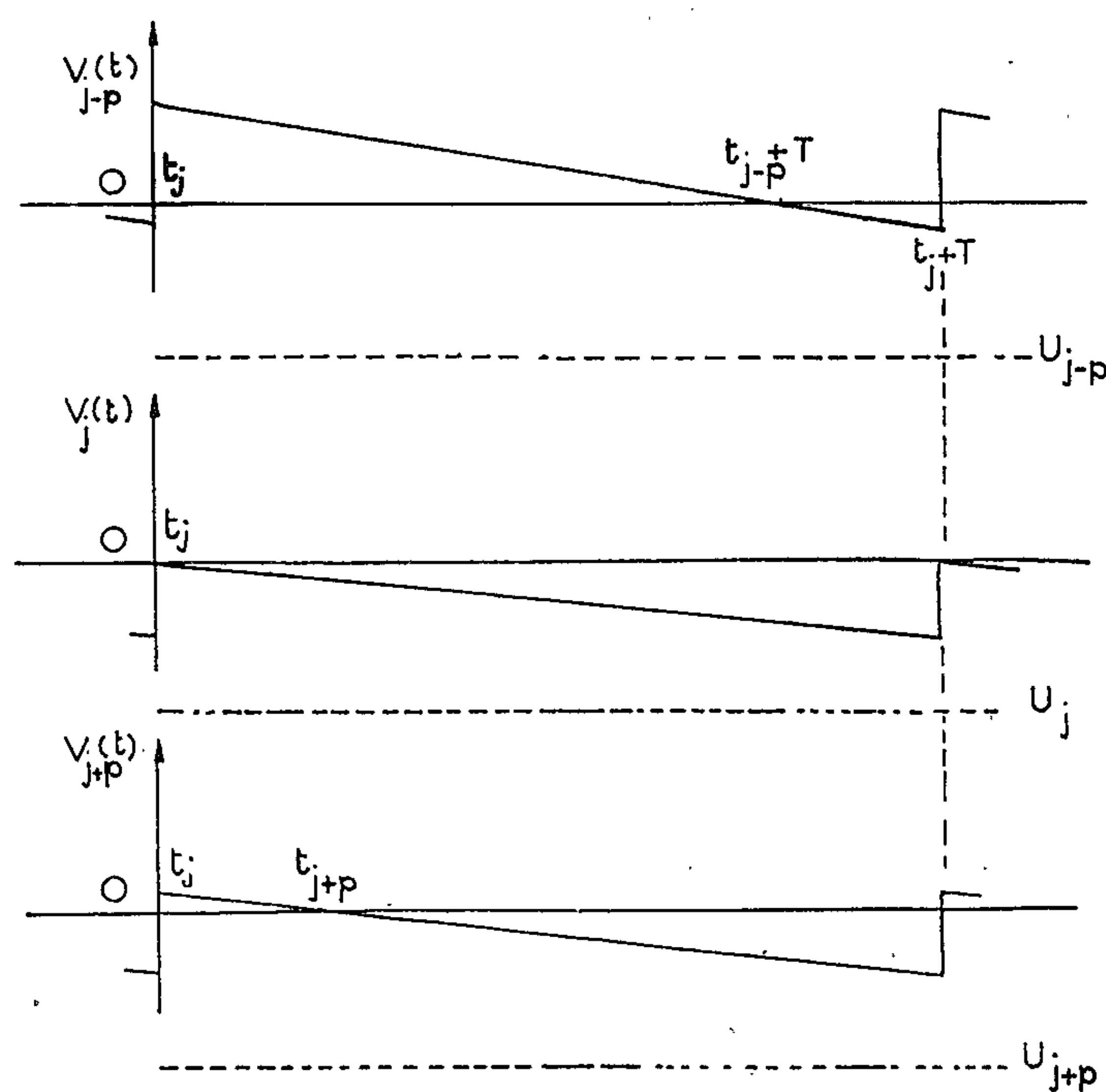


Fig. 3. — Évolution des tensions à l'équilibre.

Si l'on affiche la distribution $h(x)$ en faisant $r_N/r_0 = h(N)$, l'analyse correcte ne peut être obtenue directement. Nous avons calculé théoriquement les ajustements nécessaires et les avons comparés avec les résultats pratiques. Soient les graphiques d'évolution des canaux $j - p$ et $j + p$ (*fig.* 4) avec t_j temps de passage du peigne central sur le canal j et de même $t_j - p$ et $t_j + p$:

$$\left.\begin{array}{ll} \frac{1}{C} q_{j-p} = t_{j-p}, & \tau = xa \\ \frac{1}{C} q_{j+p} = t_{j+p}, & T = na \end{array}\right\} \frac{U_{j+p}}{U_{j-p}} = k$$

(a, séjour dans un canal),

$$\text{d'où} \quad \frac{t_{j-p}}{t_{j+p}} = \frac{x - p}{x - (n - p)} \cdot \frac{1}{k} \quad (\textit{fig.}\ 4).$$

Il existe donc un facteur de correction

$$\alpha = \alpha(p, x, n) = \frac{x - p}{x - (n - p)}.$$

Si l'on excepte le cas $n = 2$, qui ne correspond pas à une réalisation pratique, on obtient pour $n > 2$:

$$q_{j-p} = \alpha(p, x, n)\, q_{j+p} \frac{1}{k}.$$

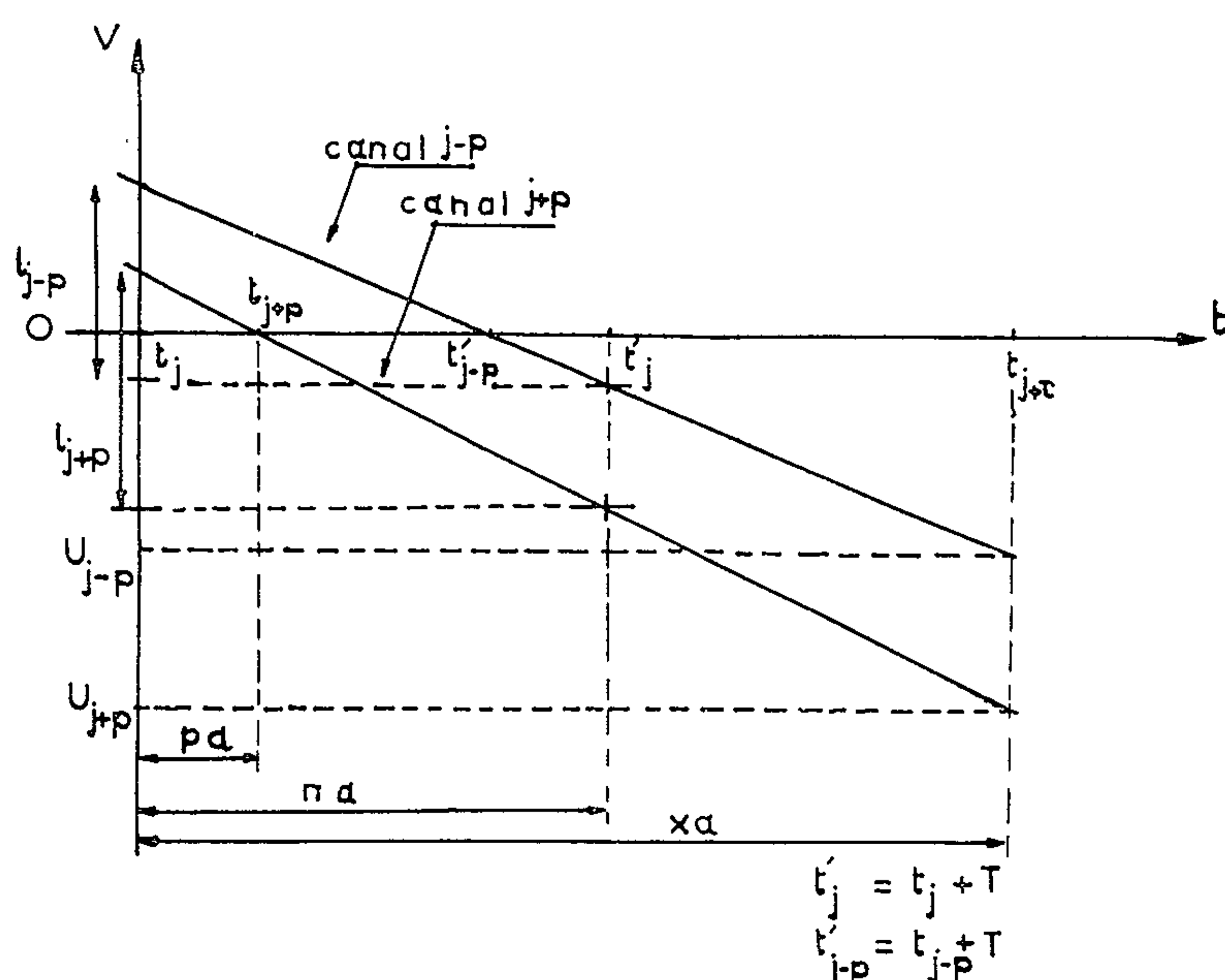


Fig. 4. — Conditions d'affichage pour l'analyse.

Les corrections expérimentales effectuées par réglages successifs, jusqu'à obtenir une analyse correcte, sont en accord avec les facteurs calculés ci-dessus.

Ce simulateur est un filtre linéaire, ou quasi linéaire ([2]), échantillonné; la théorie de l'information montre que le nombre optimal d'échantillons est 2 WT (W est l'étendue du spectre de Fourier, T est la durée du signal). Avec $n = 51$ et $2N + 1 = 9$, valeurs fixées pour des raisons pratiques, nous avons dans la majorité des cas une redondance d'échantillons.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) B. R. F. Kendall, *Rev. Sc. Instr.*, 33, n° 1, janvier 1962.

([2]) B. Escudie, article à paraître.

(*Institut de Physique nucléaire de l'Université de Lyon.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Mémoire rapide à diode tunnel.*
Note (*) de M. **Hubert Dugas**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'auteur décrit une mémoire à diodes tunnel pouvant stocker des impulsions à une fréquence de récurrence de 200 MHz. Il propose un système de remise à zéro de cette mémoire et annonce son application au comptage d'impulsions.

La réalisation d'une mémoire rapide pouvant stocker plusieurs impulsions nous a amenés à expérimenter le montage suivant (*fig.* 1).

L'analyse du circuit peut se faire en étudiant le fonctionnement d'une seule des diodes (diode 1, par exemple) (*fig.* 2).

La droite de charge de la diode est choisie de telle façon que le système soit bistable avec un gain de tension appréciable lors de la commutation. Cependant, on se limite à une charge de 100 Ω afin que le temps de transition (montée) soit relativement court (*fig.* 3). Supposons que toutes les diodes soient dans leur état de bas potentiel, leur point de fonctionnement est en A sur la droite de charge AC :

— La diode 0 étant au bas potentiel ($v_0 = 0$), aucune des diodes 1, 2, 3, ne montera sous l'influence des impulsions.

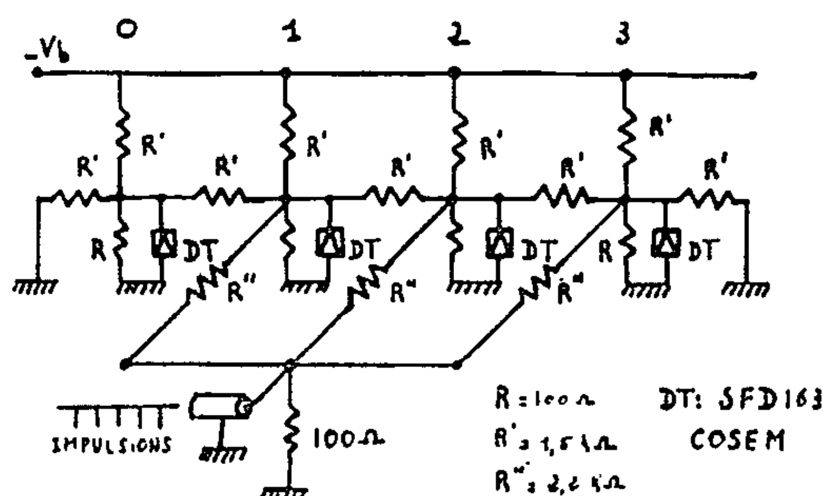


Fig. 1. — Schéma de la mémoire.

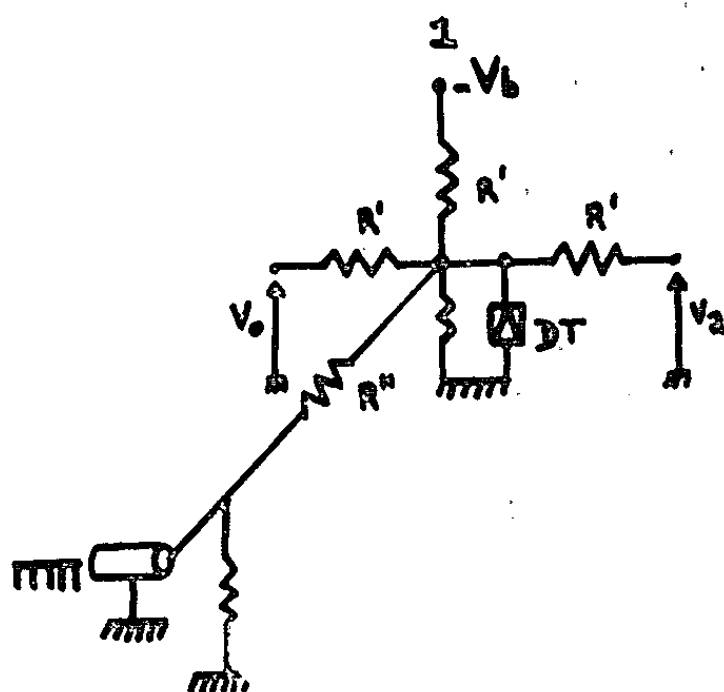


Fig. 2. — Circuit de la diode 1.

— Si la diode 0 est intentionnellement montée ($v_0 = -400$ mV), la diode 1 voit son point de fonctionnement passer de A en B sur la droite de charge BD. Celui des diodes 2 et 3 reste en A.

Alors une impulsion d'amplitude 50 mV ne fera monter que la diode 1. De même, les impulsions suivantes feraient monter successivement les diodes 2 et 3. Afin de mesurer les temps de commutation, nous avons ajouté au montage un système de remise à zéro commandé par la montée de la diode 3 (*fig.* 4).

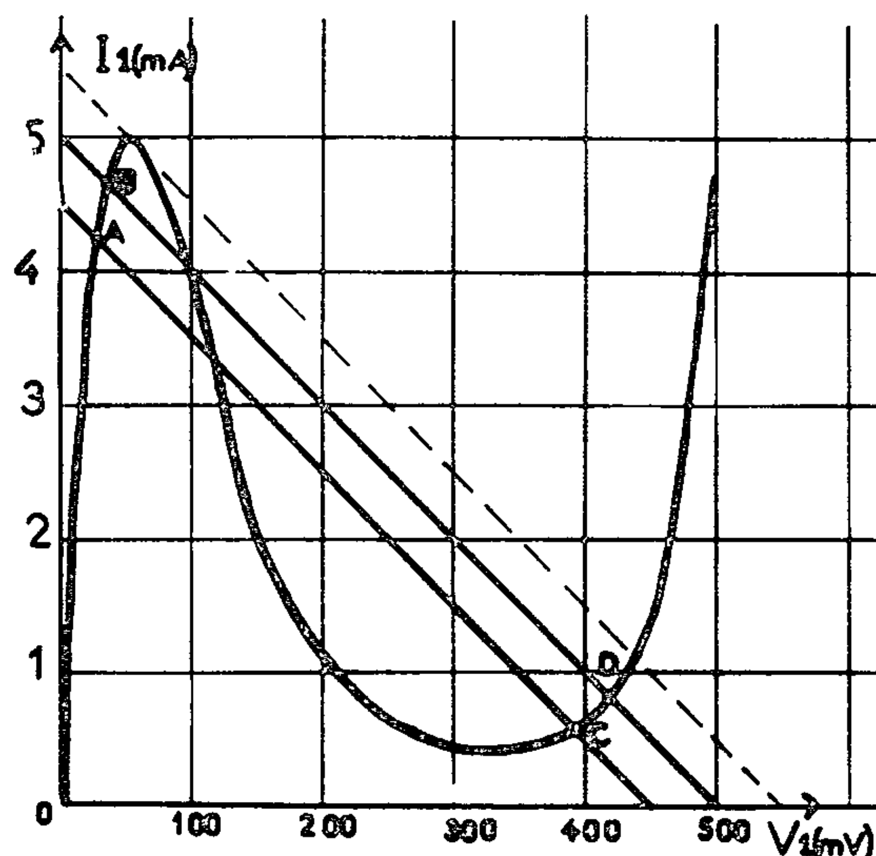


Fig. 3. — Points de fonctionnement de la diode 1.

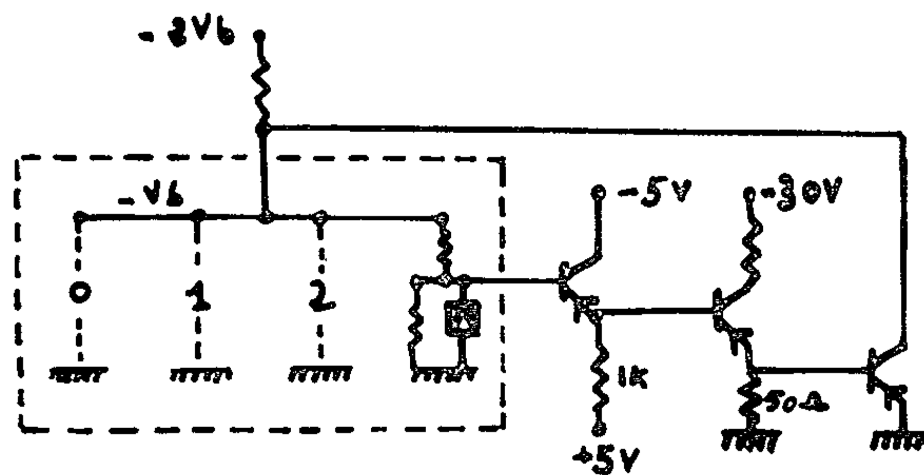


Fig. 4. — Remise à zéro.

La diode 0 étant polarisée au bas potentiel, les impulsions ne font monter aucune des diodes 1, 2 et 3.

Si la diode 0 est maintenue dans son état de haut potentiel par modification de sa droite de charge (*fig.* 5), on observe les commutations de la figure 6.

Avec l'oscilloscope 661 Tektronix équipé du tiroir 4 S 1, nous avons mesuré des temps de montée de 4 à 5 ns suivant les diodes. En utilisant des séries d'impulsions à décalage réglable on peut faire monter les diodes avec un intervalle de 5 ns seulement, ce qui nous permet d'annoncer une fréquence de comptage de 200 MHz.

Par comparaison à la mémoire composée de n diodes tunnel en série, alimentées en courant, plus souvent citée dans la littérature, notre montage présente des avantages certains :

— temps de montée plus court de quelques nanosecondes;

— remise à zéro plus rapide sinon plus simple.

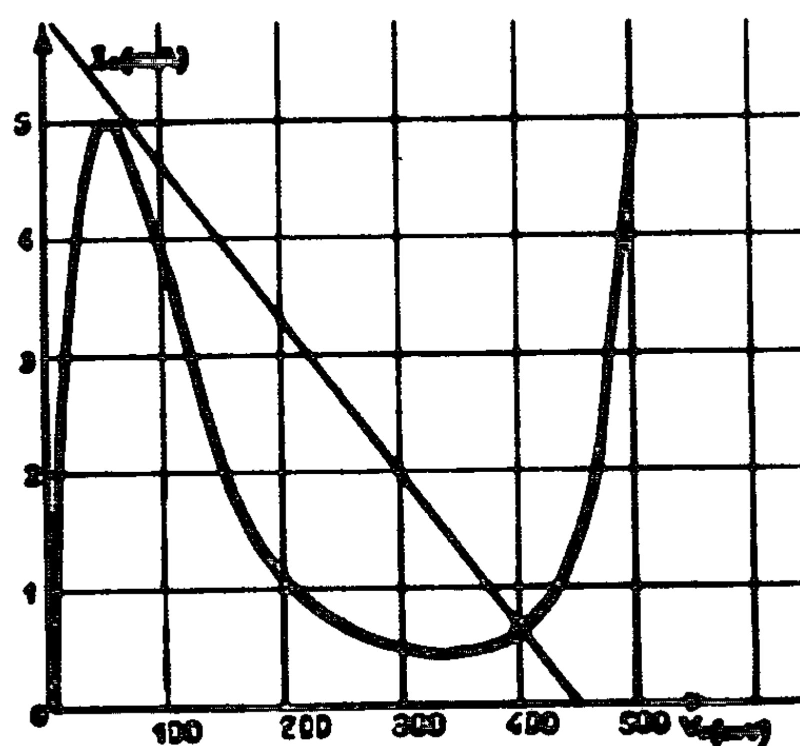


Fig. 5. — Diode 0.

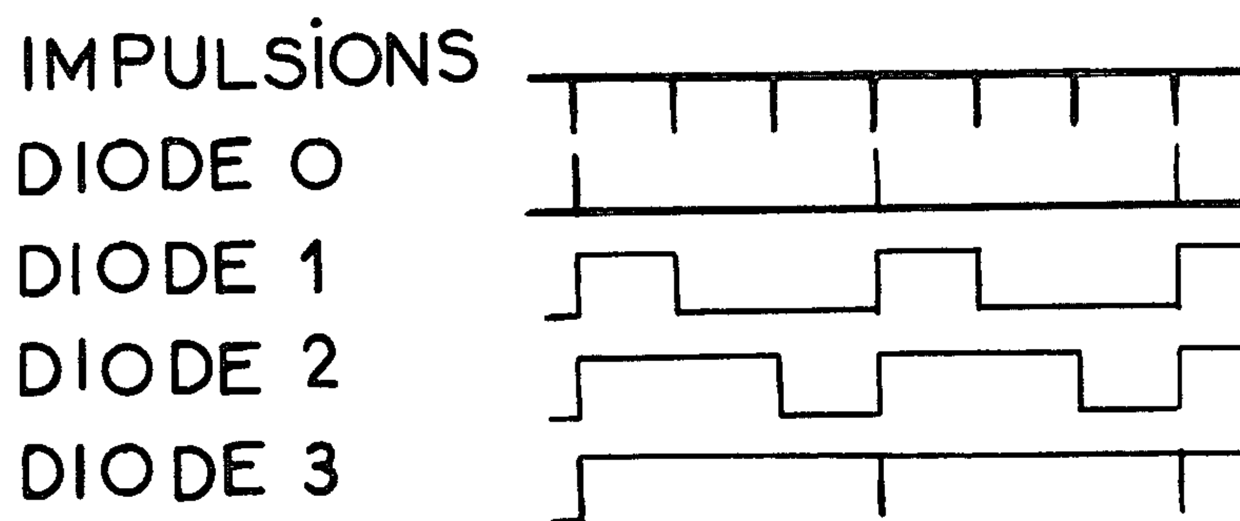


Fig. 6. — Formes d'ondes.

Le problème de la remise à zéro a été résolu de la façon suivante :

La diode 3 est suivie d'un transistor monté en émetteur suiveur qui commande un transistor avalanche. L'impulsion recueillie dans l'émetteur de celui-ci est appliquée à un transistor monté en émetteur commun qui court-circuite l'alimentation en continu des diodes. Le temps de remise à zéro est de 10 ns. Cependant, la mémoire n'est pas aussitôt disponible car la diode 0 doit redescendre.

Dans une prochaine publication nous espérons présenter un système de comptage rapide utilisant de telles mémoires.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(*Laboratoire d'Électronique appliquée de la Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le fonctionnement particulier des transistors en régime d'avalanche.* Note (*) de MM. **Jean Clot** et **Jean Urgell**, transmise par M. Léopold Escande.

L'effet d'avalanche sur la jonction collecteur-base d'un transistor s'allie à l'effet transistor pour provoquer des comportements particuliers de ce dernier élément. Il est possible d'obtenir deux états stables du transistor si l'on vérifie certaines conditions.

L'effet d'avalanche sur une jonction polarisée en inverse provoque une multiplication des porteurs qui peut s'évaluer à l'aide de la relation empirique de Miller :

$$M = \frac{1}{1 - \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^n},$$

V_C, tension appliquée aux bornes de la jonction;
V_B, tension d'arc de la jonction;
n, coefficient propre au matériau.

Une telle multiplication survenant sur la jonction collecteur-base d'un transistor peut provoquer l'apparition d'une résistance négative entre le collecteur et l'émetteur; il a été montré (1) que le comportement est lié à la création d'un gradient de porteurs minoritaires dans la zone de diffusion de la base.

L'accumulation de cette charge dans la base est régie par l'équation

$$dQ_S = \left(\gamma - \frac{1}{M}\right) dQ,$$

γ, coefficient d'efficacité d'émetteur;
dQ_S, charge élémentaire accumulée dans la base;
dQ, charge élémentaire circulant dans le circuit extérieur.

On a négligé, dans l'expression ci-dessus, l'influence des recombinaisons dans la base et les pertes de charges dans la capacité statique de la jonction collecteur-base.

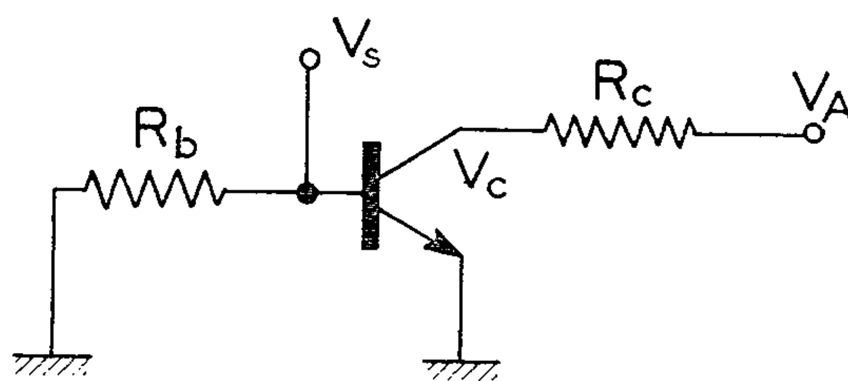


Fig. 1.

1. *État stable non conducteur* : $V_C \neq V_A$. — La résistance négative n'apparaitra pas si l'on vérifie

$$dQ_{S_A} < 0, \qquad \text{soit} \quad \gamma_A - \frac{1}{M_A} < 0.$$

La valeur M_A de M est donnée par la relation de Miller; on peut réduire considérablement la valeur apparente de γ_A en choisissant la résistance R_b très petite devant la résistance de seuil de la jonction émetteur-base et permettre ainsi à l'état non conducteur de se maintenir.

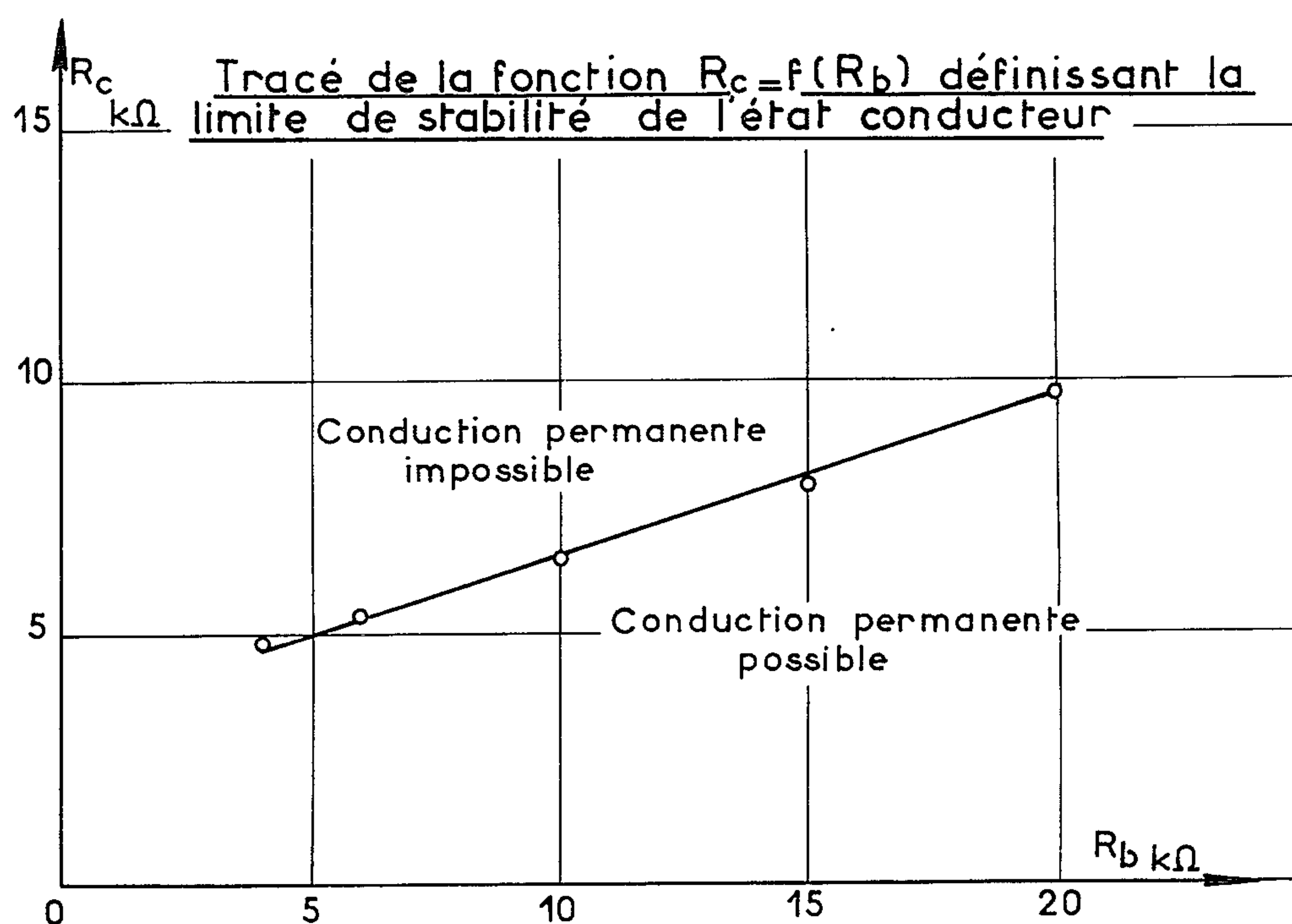


Fig. 2.

2. *État stable conducteur* : $V_C = V_\alpha < V_A < V_B$. — La jonction émetteur-base ayant été polarisée en direct par une impulsion de courant appliquée sur la base, on peut voir le transistor se maintenir dans l'état conducteur suivant :

$$V_C = V_\alpha < V_A, \qquad I_C = \frac{V_A - V_\alpha}{R_c}, \qquad I_b = \frac{V_S}{R_b},$$

Cet état conducteur est lié à l'équilibre des porteurs minoritaires dans la base qu'on peut exprimer comme suit :

$$dQ_{S_\alpha} = 0, \qquad \gamma_\alpha M_\alpha = 1.$$

La stabilité de cet équilibre est une fonction de la variation des paramètres γ_α et M_α; elle se vérifie en même temps que la relation

$$\left| \frac{dM_\alpha}{d\gamma_\alpha} \right| \geq 1,$$

on a supposé que $M_\alpha \neq \gamma_\alpha \neq 1$.

On peut admettre que la variation apparente du paramètre γ est due essentiellement à la perte de charge dans la résistance R_b; on développe, dans ce cas l'inégalité précédente

$$\left|\frac{dM_\alpha}{d\gamma_\alpha}\right| = \frac{R_b}{R_c}\,\frac{n(V_A - V_\alpha)^2 V_\alpha^{n-1}}{V_S V_B^n} \geqq 1.$$

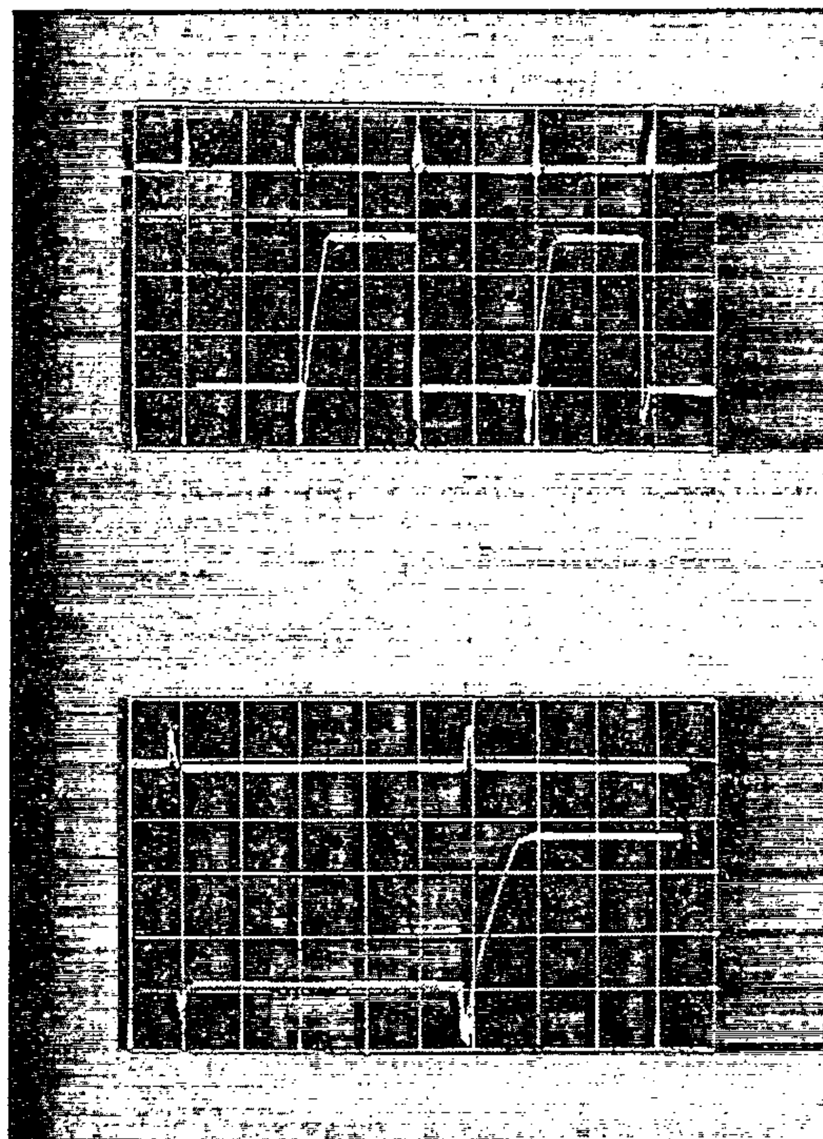


Fig. 3. — Commutateur bistable et son excitation (F = 100 kHz).

L'existence de cette équation linéaire reliant R_b et R_c a été constatée sur un transistor de structure NPN à base diffusée.

On a réalisé un commutateur bistable utilisant ces deux états stables sur un seul transistor et admettant des cadences d'excitation pouvant atteindre 1 MHz.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) G. GIRALT, J. CLOT, J. URGELL et PHAM HUU HIEP, *Perfectionnements apportés aux commutateurs électroniques, notamment pour les circuits de comptage rapide,* Brevet C. N. R. S., n° provisoire : 951-831; W. SHOCKLEY et J. GIBBONS, *Theory of transient build up in avalanche transistors* (*Trans. A. I. E. E.*, janvier 1959); A. K. JONSCHER, *Principles of semi-conductor device operation.*

(*Laboratoire de Génie électrique,* 2, *rue Camichel, Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE. — *Source utilisant une décharge de Lyman amorcée par une étincelle glissante pour la spectroscopie dans l'ultraviolet lointain.* Note (*) de MM. **Maurice Morlais** et **Stéphane Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

On décrit une source utilisant une décharge de condensateurs dans un tube capillaire où règne un vide initial inférieur à 10^{-5} mm de mercure; cette décharge est amorcée par une étincelle glissante. Le spectre a été étudié de 450 à 6 000 Å, il présente un fond continu intense et peu de raies d'émission ou d'absorption de 900 à 6 000 Å. La quantité de matière vaporisée est faible.

On sait que dans l'ultraviolet lointain, la réalisation de sources émettant un spectre continu se heurte à de grosses difficultés expérimentales. Parmi ces sources, la décharge de condensateurs dans des tubes « capillaires » connue sous le nom de « décharge de Lyman » est une des plus anciennes ([1]). Elle a été utilisée par de nombreux chercheurs, qui lui ont apporté diverses améliorations [([2]) à ([5])]. Toutefois, pour toutes les sources construites, l'amorçage de la décharge nécessite la présence d'un gaz; dans les sources sans fenêtre celui-ci peut s'écouler d'une manière permanente ou être injecté au moment où l'on veut amorcer la décharge. La présence de ce gaz peut être gênante pour diverses raisons : il rend difficile l'obtention d'un vide élevé dans les appareils de mesure et le spectrographe, quand on utilise des sources sans fenêtre; il absorbe certaines radiations; il peut entrer en réaction avec des constituants enlevés au capillaire (formation de H_2O avec H_2 et des capillaires de silice ou d'alumine par exemple); il complique le montage de la source en nécessitant une alimentation en gaz; il augmente le coût du fonctionnement : le gaz utilisé étant généralement un gaz rare de grande pureté, donc de coût élevé.

Dans la source que nous décrivons ici, l'amorçage de la décharge de Lyman est provoqué par une étincelle glissante, même lorsqu'il règne un vide élevé (inférieur à 10^{-5} mm de mercure) dans la source. L'étincelle glissante a déjà servi pour amorcer des décharges dans le vide entre électrodes métalliques rapprochées [([6]), ([7])]; mais, à notre connaissance, elle n'avait pas été utilisée jusqu'ici pour amorcer les décharges dans des capillaires de quelques millimètres de diamètre et plusieurs centimètres de longueur.

La figure 1 représente un des types de sources réalisés. Celui-ci utilise le montage coaxial d'un condensateur Bosch KO/MPS. La pièce (1) en aluminium reliée à la masse tient le raccord de pompage (2) et l'électrode d'amorçage (3). Le capillaire (4) supporte l'anode (5) reliée à l'électrode centrale du condensateur (6). Les joints toriques (7), (8), (9) assurent l'étanchéité au vide. La pièce (10) complète le montage coaxial. La pièce de tantale (11) et les chicanes (12) ont pour effet de diminuer la vapori-

sation vers la fente du spectrographe (13). L'électrode d'amorçage est une simple étincelle glissante sur un petit cylindre de quartz ou d'alumine (14). On utilise à cet effet un condensateur de 0,1 μF, chargé sous quelques milliers de volts. L'amorçage de la décharge dans le capillaire peut être effectué à l'aide d'un dispositif pilotant la décharge auxiliaire dans l'étincelle glissante (interrupteur, contacteur tournant ou dispositif électronique).

Nous avons employé des capillaires de nature différente (quartz, alumine, téflon, sillimanite) de longueur variable (50-100 mm) et de diamètre intérieur compris entre 3 et 8 mm. La source utilisant un capillaire

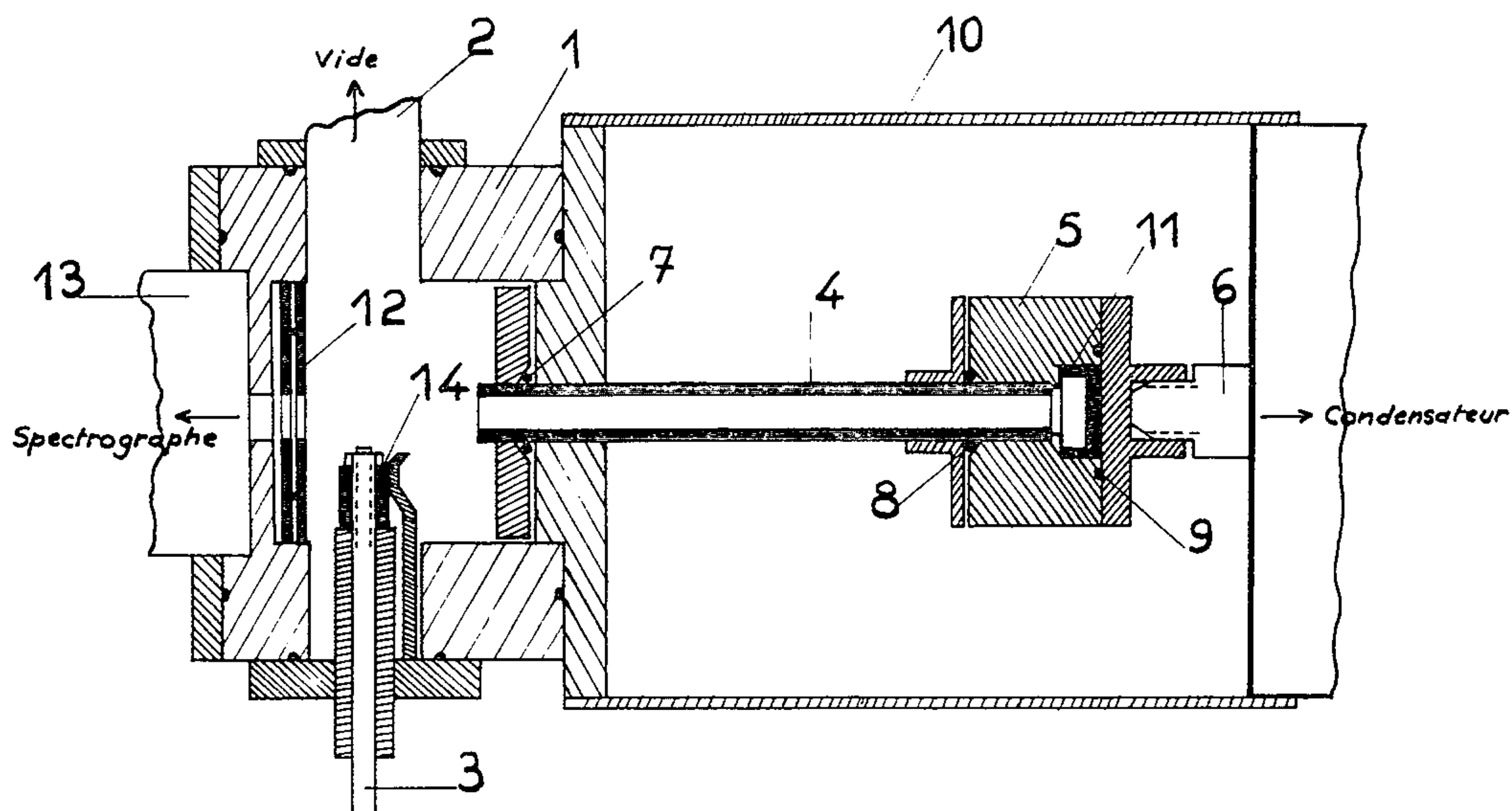


Fig. 1.

d'alumine (longueur : 100; diamètre : 3 ou 4 mm), dans lequel on décharge des condensateurs Bosch KO/MPS 2 (0,5 μF; self-induction : 0,02 μH) chargés de 20 à 30 kV émet dans ces conditions de bons spectres. On peut effectuer un montage coaxial, avec un seul condensateur, ou monter en parallèle plusieurs de ces condensateurs de telle façon que le circuit de décharge présente une self-induction aussi réduite que possible; ces montages ont permis d'utiliser des capillaires d'alumine (3 à 6 mm de diamètre) pendant plusieurs milliers de décharges sans augmentation appréciable du diamètre intérieur. Des spectres comparables ont pu être obtenus en déchargeant dans les capillaires une batterie de deux condensateurs Safco Trévoux DR 861 (2 μF, 0,6 μH) montés en parallèle et chargés à 30 kV, mais la durée de vie des capillaires est alors très limitée.

Le spectre de la source a été étudié de 6 000 à 450 Å. De 6 000 à 900 Å, on observe dans nos conditions expérimentales un important fond continu auquel se superposent des raies d'émission et d'absorption en très petit nombre. Le nombre de ces raies croît du côté des courtes longueurs d'onde

et devient important dans la région 900-450 Å. Toutefois le fond continu existe jusqu'à la limite de nos mesures et ne peut être attribué à la diffusion (une lame cristalline absorbant les courtes longueurs d'onde fait disparaître totalement le spectre dans cette région). A titre d'exemple, la figure 2 représente un spectre de 6 000 à 1900 Å, obtenu avec cinq décharges d'un condensateur de 0,5 μF et enregistré avec un spectrographe à prisme de quartz; la figure 3 concerne une série de spectres de 2 000 à 450 Å, obtenus avec cinq décharges d'une batterie de quatre condensateurs de 0,5 μF et enregistrés avec un spectrographe à réseau concave en incidence normale.

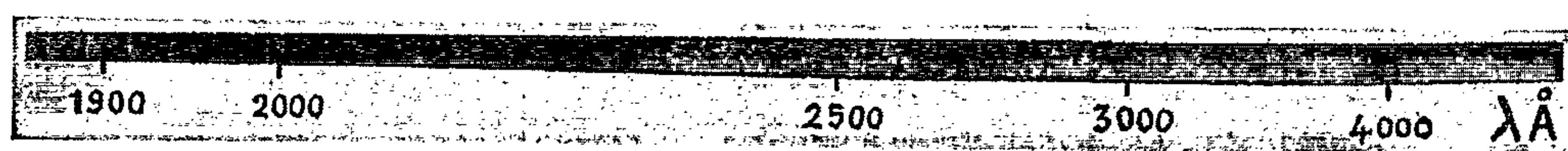


Fig. 2.

Dans le but de vérifier si la présence d'un gaz dans le capillaire joue un rôle important dans l'émission du continu nous avons enregistré quelques spectres en amorçant la décharge par un jet de gaz (air, argon, oxygène, hélium) : la présence du gaz ne semble pas favoriser l'émission du continu qui reste identique à celui émis par la source lorsqu'on amorce les décharges à l'aide de l'étincelle glissante.

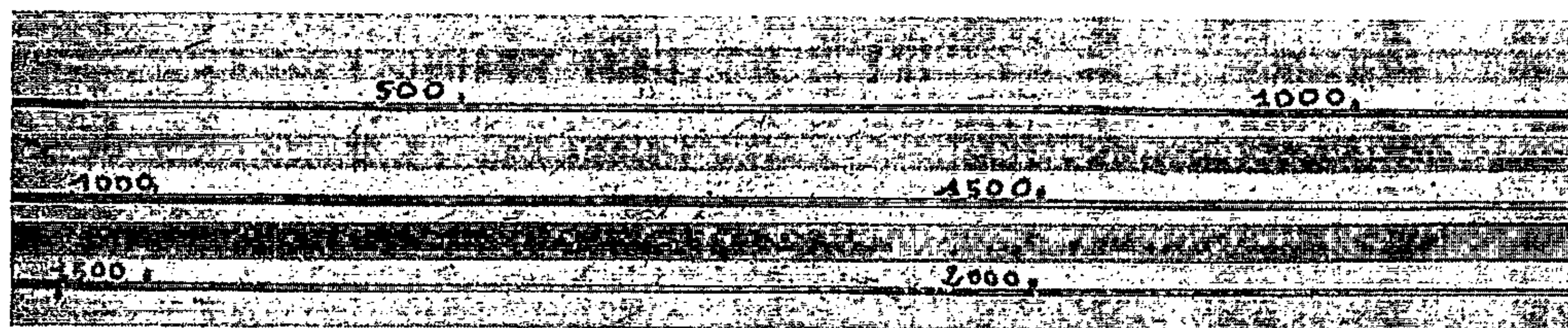


Fig. 3.

Avec la source représentée sur la figure 1, la quantité de matière vaporisée reste faible, et il est possible d'effectuer plusieurs centaines de décharges avec un disque de quartz placé à 5 cm de l'extrémité du capillaire, sans que ce disque subisse un salissement appréciable. Ceci constitue un gros avantage par rapport à d'autres types de sources et notamment les décharges entre électrodes métalliques. On peut noter aussi que la position de la décharge est parfaitement déterminée par celle du capillaire et qu'il n'existe pas de problème dû à l'usure des électrodes. Ces avantages, joints à l'extrême simplicité de la construction, permettent également d'envisager l'utilisation de la présente source pour produire un spectre de raies dans l'ultraviolet très lointain; avec un spectrographe à incidence rasante, par exemple, pour lequel la superposition des ordres d'interférences rend

parfois difficile l'utilisation des spectres continus, une source émettant des raies assez espacées et de longueurs d'onde connues peut rendre de grands services. Il suffit pour cela de modifier les conditions de la décharge (diminution de la tension de charge, par exemple) pour renforcer le spectre de raies par rapport au continu.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) T. LYMAN, *Astrophys. J.*, 60, 1924, p. 14.
(2) J. ROMAND, *Ann. Phys.*, 4, 1949, p. 529.
(3) W. R. S. GARTON, *Rev. Sc. Instr.*, 36, 1959, p. 11.
(4) W. R. HUNTER, *Proceedings of the Xth colloqium Spectroscopicum internationale*, Washington, 1962.
(5) F. J. COMES et H. G. SALZER, *Z. Naturforschung*, 18, 1963, p. 594.
(6) J. ROMAND et G. BALLOFFET, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 489.
(7) J. ROMAND, G. BALLOFFET et B. KIEFFER, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 791.

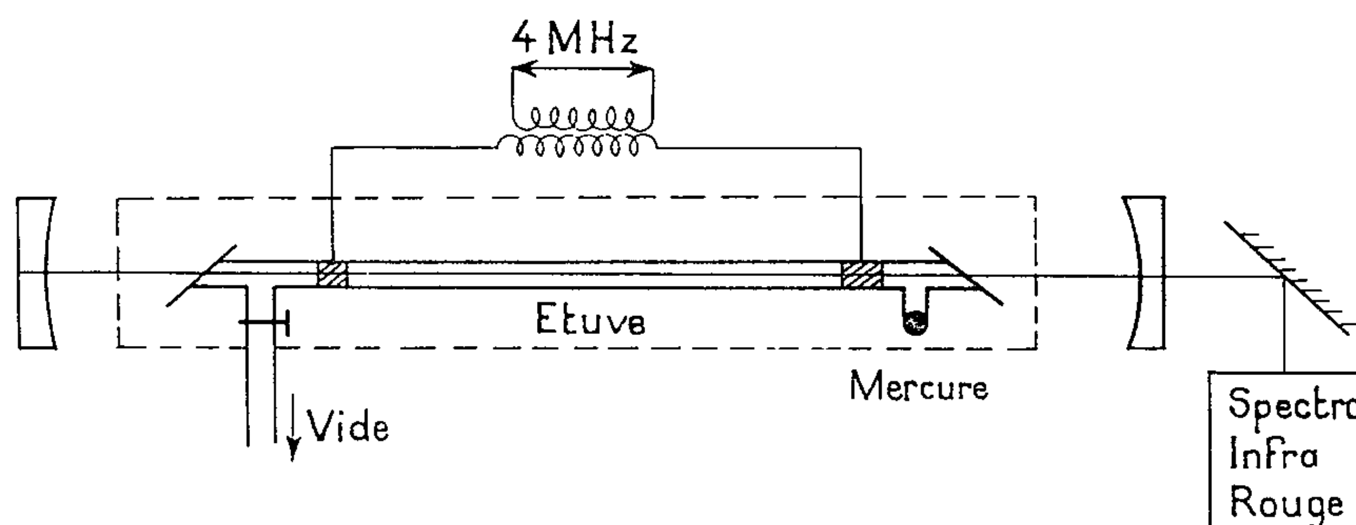
(*Laboratoire de Spectroscopie, Faculté des Sciences de Rennes.*)

OPTIQUE ATOMIQUE. — *Effet laser sur la vapeur de mercure dans un mélange* He-Hg. Note (*) de MM. **Marc Armand** et **Philippe Martinot-Lagarde**, présentée par M. Maurice Ponte.

1. *Introduction.* — Depuis la réalisation du premier laser à gaz, il y a deux ans, différents éléments ou mélanges ont été étudiés. Parmi ceux-ci figurent principalement des gaz rares, ainsi que quelques gaz diatomiques : O_2, N_2, CO; dans ces cas, le mécanisme de pompage utilisé était le pompage par décharge électrique. Une vapeur métallique, le césium, a également donné lieu à l'effet laser, mais en utilisant un pompage optique.

Dans le travail rapporté ici, nous avons obtenu l'effet laser sur deux raies du mercure à 1,53 et 1,81 μ, dans un mélange d'hélium et de mercure, avec un pompage par décharge électrique. Nous allons décrire rapidement le montage expérimental classique, puis tenter d'interpréter le résultat obtenu.

2. *Dispositif expérimental.* — Le tube laser est un tube en pyrex, fermé à ses deux extrémités par des fenêtres en quartz, à l'incidence brewstérienne. Ce tube est placé entre deux miroirs confocaux argentés; le support de l'argenture est en quartz.



La décharge est provoquée par une excitation H. F. à 4 MHz, d'une puissance de l'ordre d'une centaine de watts. Le tube est placé dans une étuve permettant de régler sa température à une valeur d'environ 50 à 60°, donnant une pression de mercure de l'ordre de 2.10^{-2} Torr. Le mercure est contenu dans un appendice placé sous le tube. Le tube est rempli, avant chauffage, d'hélium, à une pression variant entre 1 et 5 Torr.

Le rayonnement produit traverse les miroirs partiellement transparents à cette longueur d'onde, et est détecté par un spectrographe Perkin-Elmer.

3. *Résultats et interprétation.* — Le spectrographe utilisé permet une mesure de la longueur d'onde à 0,01 μ près. Les deux longueurs d'onde

mesurées sont 1,53 et 1,81 μ. Le gain optique de la première est assez élevé, une estimation grossière montre qu'il est supérieur à 20 %. Celui de la deuxième raie paraît plus faible.

A la précision des mesures près, ces deux raies peuvent être identifiées aux deux raies d'émission spontanée : 1,5295 μ transition $7^3S - 5d^9\,6s^2\,6p\,.\,^3P^0_2$ et 1,8130 μ transition $6^3D_3 - 5d^9\,6s^2\,6p\,.\,^3F^0_4$ (1).

On voit donc que les niveaux supérieurs de ces transitions sont des niveaux à configuration $5d^9 6s^2 6p$, différente des configurations $5d^{10} 6s$ nx des niveaux ordinaires du mercure. Les niveaux $5d^9 6s^2 6p$ n'ont d'ailleurs été identifiés que vers 1930 [(2), (3)].

Le mode de pompage, ou enrichissement du niveau supérieur, est supposé être dû à une excitation directe par impact électronique, comme dans le cas du mélange He-Xe (4). Le rôle de l'hélium serait d'augmenter la densité et la température électronique.

Nous poursuivons actuellement notre étude de la vapeur de mercure, d'une part en explorant une région plus éloignée de l'infrarouge, d'autre part en cherchant les conditions optimales d'obtention des raies laser trouvées, en particulier par des mélanges avec d'autres gaz rares.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) C. Moore, *Atomic Energy Levels* (National Bureau of Standards).

(2) Shenstone, *Phys. Rev.*, 38, p. 873.

(3) Beutler, *Z. Phys.*, 84, p. 289.

(4) Bennett, *Applied Optics*, décembre 1962, supplément on *Optical Masers*, p. 24.

(*Laboratoires de la C. S. F. à Corbeville, par Orsay, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur la production par pompage optique d'une orientation nucléaire de* ^{67}Zn, ^{111}Cd *et* ^{113}Cd. Note (*) de MM. **Jean-Claude Lehmann** et **Jean Brossel**, présentée par M. Jean Lecomte.

La méthode de pompage optique a permis d'obtenir des orientations nucléaires appréciables des isotopes ^{197}Hg, ^{199}Hg et ^{201}Hg ([1]). On a mesuré ainsi leurs moments magnétiques nucléaires et étudié leur relaxation lors des collisions sur les parois de la cellule ([2]). On s'est servi, dans ce but, de la raie 2 537 Å qui est très efficace pour effectuer le pompage, la durée de vie $\tau \sim 10^{-7}$ s du niveau 6^3P_1 étant assez courte pour assurer une grande probabilité d'absorption.

Nous décrivons ci-après des expériences analogues que nous avons faites avec ^{67}Zn, ^{111}Cd et ^{113}Cd; mais, avant de donner les résultats, il paraît souhaitable d'analyser le processus même de pompage, dans les cas précédents. En champ H_0 faible, on peut faire brutalement usage des valeurs des probabilités de transition optique entre un sous-niveau Zeeman $|\mu_I\rangle$ de l'état fondamental (*diamagnétique*) et un sous-niveau $|F, m_F\rangle$ du niveau hyperfin F (dû à l'interaction hyperfine $a\,\vec{I}.\vec{J}$) de l'état excité : la production d'une orientation nucléaire, dans l'état fondamental, apparaît alors très naturelle. En champ fort, au contraire, lorsque le découplage $\vec{I}.\vec{J}$ dans l'état excité est total et qu'on néglige totalement $a\,\vec{I}.\vec{J}$ devant les énergies magnétiques, la règle de sélection $\Delta m_I = 0$ à l'absorption et à l'émission fait qu'il ne se produit plus *aucune* orientation nucléaire.

Le cas du *champ faible* apparaît alors moins évident, puisqu'il n'est fait usage que de transitions *dipolaires électriques* n'affectant pas le spin nucléaire. Il est instructif de raisonner en représentation m_I, m_J. La figure 1 se rapporte au cas où $I = 1/2$ (^{199}Hg, ^{111}Cd, ^{113}Cd) avec $J = 1$ et au pompage en lumière σ^+ à partir du niveau $\mu_I = -1/2$ (on suppose $a > 0$). Dans l'hypothèse où la largeur δ de la raie excitatrice est grande par rapport à la structure hyperfine (« broad line » excitation), on peut considérer que la résonance optique comporte trois phases successives indépendantes.

1. Absorption d'un photon, processus de durée $1/\delta$. Pour un photon σ^+, $\Delta m_J = 1$ et $\Delta m_I = m_I - \mu_I = 0$.

2. Évolution propre de l'atome dans l'état excité pendant la durée de vie τ sous l'effet du couplage hyperfin $a\,\vec{I}.\vec{J}$. Ce terme mélange les états de même valeur de m_F. Il en est ainsi pour $|-1/2, +1\rangle$ et $|+1/2, 0\rangle$ (par contre, l'état $|+1/2, +1\rangle$ atteint par excitation σ^+ à partir de

$\mu_1 = + 1/2$ reste pur); au cours de cette phase, le spin nucléaire se montre donc affecté.

3. Émission spontanée, à partir des états précédents, avec les règles de sélection habituelles et, en particulier, $\Delta m_1 = m'_1 - \mu'_1 = 0$.

Il devient clair, par suite, que c'est au cours du seul processus 2 que se produit l'orientation nucléaire; elle se trouve liée, dans l'exemple précédent, à l'hybridation par $| + 1/2, 0 \rangle$ de la fonction d'onde de l'état excité et à l'apparition de lumière π en fluorescence. On voit que l'orientation nucléaire ne sera appréciable que si le processus 2 a le temps de se produire, c'est-à-dire si $a\tau \gg 1$ ou encore, *si la structure hyperfine est grande par rapport à la largeur naturelle des niveaux.*

Dans le langage du modèle vectoriel, il faut que I et J aient le temps de se coupler et de faire au moins un tour autour de F pendant le temps τ.

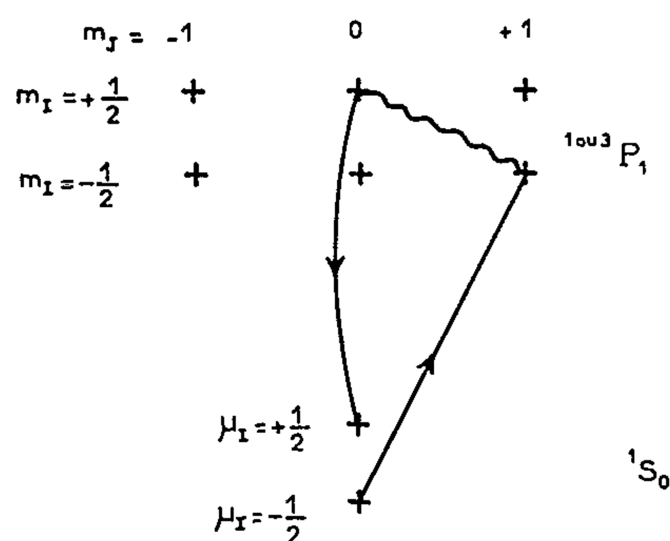


Fig. 1.

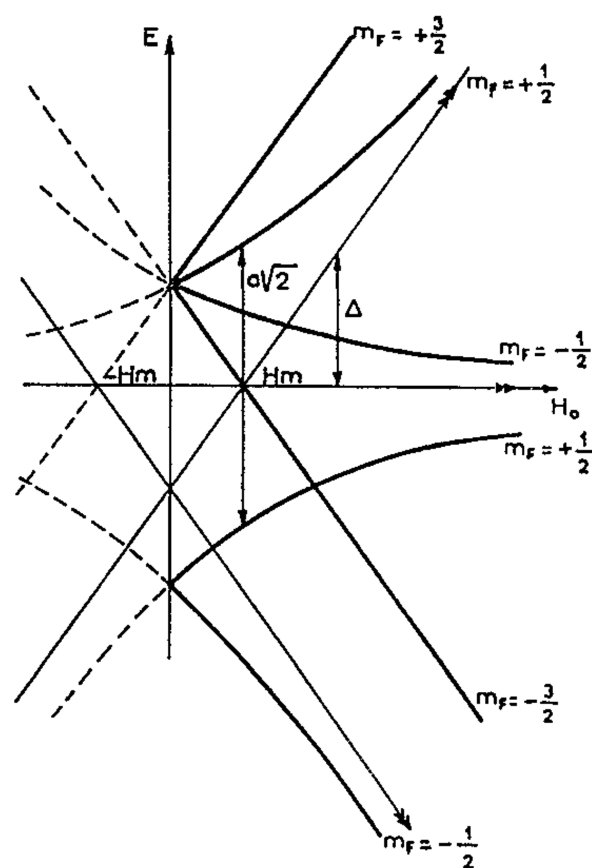


Fig. 2.

Dans l'exemple actuel, on trouve (3) que la probabilité d'émission d'un photon π après absorption d'un photon σ^+ vaut $p = a^2/(2a^2 + \Gamma^2 + \Delta^2)$. C'est aussi, directement, une mesure de l'*efficacité du pompage optique* qui dépend ainsi de façon cruciale des rapports Γ/a et Δ/a [$\Gamma = 1/\tau$ est la largeur naturelle des niveaux et Δ est la distance, à la valeur de H_0 considérée entre les asymptotes, des deux niveaux d'énergie $m_F = 1/2$ (*fig.* 2), Δ varie linéairement avec H_0].

a. On voit que p tend vers zéro, si $\Delta \gg a$: c'est-à-dire en champ fort. Ceci correspond à la remarque, faite au début de cette Note, sur l'impossibilité du pompage dans ce cas.

b. p tend vers zéro si $\Gamma \gg a$. C'est le cas que nous avons longuement analysé ci-dessus.

L'impossibilité, dans ces conditions d'obtenir une orientation nucléaire par pompage optique explique très probablement nos résultats

avec ^{67}Zn [(4), (5)]. Nous avons utilisé dans ce but les raies 3 076 et 2 138 Å aboutissant aux niveaux 4^3P_1 et 4^1P_1; la tentative s'est soldée dans les deux cas par *un échec*. Cela ne doit pas surprendre pour la raie 3 076 Å : la structure hyperfine de 4^3P_1 est bien suffisante, mais sa très longue durée de vie conduit à des probabilités de transition trop faibles, si bien qu'il reste difficile d'avoir des intensités pompantes convenables. Par contre, 2138 Å est très intense ($\tau \sim 10^{-9}$ s), mais la structure hyperfine de 4^1P_1 est *certainement très inférieure* à sa largeur naturelle [il s'agit d'un état de singlet, et dans le zinc, le couplage est assez bien $\vec{L}.\vec{S}$ (5)]. Le facteur p est donc très faible dans ce cas; ceci explique qu'aucune orientation nucléaire n'ait pu être observée, bien que nous ayons disposé d'intensités de pompage tout à fait comparables à celles qui s'étaient révélées suffisantes dans le cas de ^{201}Hg (si l'on suppose, ce qui est probable, que les relaxations de ^{201}Hg et ^{67}Zn ne sont pas très différentes).

Le cas des isotopes ^{111}Cd et ^{113}Cd présente, au regard du problème analysé ici, un grand intérêt : pour la raie 2 288 Å (vers 5^1P_1, $\tau \simeq 1{,}6 . 10^{-9}$ s), la structure hyperfine $|a| = 186$ Mc/s (6) apparaît de l'ordre de Γ, le facteur p n'est pas très petit, et nous avons facilement observé l'orientation nucléaire de ces deux isotopes. On peut alors étudier ses variations en fonction du champ, c'est-à-dire vérifier la relation $p(\Delta)$.

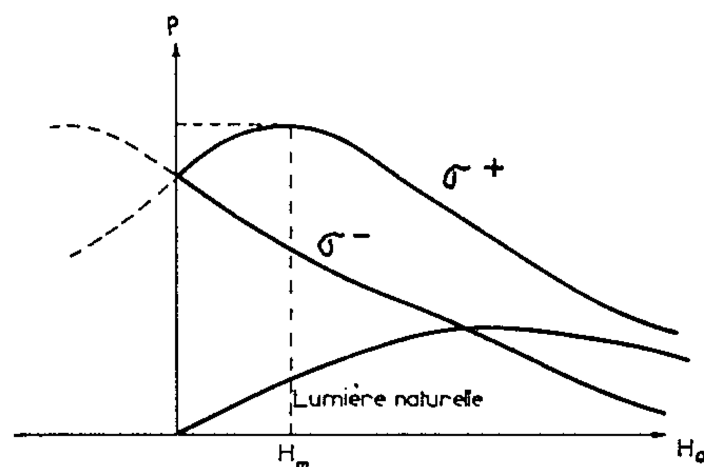


Fig. 3.

On voit que p est maximal lorsque $\Delta = 0$. Ceci se produit pour $H_0 = H_m$ (*fig.* 2) : le pompage en σ^- aura donc une efficacité maximale pour $H_0 = H_m$ (~ 70 gauss). Ce résultat se produirait à $-H_m$, au contraire, pour le pompage en σ^- (ce fait permet la détermination du signe de a). Les efficacités en σ^- et σ^- ne sont égales qu'en champ nul. Pour toute autre valeur, elles sont différentes. Il existe donc une possibilité d'obtenir une orientation nucléaire, dans l'état fondamental, dans le cas d'un spin $I = 1/2$, en illuminant la vapeur en *lumière naturelle* se propageant dans la direction du champ. La figure 3 montre comment p varie avec H_0 pour les diverses polarisations du faisceau pompant. Les résultats expérimentaux relatifs à ^{111}Cd se montrent qualitativement en excellent accord avec les courbes de la figure 3 (notons qu'il ne faut pas oublier que T_1 est susceptible de varier avec H_0).

Des taux d'orientation appréciables ont été obtenus, en particulier par pompage en lumière naturelle.

D'autres phénomènes, liés à la faible valeur de $\Gamma/a - 1$, et prévus par la théorie, sont en cours d'étude expérimentale. Ils se relient à la circulation de cohérence hertzienne, le long du cycle de pompage optique et à la nécessité de tenir compte d'éléments non diagonaux de la matrice densité faisant intervenir des *niveaux hyperfins différents* de l'état excité (cohérences hyperfines). Les calculs dérivent directement de ceux de Cohen-Tannoudji [7]; ils font apparaître des termes supplémentaires dans ses expressions des déplacements lumineux et des élargissements d'origine lumineuse de la transition de l'état fondamental ainsi que dans les valeurs des déphasages entre la modulation de la lumière de fluorescence (à la fréquence de résonance de l'état fondamental) et le champ de radiofréquence.

L'analyse précédente montre clairement l'origine des variations des probabilités de transition optique en fonction de Γ/a et Δ/a. Ces probabilités ne restent pas symétriques en σ^+ et σ^- en champs intermédiaires. Elle montre aussi que le taux de polarisation de la lumière de fluorescence d'un isotope impair est le même que celui d'un isotope pair si $\Gamma \gg a$. Signalons enfin que les phénomènes décrits ci-dessus présentent des relations étroites avec ceux d'« anti-crossing » [8].

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) W. T. Walter, *Quarterly Progress Report* n° 62, Research Laboratory of Electronics, M. I. T., July 15, 1961, p. 105-108; B. Cagnac, *Thèse*, Paris, 1960 (*Ann. Phys.*, 6, 1961, p. 467); J. Brossel, *Year Book of the Phys. Soc.* (London), 1960, p. 1.
(2) C. Cohen-Tannoudji, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 653.
(3) J. C. Lehmann, *J. Phys. Rad.*, 1964 (sous presse).
(4) M. Dumont, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1962.
(5) J. C. Lehmann, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1963.
(6) A. Lurio et R. Novick, *I. B. M. Research Paper*, R. W. 55, 1963.
(7) C. Cohen-Tannoudji, *Thèse*, Paris, 1962 (*Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 423 et 469).
(8) T. G. Eck, L. L. Foldy et H. Wieder, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 239.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Spectre de rotation de* SO_2 *en ondes millimétriques* (6 mm *et* 2,2 mm). Note (*) de Mlle **Agnès Bauer** et M. **Jean Bellet**, présentée par M. Gaston Dupouy.

De 45 à 52 GHz et de 130 à 144 GHz, on identifie 40 nouvelles transitions : 19 de $^{32}SO_2$, 12 de $^{32}SO_2^*$ (état excité de vibration v_2), 9 de $^{34}SO_2$. Pour $^{32}SO_2$, les différences entre les fréquences calculées et les fréquences mesurées nous permettent d'en déduire de nouvelles constantes de rotation.

Cette Note fait suite au travail réalisé aux longueurs d'onde 4 et 8 mm (1). Nous utilisons ici les harmoniques 2 de klystrons 4 mm et 1,25 cm pour alimenter un spectromètre vidéo classique. La précision des mesures est, pour le 2,2 mm, de l'ordre de 3.10^{-7} pour les raies intenses et de 7.10^{-7} pour les raies faibles ou mesurées dans des conditions difficiles (marquées d'un astérisque). Pour le 6 mm, elle est respectivement de 6.10^{-7} et 12.10^{-7} (tableau I).

Tableau I.

	Identification.	Fréquence (MHz) mesurées.	Fréquence (MHz) calculées.	Distorsion (MHz).	f calculée $-f$ mesurée.	Intensité relative calculée.
6 mm :						
^{32}S........	$42_{8,34} \rightarrow 41_{9,33}$	44 875,858	44 859,63	−1 143,73	−16,23	3 100
^{32}S........	$7_{1,7} \rightarrow 6_{2,4}$	44 052,824*	44 051,04	− 21,20	− 1,78	6 800
$^{32}S^*$.......	$16_{3,13} \rightarrow 15_{4,12}$	47 017,604	47 019,97	− 172,60	+ 2,37	1 400
^{34}S........	$20_{4,16} \rightarrow 21_{3,19}$	47 002,340	47 002,18	− 13,39	− 0,16	350
^{34}S........	$20_{3,17} \rightarrow 21_{2,20}$	47 293,108*	47 289,66	+ 196,58	− 3,45	350
$^{32}S^*$.......	$27_{5,23} \rightarrow 26_{6,20}$	47 269,306	47 271,1	− 525,0	+ 1,8	550
^{32}S........	$30_{6,24} \rightarrow 31_{5,27}$	47 660,990	47 672,88	− 210,06	+11,89	5 000
^{32}S........	$13_{3,11} \rightarrow 14_{2,12}$	47 913,344	47 917,85	− 57,79	+ 4,51	20 500
$^{32}S^*$.......	$7_{1,7} \rightarrow 6_{2,4}$	47 950,792	47 952,39	− 26,10	+ 1,60	550
^{32}S........	$20_{3,17} \rightarrow 21_{2,20}$	48 120,440	48 124,52	+ 164,49	+ 4,08	8 000
^{32}S........	$47_{9,39} \rightarrow 46_{10,36}$	48 958,176	48 937,66	−1 582,96	−20,52	800
^{32}S........	$35_{7,29} \rightarrow 36_{6,30}$	51 185,216*	51 197,12	− 524,81	+11,90	7 400
^{32}S........	$21_{4,18} \rightarrow 20_{5,15}$	51 736,590	51 732,62	− 315,79	− 3,97	8 700
^{32}S........	$11_{2,10} \rightarrow 10_{3,7}$	52 051,708	52 049,60	− 86,23	− 2,11	8 800
^{32}S........	$26_{5,21} \rightarrow 25_{6,20}$	52 188,484*	52 181,55	− 462,19	− 6,93	13 100
2,2 mm :						
^{34}S........	$14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$	129 803,36	129 803,36	− 11,49	+ 0,02	1 900
^{32}S........	$43_{9,35} \rightarrow 42_{10,32}$	130 679,93	130 645,90	−3 190,88	−34,03	1 300
^{32}S........	$30_{5,25} \rightarrow 31_{4,28}$	130 859,47	130 870,31	− 350,42	+10,84	4 900
^{32}S........	$12_{0,12} \rightarrow 12_{1,11}$	{ 131 014,(86)	–	–	–	–
		{ 131 014,76*	131 014,15	− 46,47	− 0,61	75 000
^{32}S........	$17_{4,14} \rightarrow 16_{5,11}$	131 274,88	131 274,18	− 585,17	− 0,70	10 400
$^{32}S^*$.......	$12_{1,11} \rightarrow 12_{2,10}$	131 530,51*	131 515,17	− 14,97	−15,34	3 600
^{34}S........	$12_{0,12} \rightarrow 12_{1,11}$	132 114,04	132 113,93	− 48,54	− 0,11	3 000
$^{32}S^*$.......	$10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$	132 594,39*	132 584,31	− 14,54	−10,08	3 400
^{32}S........	$14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$	{ 132 745,(27)	–	–	–	–
		{ 132 744,83	132 744,65	− 5,80	− 0,18	47 500

	Identification.	Fréquence (MHz) mesurées.	Fréquence (MHz) calculées.	Distorsion (MHz).	f calculée $-f$ mesurée.	Intensité relative calculée.
$^{32}S^{*}$	$12_{0,12} \rightarrow 12_{1,11}$	133 003,55	132 995,96	− 63,54	− 7,59	6 000
$^{32}S^{*}$	$12_{3,9} \rightarrow 11_{4,8}$	133 271,68	133 286,98	− 351,66	+15,30	900
^{34}S	$4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$	133 471,47	133 471,49	− 1,64	+ 0,02	1 200
^{32}S	$8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6}$	134 004,(88)	–	–	–	–
		134 004,80	134 005,13	− 11,23	+ 0,33	38 000
^{32}S	$48_{10,38} \rightarrow 47_{11,37}$	134 203,91	134 149,56	−4 088,83	−54,35	1 000
$^{32}S^{*}$	$28_{6,22} \rightarrow 27_{7,21}$	134 482,98*	134 499,39	−1 512,48	+16,41	900
^{34}S	$6_{1,5} \rightarrow 6_{2,4}$	134 826,12	134 826,45	− 21,26	+ 0,33	1 300
^{34}S	$11_{2,10} \rightarrow 12_{1,11}$	134 873,84	134 874,71	− 75,50	+ 0,87	1 000
^{32}S	$22_{5,17} \rightarrow 21_{6,16}$	134 943,20	134 941,03	− 941,08	− 2,17	13 000
$^{32}S^{*}$	$14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$	135 531,(91)	–	–	–	–
		135 531,58	135 510,72	− 32,50	−20,86	3 800
^{32}S	$4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$	135 695,(91)	–	–	–	–
		135 695,78	135 697,62	− 1,68	+ 1,84	30 000
^{32}S	$33_{6,28} \rightarrow 34_{5,29}$	135 962,93	135 981,46	−1 493,81	+18,53	9 500
$^{32}S^{*}$	$4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$	136 675,34	136 675,35	− 4,05	− 0,01	3 200
$^{32}S^{*}$	$8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6}$	137 234,31*	137 228,78	− 21,72	− 5,53	3 000
^{32}S	$6_{2,4} \rightarrow 5_{3,3}$	139 354,78	139 355,25	− 148,70	+ 0,46	4 600
^{32}S	$27_{6,22} \rightarrow 26_{7,19}$	139 474,25	139 469,42	−1 413,46	− 4,83	7 000
^{32}S	$6_{1,5} \rightarrow 6_{2,4}$	140 306,(13)	–	–	–	–
		140 305,97	140 306,68	− 22,82	+ 0,71	32 000
^{34}S	$4_{1,3} \rightarrow 4_{2,2}$	141 158,76	141 159,27	− 29,53	+ 0,51	900
^{34}S	$16_{1,15} \rightarrow 16_{2,14}$	141 653,16*	141 653,76	− 54,40	+ 0,60	1 900
$^{32}S^{*}$	$17_{4,14} \rightarrow 16_{5,11}$	142 044,09*	142 061,41	− 666,93	+17,32	800
^{32}S	$16_{1,15} \rightarrow 16_{2,14}$	143 057,(09)	–	–	–	–
		143 056,99	143 057,21	− 43,99	+ 0,22	48 000
^{32}S	$32_{7,25} \rightarrow 31_{8,24}$	143 357,61*	143 346,97	−1 993,78	−10,64	8 200

Quand il existe deux valeurs pour f mesurée, la première correspond au travail de Wertheimer [5]

Pour $^{32}SO_2$ on constate des différences importantes entre les fréquences calculées et les fréquences mesurées pour les transitions du type $\Delta J = \pm 1$. Ces écarts sont systématiquement positifs pour la branche R et négatifs pour la branche P; en outre, ils croissent avec J. Par contre, ils sont beaucoup plus faibles pour la branche Q. Nous les avons calculés pour toutes les transitions $\Delta J = 0$ actuellement connues en nous servant des résultats expérimentaux de Crable et Smith [2] et de Wertheimer [3]. Nous trouvons un écart moyen de 0,30 MHz, les erreurs de mesure et de calcul étant de l'ordre de 0,15 MHz. Ceci nous amène tout natuellement à conclure que la quantité A + C donnée par Kivelson [4] est trop élevée. Pour obtenir une meilleure concordance des résultats expérimentaux et des calculs théoriques, nous avons été amenés à diminuer A + C de 0,277 MHz. Nous conservons les quantités A — C et χ (paramètre d'asymétrie de Ray). A l'aide de ces trois équations, nous déterminons trois nouvelles constantes de rotation

$$A = 60\,778,652\ \text{MHz},$$
$$B = 10\,317,962\ \text{»}$$
$$C = 8\,799,822\ \text{»}$$

Ces constantes nous permettent de recalculer les nouvelles transitions de $^{32}SO_2$ données dans cette Note et la précédente (tableau II). Pour l'ensemble des transitions, l'écart moyen est de 1,1 MHz pour $J < 20$ et de 4,6 MHz pour $J > 20$. Les erreurs de calcul étant respectivement de 0,2 et 1 MHz.

TABLEAU II.

	f calculée (MHz).	f calculée — f mesurée (MHz).		f calculée (MHz).	f calculée — f mesurée (MHz).
9 mm :					
$17_{3,15} \rightarrow 16_{4,12}$....	31 923,64	1,43	$32_{6,26} \rightarrow 31_{7,25}$....	36 063,45	— 1,78
$27_{5,23} \rightarrow 26_{6,20}$....	34 099.06	1,34	$29_{6,24} \rightarrow 30_{5,25}$....	36 341,12	3,07
6 mm :					
$42_{8,34} \rightarrow 41_{9,33}$....	44 871,26	— 4,60	$47_{9,39} \rightarrow 46_{10,36}$...	48 950,68	— 7,50
$7_{1,7} \rightarrow 6_{2,4}$.....	44 052,98	0,16	$35_{7,29} \rightarrow 36_{6,30}$....	51 187,15	1,93
$30_{6,24} \rightarrow 31_{5,27}$....	47 664,29	3,30	$21_{4,18} \rightarrow 20_{5,15}$....	51 738,44	1,85
$13_{3,11} \rightarrow 14_{2,12}$....	47 913,97	0,63	$11_{2,10} \rightarrow 10_{3,7}$.....	52 052,65	0,94
$20_{3,17} \rightarrow 21_{2,20}$....	48 118,70	— 1,74	$26_{5,21} \rightarrow 25_{6,20}$....	52 188,75	0,27
5 mm :					
$36_{7,29} \rightarrow 35_{8,28}$....	61 486,21	— 3,67	$26_{5,21} \rightarrow 27_{4,24}$....	64 278,58	1,48
$19_{4,16} \rightarrow 20_{3,17}$....	61 639,01	3,05			
4,3 mm :					
$41_{8,34} \rightarrow 40_{9,31}$....	65 708,92	— 5,17	$46_{9,37} \rightarrow 45_{10,36}$...	69 469,06	—11,36
$22_{4,18} \rightarrow 23_{3,21}$....	66 724,65	— 0,22	$4_{1,3} \rightarrow 3_{2,2}$.....	69 654,247	0,761
$41_{8,34} \rightarrow 42_{7,35}$....	66 757,98	— 3,19	$5_{1,5} \rightarrow 4_{2,2}$.....	70 134,771	0,330
$36_{7,29} \rightarrow 37_{6,32}$....	67 013,41	2.12	$31_{2,30} \rightarrow 30_{3,27}$....	72 456,41	19,15
$20_{4,16} \rightarrow 19_{5,15}$....	67 850,35	1,74	$25_{5,21} \rightarrow 26_{4,22}$....	72 673,37	5,40
$15_{3,13} \rightarrow 14_{4,10}$....	69 466,11	2.04	$34_{4,30} \rightarrow 35_{3,33}$....	73 404.34	—26,05
2,2 mm :					
$43_{9,35} \rightarrow 42_{10,32}$...	130 657,81	—22,12	$4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$.....	135 696,23	0,45
$30_{5,25} \rightarrow 31_{4,28}$....	130 861,72	2,25	$33_{6,28} \rightarrow 34_{5,29}$....	135 972,04	9,11
$12_{0,12} \rightarrow 12_{1,11}$....	131 014,15	— 0,61	$6_{2,4} \rightarrow 5_{3,3}$.....	139 356,91	2,12
$17_{4,14} \rightarrow 16_{5,11}$....	131 278,89	4.01	$27_{6,22} \rightarrow 26_{7,19}$....	139 476,90	2,65
$14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$....	132 744,65	— 0,18	$6_{1,5} \rightarrow 6_{2,4}$.....	140 306,68	0,71
$8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6}$.....	134 005,13	0,33	$16_{1,1} \rightarrow 16_{2,14}$....	143 057,21	0,22
$48_{10,38} \rightarrow 47_{11,37}$...	134 162,86	—41,05	$32_{7,25} \rightarrow 31_{8,24}$....	143 355,83	— 1,78
$22_{5,17} \rightarrow 21_{6,16}$....	134 947,12	3.92			

L'étude systématique de la branche Q nous a permis de constater que, pour la transition $10_{0,10} \rightarrow 10_{1,9}$ mesurée par Wertheimer ([3]) à 104 029,(43) MHz, l'écart avec la fréquence calculée était de 200 MHz. Nous avons exploré cette zone à l'aide de l'harmonique 3 du klystron 8 mm. Aux alentours de 104 GHz nous avons observé trois raies intenses, alors

que Wertheimer n'en signale que deux. Nous proposons donc l'identification suivante :

Transition.	*f* mesurée (MHz).	*f* calculée (MHz).
$2_{0,2} \to 3_{1,3}$	104 029, (43)	104 029,593
$15_{3,13} \to 16_{2,14}$	104 033, (53)	104 035,47
$10_{0,10} \to 10_{1,9}$	104 240 (ondemètre seulement)	104 238,75

Nous avons, en outre, identifié la raie observée par Wertheimer à 107 843,75 MHz; il s'agit de la transition $13_{3,11} \to 12_{4,8}$ calculée à 107 846,22 MHz.

En ce qui concerne le premier état excité de vibration $^{32}SO_2^*$ nous avions dans notre précédent travail trouvé des résultats qui semblaient confirmer les valeurs des constantes de rotation et de vibration proposées par Van Riet ([5]). Les 12 nouvelles transitions mesurées conduisent à des écarts parfois supérieurs à 10 MHz entre le calcul et la mesure. Comme ces différences sont de l'ordre des distorsions centrifuges, il faut certainement incriminer la fréquence du rotateur rigide, donc les constantes de rotation A, B, C. Par contre, pour les 10 transitions de $^{34}SO_2$ observées nous constatons une excellente coïncidence entre l'expérience et le calcul. Ceci est conforme aux conclusions de M. de Hemptinne, F. Greindl et R. Van Riet ([6]).

(*) Séance du 13 janvier 1964.

([1]) A. Bauer, J. Bellet, P. Pouzet et A. Rémy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3148.
([2]) G. F. Crable et W. V. Smith, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 502.
([3]) R. Wertheimer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1452.
([4]) D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 904.
([5]) R. Van Riet, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 48, 1962, p. 731.
([6]) M. de Hemptinne, F. Greindl et R. Van Riet, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 48, 1962, p. 397.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences de Lille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Blanchiment optique et blanchiment thermique des centres de couleur créés par irradiation X dans la silice dopée.* Note (*) de M. **Sabatino Cohen** et Mme **Monique Priqueler** présentée par M. Maurice Ponte.

On a essayé par chauffage et par irradiation ultraviolette, visible ou infrarouge d'agir d'une façon sélective sur les bandes d'absorption et sur les pics de thermoluminescence qui sont obtenus après irradiation X de la silice vitreuse dopée à l'aluminium. Il est possible de rendre compte des résultats moyennant l'hypothèse d'un mécanisme à courte distance. On mentionne aussi les expériences entreprises afin de compléter le schéma présenté.

Il a été montré dans une Note précédente [1] que des traitements thermiques accentuent les effets des rayons X sur la silice dopée avec de l'aluminium. L'action des rayons X se traduit par l'apparition de trois larges bandes d'absorption dans les domaines des 2 200, 3 000 et 5 000 Å et par celle d'une thermoluminescence. On rappelle que la courbe d'émission lumineuse en fonction de la température présente, en général, deux maximums plus ou moins marqués (*fig.* 1).

Il était intéressant d'essayer de mettre en évidence une relation entre les pics de thermoluminescence et les différentes bandes d'absorption, et de tenter d'identifier les centres responsables de ces phénomènes. Dans ce but, nous avons construit trois courbes successives de thermoluminescence, en arrêtant le chauffage à des températures chaque fois plus élevées (180, 230 et 350°C). La température de 180°C correspond au blanchiment du premier pic, la seconde (230°C) a été choisie pour s'assurer du parfait blanchiment de ce pic ; 350°C correspond au blanchiment complet du deuxième pic. Chaque courbe de thermoluminescence était suivie de la détermination du spectre d'absorption de l'échantillon (*fig.* 2, courbes 2, 3 et 4). Nous constatons l'effet marqué de ces blanchiments thermiques

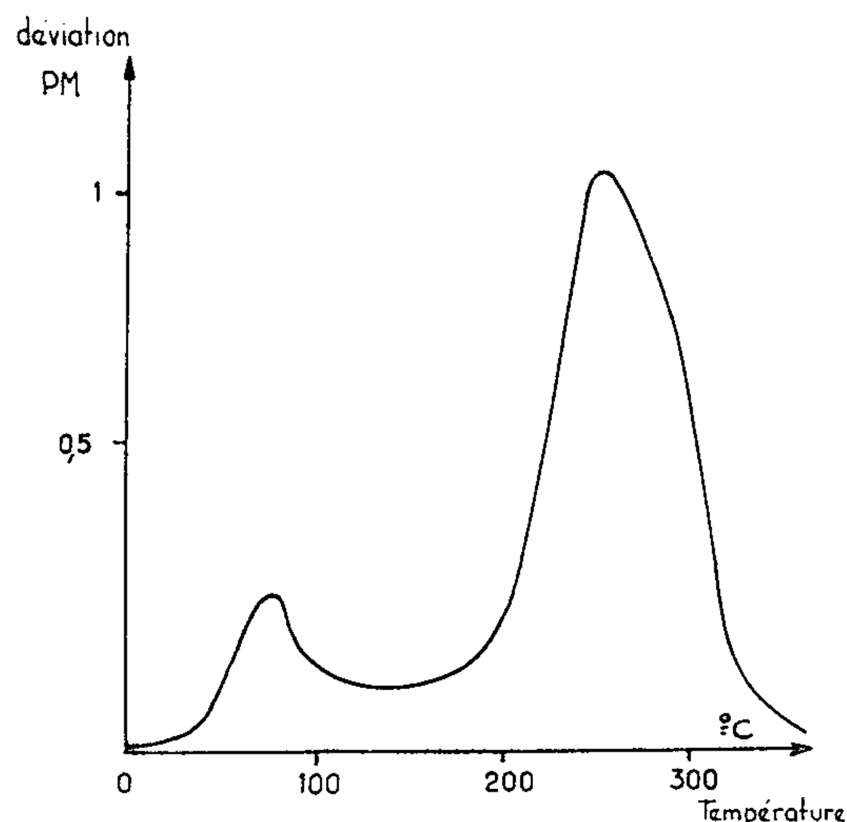


Fig. 1.

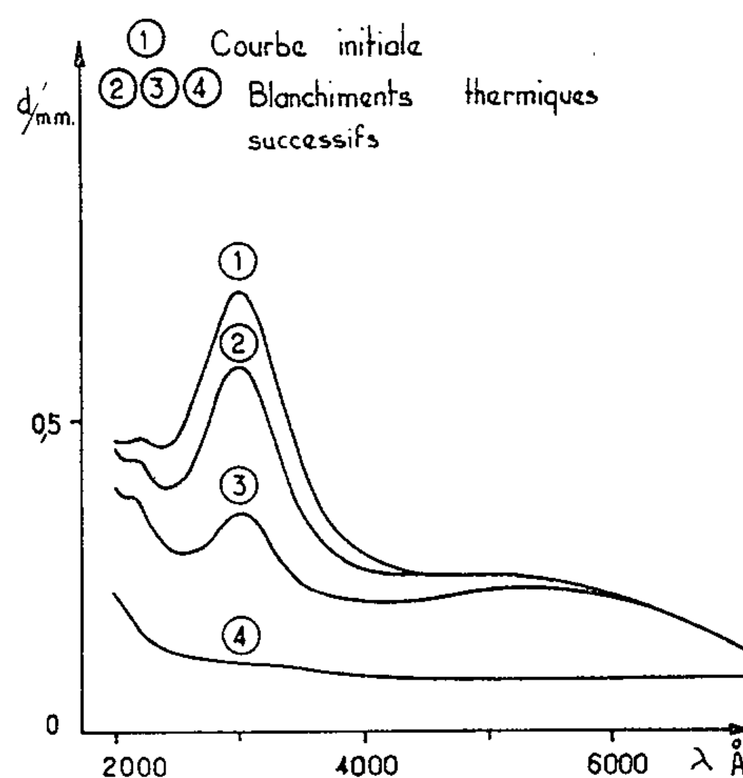


Fig. 2.

successifs sur la bande d'absorption à 3 000 Å, ainsi que la disparition simultanée des bandes d'absorption à 2 200 et 5 000 Å, après blanchiment du second pic.

D'autre part, nous avons essayé de voir dans quelle mesure on peut obtenir un blanchiment optique en éclairant les échantillons avec une lumière de longueur d'onde convenable après irradiation X. Les échantillons ont été éclairés, soit dans les bandes d'absorption résultant de l'irradiation, soit dans l'infrarouge. Seule, l'excitation à 3 000 Å est efficace. Si l'absence d'effet à 2 200 Å peut être due à un manque d'énergie, ce n'est pas le cas à 5 000 Å et dans l'infrarouge où l'énergie dont nous disposons est importante. Les courbes de la figure 3 montrent clairement que l'irradiation à 3 000 Å

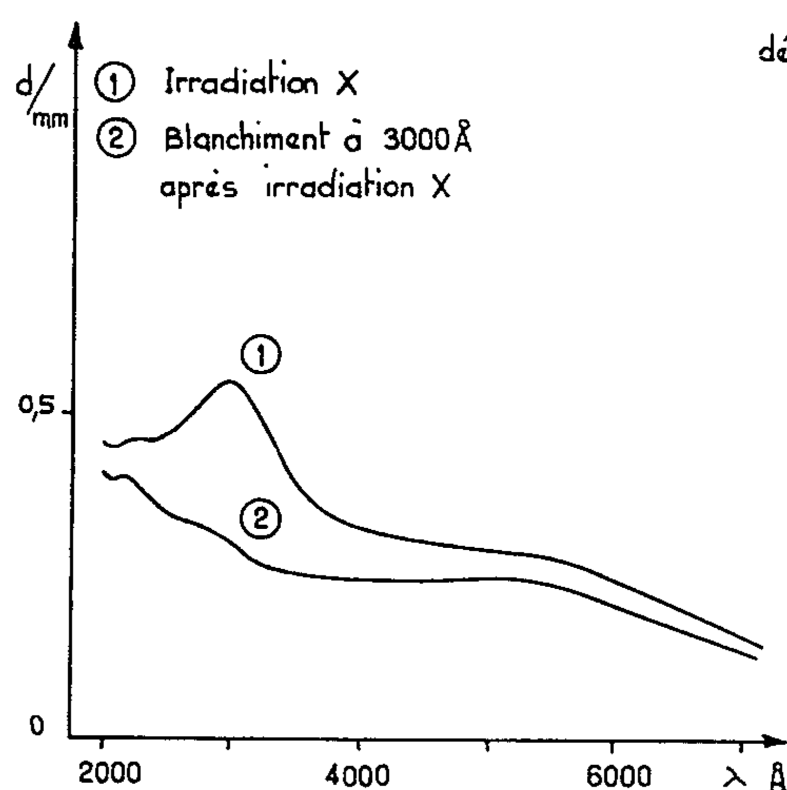


Fig. 3.

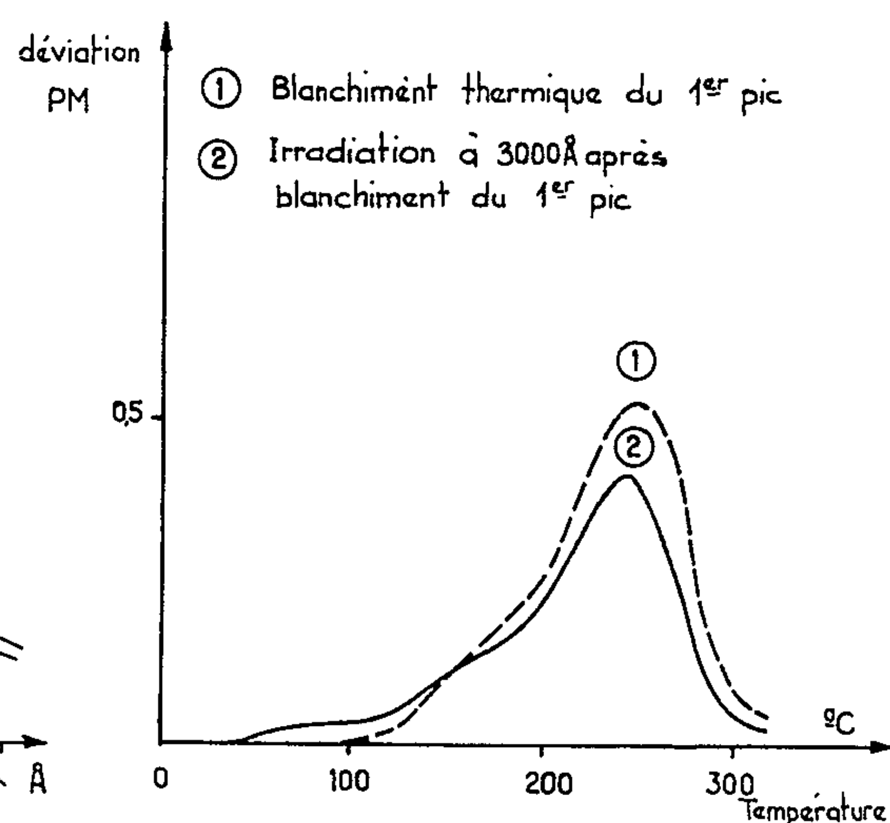


Fig. 4.

fait disparaître la bande d'absorption à cette longueur d'onde. En outre, le premier pic de thermoluminescence diminue fortement. Le comportement du centre responsable de l'absorption à 3 000 Å permet de l'assimiler à un centre F, par analogie avec les halogénures alcalins.

Nous avons étudié ensuite les effets conjugués d'un blanchiment thermique du premier pic de thermoluminescence suivi d'une irradiation à 3 000 Å. Nous avons obtenu dans ce cas, une augmentation de la thermoluminescence dans le domaine précédemment blanchi (*fig.* 4), alors qu'une irradiation à cette longueur d'onde sans irradiation X préalable ne donne pas de thermoluminescence, dans les mêmes conditions de sensibilité.

Nous considérerons que le processus de recombinaison qui donne lieu à l'émission de thermoluminescence est localisé dans un domaine qui englobe le centre luminogène et l'électron piégé. Ceci est tout à fait vraisemblable étant donnée la structure du solide vitreux. Par conséquent, la présence simultanée dans ce domaine d'au moins un centre vide et un électron piégé est nécessaire pour obtenir l'émission de thermoluminescence. Or, l'irradiation X peut créer dans le même domaine, soit l'un et l'autre,

soit l'un sans l'autre, soit n'avoir aucun effet. On comprend de cette façon comment on peut par irradiation dans la bande à 3 000 Å (centre F) provoquer un transfert électronique vers un piège peu profond et obtenir à nouveau une émission de thermoluminescence pour les températures moins élevées. Le vidage de ces centres F est prouvé par la diminution et même la disparition de la bande d'absorption à 3 000 Å sous l'action d'une lumière de cette longueur d'onde (*fig.* 3).

Un point demeure obscur et délicat : Pourquoi obtient-on une diminution de la thermoluminescence dans le domaine du premier pic par irradiation à 3 000 Å, alors qu'elle augmente lorsque l'irradiation suit le blanchiment thermique de ce premier pic ? Nous pouvons considérer que, dans le cas du blanchiment thermique partiel, tous les pièges peu profonds sont vidés mais que des trous demeurent; la preuve en est apportée par la présence du deuxième pic de thermoluminescence. Les électrons issus des centres F, sous l'action de la lumière à 3 000 Å peuvent, soit remplir des pièges peu profonds, soit remplir des trous ; si les pièges peu profonds sont déjà remplis, ces électrons auront beaucoup plus de chances de provoquer le bouchage des trous. En fait, les concentrations relatives en centres F, en centres luminogènes (ou trous de recombinaison radiative) et en pièges sont à prendre en considération. Cette question sera reprise en détail par ailleurs. Il convient d'accorder à ces remarques la valeur d'un schéma, dont le principal intérêt est de suggérer les expériences ultérieures les plus aptes à éclairer le mécanisme physique. Ainsi, nous avons été amenés à déterminer la répartition spectrale du rayonnement de thermoluminescence et à mesurer la conductivité des échantillons pendant le blanchiment thermique. Avant d'en faire état, nous désirerions compléter ces données par la mesure d'une éventuelle photoconductivité ou d'une luminescence au cours du blanchiment optique. Un monochromateur plus lumineux nous permettra prochainement, en disposant de plus d'énergie à 2 200 Å, de voir si une action est possible dans la bande correspondante.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) S. Cohen et M. Priqueler, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1469.

(*Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, 52, boulevard de la Villette, Paris.*)

CRISTALLOGENÈSE. — *Théorie des Morphodromes; application aux formes de croissance de* NaCl *en solution aqueuse en présence d'impuretés.* Note (*) de MM. **Michel Bienfait**, **Roland Boistelle** et **Raymond Kern**, transmise par M. Louis Royer.

La forme de croissance des cristaux dépend à la fois de la sursaturation du milieu et des teneurs en molécules étrangères. On construit une théorie décrivant convenablement ces phénomènes pour NaCl en considérant à la fois l'adsorption du solvant et des molécules étrangères.

1. Problème. — Il est un fait maintenant bien établi que les formes de croissance d'une espèce dépendent nécessairement à la fois du degré de dépassement β du milieu ambiant et des teneurs x_j des j impuretés présentes. Dans une représentation à $(j+1)$ pôles (pôle $\beta + j$ pôles x_j), il est imparti à chaque combinaison de formes de croissance un domaine d'existence. Des exemples de ces diagrammes, appelés Morphodromes ont été donnés pour NaCl et KCl [1]. La généralité des phénomènes ne faisant plus de doute, il est souhaitable d'en donner une théorie.

D'abord nous avons reconnu que les phénomènes en question ne pouvaient s'interpréter en tant que manifestations de « formes d'équilibre », car celles-ci, tout en dépendant des teneurs x_j en impuretés, restent pratiquement insensibles au facteur β. Le traitement théorique doit donc s'opérer au niveau de la théorie des « formes de croissance »; en premier lieu, nous avons testé celle faisant intervenir la germination bidimensionnelle, car dans le cas de NaCl en solution aqueuse, c'est ce mécanisme qui est prépondérant.

2. Relations de base. — La vitesse normale de croissance d'une face i est du type Volmer :

$$V_i = K_i \exp\left[-\frac{A_i}{kT}\right], \quad \text{avec} \quad A_i = \left[\frac{\sum {}_i\rho_l\, {}_iX_l}{4kT \ln\beta}\right]^2 \qquad (1)$$

une énergie d'activation de germination bidimensionnelle, ${}_i\rho_l$ et ${}_iX_l$ étant les énergies libres spécifiques et les facteurs géométriques caractérisant les l lisières du germe sur la face i. On a

$$K_i = \nu\, d_i y_i (\beta - 1), \qquad (2)$$

avec y_i le libre parcours moyen lorsqu'il y a autodiffusion superficielle sur les plans d'équidistance d_i, ν la fréquence de transfert des particules dans les sites de croissance [3]. On prévoit trois possibilités d'action de l'impureté :

a. Diminution de ν par l'intervention d'une énergie d'activation de désorption des sites de croissance (qui est la même pour toutes les faces i);

b. Diminution des libres parcours moyens y_i du fait des chocs dans la couche d'adsorption des particules étrangères et de celles propres au cristal;

c. Selon Stranski ([2]), on sait que l'adsorption est particulièrement active sur les différents sites α de la lisière l sur la face i. L'énergie d'activation de germination (1) est abaissée, car ${}_i\varphi_l$ est amoindri de

(3) $$\Delta_i\varphi_l = -\frac{\sum \omega^\alpha}{2};$$

ω^α est l'énergie de désorption d'un site α et peut se calculer en suivant ([2]) et en généralisant à j espèces adsorbées par

$$\omega^\alpha = 2 S^\alpha k T \sum_j \ln\left(1 + \frac{x_j}{\Lambda_j^\alpha}\right), \qquad \text{avec} \quad \Lambda_j^\alpha \prec \exp\left[-\frac{\Delta H_j^\alpha}{kT}\right].$$

où ΔH^α sont les enthalpies d'adsorption de l'espèce adsorbée l dans le site de surface S^α.

3. Existence des Morphodromes. — Selon (1), (2) et (3), la vitesse de croissance d'une face i est à la fois fonction de β et des x_j, $V = f(\beta, x_j)$. Lorsque les inégalités suivantes sont respectivement vérifiées,

(4) $$V_{i'} \leqq b V_i; \qquad V_i \geqq c V_{i'}; \qquad \frac{V_i}{c} \leqq V_{i'} \leqq b V_i,$$

la forme i' apparaît ou disparaît sur i, ou bien il y a combinaison des formes i et i'.

Dans l'hyperespace V, β, x_j ($x_j + 2$ dimensions) on recherche les intersections des surfaces données en (4); leur projection sur l'hyperplan β, x_j détermine des domaines auxquels sont impartis les formes i, i', et les combinaisons de formes $i + i'$.

4. Les Morphodromes de NaCl. — Les calculs de ${}_i\varphi_l$ se font en considérant des couches d'une épaisseur $a_0 (h^2 + k + l^2)^{-1/2}$ sur les faces $i = (hkl)$ et en supposant le cristal constitué d'octopoles (NaCl)$_4$ de forme cubique. On profite ainsi du fait que les énergies sont, en très bonne approximation des combinaisons linéaires de φ_0, l'énergie propre de l'octopole, de φ_1, φ_2, φ_3 les énergies d'interaction aux distances a_0, $a_0\sqrt{2}$, $a_0\sqrt{3}$, avec

$$\varphi_1 : \varphi_2 : \varphi_3 = 22 : \tfrac{7}{4} : 1.$$

Trois sites d'adsorption suffisent pour expliquer les phénomènes observés; ce sont $\alpha = 1, 2, 3$ respectivement faces (100), gradin et site du pas répétable.

En posant que A'_i est égal à $A_i\, 4kT \ln\beta$, on a selon (1),

(5) $$\begin{cases} A'_{100} = 4[\varphi_1 + 2\varphi_2 - 2\omega^2 + 2\omega^1]^2; \\ A'_{110} = 4[\varphi_2 + \omega^2 - 2\omega'][\varphi_1 - 2\omega^3 + 2\omega^2]; \\ A'_{120} = 4\left[\varphi_2 + \varphi_3 + \dfrac{\omega^2}{2} - \omega'\right][\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \omega^3 + \omega^1]; \\ A'_{111} = \dfrac{9}{2}[2\varphi_2 + \omega^3 - 2\omega']^2, \end{cases}$$

relations valables si chaque parenthèse est positive.

Le calcul des K selon (2) montre que $K_{111} < K_{110} < K_{120} < K_{100}$, quelle que soit la valeur de l'autodiffusion superficielle.

Milieu pur : $\omega^\alpha = 0$. — (5) indiquent que seule (100) présente une énergie d'activation; la forme de croissance est le cube.

Solvant eau. — On tient compte de la présence volumique de la solution en identifiant $\varphi_{1/2}$ à la chaleur de dissolution de NaCl (1200 cal. mole^{-1}), d'où $\varphi_1 \sim 350$, $\varphi_2 \sim -60$ et $\varphi_3 \sim 17$ cal. Le calcul numérique montre que les chaleurs d'adsorption se rapportent comme

$$(6) \qquad \Delta H_0^3 : \Delta H_0^2 : \Delta H_0' = 12 : 5 : 2 \qquad \text{et} \qquad \omega_0^3 \gg \omega_0^2, \omega_0^1 \quad \text{si } \Delta H_0^1 > kT.$$

A condition que $120 < \omega_0^3 < 300$, on obtient la figure 1. La forme {111} est susceptible d'apparaître par germination bidimensionnelle. La figure 1 montre que seul {100} apparaît à faible β et {111} à fort β, qu'il existe une zone de transition {100} + {111} et que {110} et {120} ne peuvent apparaître (pointillés). Ces résultats sont conformes aux faits.

Impuretés. — En plus du solvant eau, ajoutons une espèce supplémentaire en faible teneur x à côté de l'eau en excès $x_0 \sim 1$; (4) prend la forme linéaire :

$$(7) \qquad \omega^\alpha = \omega_0^\alpha + a^\alpha x, \quad \text{avec} \quad a^\alpha \prec \exp\left(\frac{\Delta H^\alpha}{kT}\right).$$

En fixant ω_0^α comme en (5) et en reportant en fonction de x les intersections de la figure 1 :

— Si $a^1 \sim 0$ et $a^2 < a^3$, on obtient la figure 2, et avec $a^2 > a^3$, la figure 3;

— Si a^1 augmente, toutes les lignes des figures 2 et 3 sont décalées vers les fortes valeurs en x et leurs pentes diminuées.

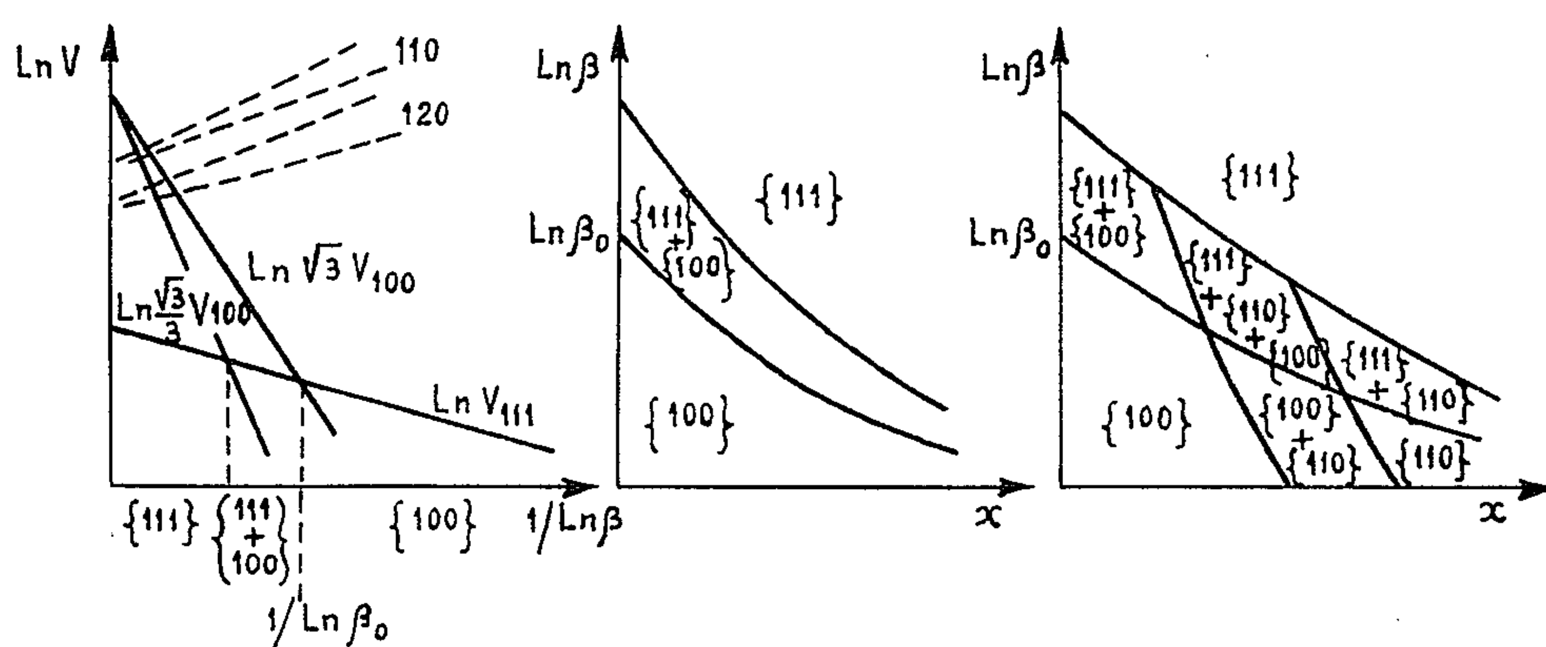


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Le Morphodrome (*fig.* 2) se retrouve expérimentalement pour H_2O et Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, urée ([1]) et celui de la figure 3 pour H_2O et Hg^{2+}, glycocolle. On montre que pour ces impuretés on a effectivement $a^3 > a^2$ et $a^2 > a^3$ respectivement lorsqu'on considère les relations cristallochimiques entre faces cristallines en question et structure de l'impureté. Par contre, l'apparition des formes {120} trouvées expérimen-

talement si l'impureté est constituée d'ions ferricyanure n'a pu être interprétée à l'aide des trois sites d'adsorption choisis plus haut. Un affinement de la théorie s'avère nécessaire et nous pensons l'effectuer en considérant des corrélations latérales entre molécules adsorbées.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) R. KERN et coll., *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 942; 256, 1963, p. 2189.

(2) I. N. STRANSKI, *Bull. Soc. franç. Min.*, 79, 1956, p. 359.

(3) Les expressions (1) et (2) décrivent la croissance cristalline d'une face aux valeurs de β élevées; elles constituent la partie exponentielle de la courbe de vitesse d'avancement d'une face (*voir*, par exemple, HIRTH, POUND, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 619), partie précédée aux β plus petits de la loi linéaire et aux très faibles β d'une partie parabolique (mécanisme de Frank).

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la corrélation β-γ polarisé circulairement dans la transition* $2^- \rightarrow 2^+$ *du* ^{42}K. Note (*) de MM. **Paul de Saintignon**, **Marc Chabre** et **Pierre Depommier**, transmise par M. Louis Néel.

Mesure du degré de polarisation circulaire P ($\theta_{\beta\gamma}$) du rayonnement γ de 1,52 MeV suivant la transition β une fois interdite non unique ($2^- \rightarrow 2^+$) du ^{42}K, pour différentes valeurs de l'angle $\theta_{\beta\gamma}$.

1. Nous avons étudié la corrélation β-γ polarisé circulairement dans la désintégration $2^- \xrightarrow{\beta} 2^+ \xrightarrow{\gamma} 0^+$ du ^{42}K. Six éléments de matrice interviennent dans la transition β et le taux de polarisation du γ s'exprime par [(1), (2)] :

$$P(\theta_{\beta\gamma}) = \frac{A_1(W)\,P_1(\cos\theta_{\beta\gamma}) + A_3(W)\,P_3(\cos\theta_{\beta\gamma})}{A_0(W) + A_2(W)\,P_2(\cos\theta_{\beta\gamma})},$$

A_0, A_1, A_2, A_3 sont fonctions de l'énergie et des six éléments de matrice. La mesure de P ($\theta_{\beta\gamma}$) pour différentes valeurs de $\theta_{\beta\gamma}$ donne des relations entre les éléments de matrice, ce qui peut permettre, en tenant compte d'autres résultats, de les calculer.

2. Nous utilisons la méthode de diffusion en avant (3) et l'appareillage déjà employé pour l'étude de ^{41}A et ^{46}Sc [(4), (5)]. Pour faire varier l'angle $\theta_{\beta\gamma}$, nous utilisons un écran supplémentaire mobile (n° 2 sur la figure), qui ne laisse ouvert qu'un secteur de 60° pour les γ, et la sonde β est mise à 35° de l'axe du polarimètre. Pour l'angle fixe obtenu en enlevant l'écran n° 2 et en plaçant la sonde β dans l'axe du polarimètre, on a une transmission six fois plus grande. Les distributions d'angle $\theta_{\beta\gamma}$ correspondant à chaque position du secteur, ont été calculées par la méthode de Monte-Carlo. L'efficacité du polarimètre a été déterminée à l'aide de la transition Gamow-Teller pure du ^{60}Co. La correction d'efficacité due à la différence d'énergie entre les γ du ^{60}Co et celui du ^{42}K est de 3 %.

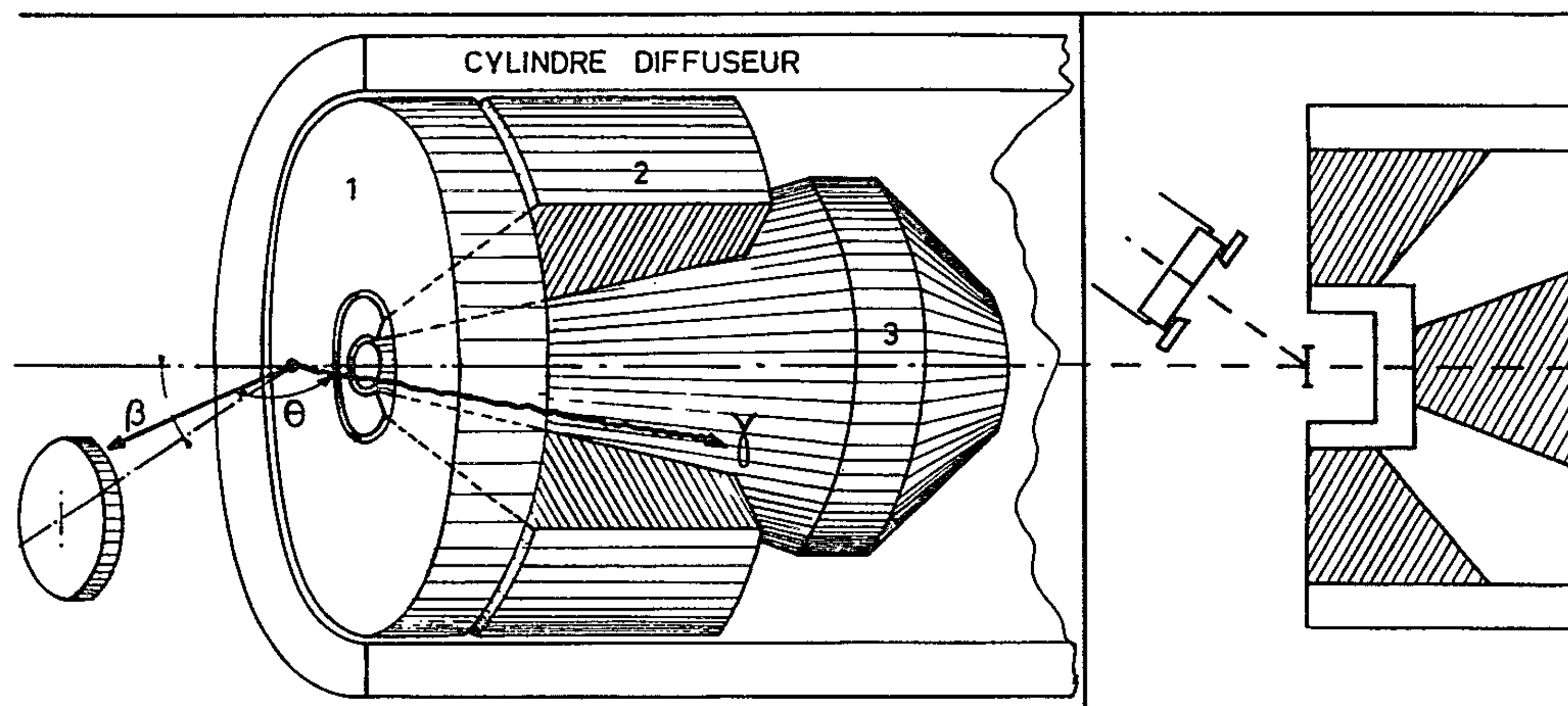


Fig. 1.

3. Le ^{42}K a été obtenu par irradiation de ^{41}K, enrichi à 95 % (fourni par A. E. R. E. Harwell) sous forme de KCl, à la pile Mélusine du C.E.N. de Grenoble, sous un flux de 4.10^{12} n/cm^2.s. Les sources ont été préparées par solution dans l'eau et dépôt sur formwar de 1 mg de KCl. Les mesures étaient commencées 6 h après la sortie de pile pour que l'activité du ^{38}Cl soit devenue négligeable. On a utilisé 25 sources, chacune étant

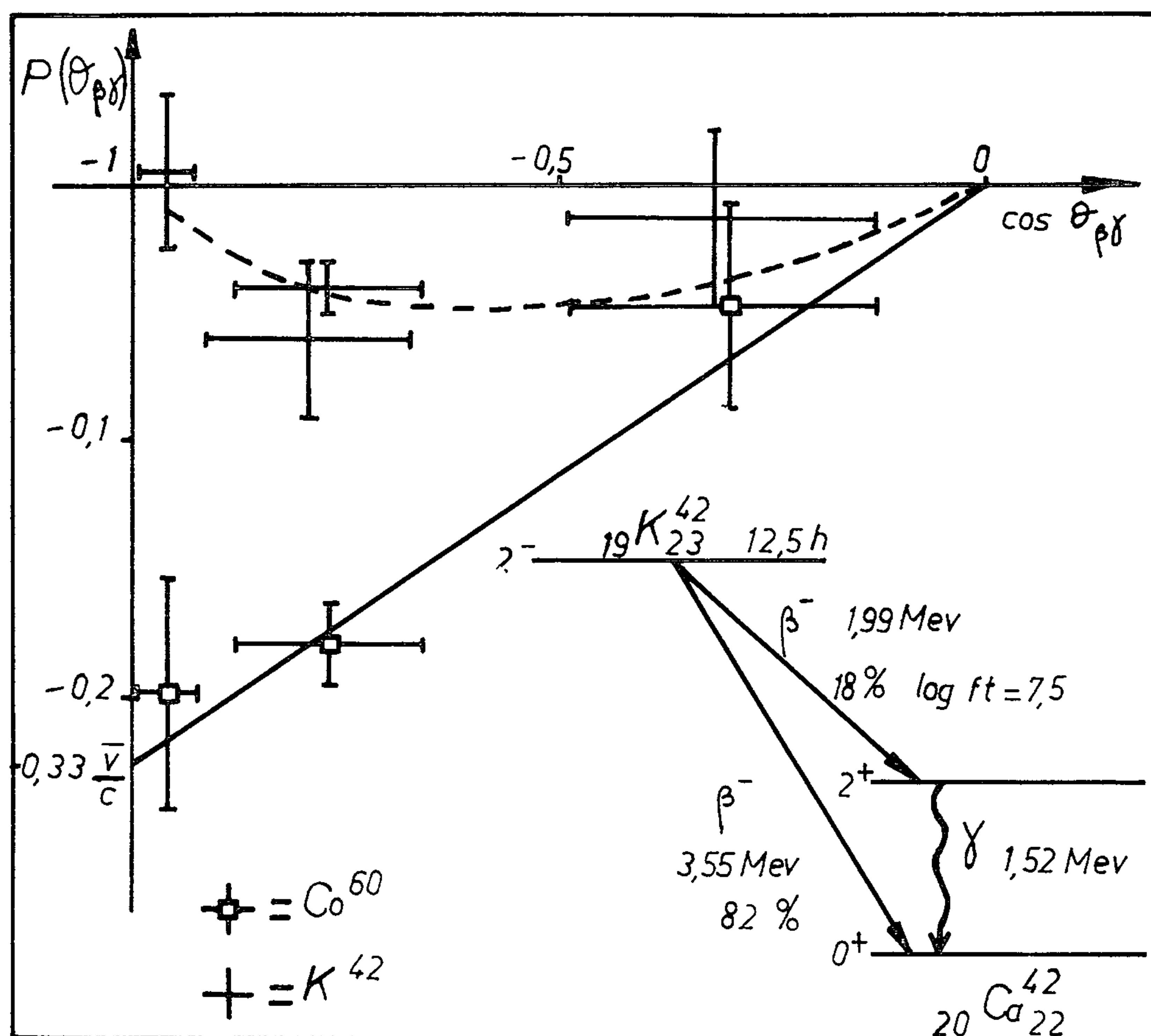


Fig. 2.

en comptage pendant 36 h. Les β étaient acceptés dans la bande d'énergie entre 0,25 et 2 MeV. Les taux de comptage en début d'expérience étaient d'environ 10 c/s en coïncidence, pour 600 c/s sur la voie γ et 4.10^5 c/s sur la voie β. On a vérifié que les comptages simples décroissaient exponentiellement avec la période du ^{42}K de même que le rapport des coïncidences fortuites aux coïncidences vraies (de 20 % en début d'expérience).

Le cycle de renversement du champ était de 100 s, les résultats étaient automatiquement imprimés et enregistrés sur bande perforée. Les calculs et les corrections ont été programmés.

	^{60}Co.		^{42}K.		
$\cos \theta_{\beta\gamma}$.	Asymétrie corrigée de fortuites (%).	$P(\theta_{\beta\gamma})$. Normalisation : $P(180°) = -0,33 \frac{v}{c}$.	Asymétrie corrigée de décroissance et de fortuites (%).	Asymétrie corrigée de l'efficacité du polarimètre (%).	$P(\theta_{\beta\gamma})$.
$-0,314\pm0,180$	$-0,093\pm0,080$	$-0,047\pm0,040$	$-0,024\pm0,070$	$-0,023\pm0,068$	$-0,012\pm0,034$
$-0,771\pm0,116$	$-0,350\pm0,030$	$-0,177\pm0,015$	$-0,079\pm0,022$	$-0,076\pm0,021$	$-0,038\pm0,011$
$-0,795\pm0,121$	—	—	$-0,121\pm0,064$	$-0,117\pm0,062$	$-0,059\pm0,031$
$-0,955\pm0,035$	$-0,393\pm0,088$	$-0,198\pm0,044$	$+0,007\pm0,060$	$+0,007\pm0,058$	$+0,004\pm0,029$

4. Nos résultats montrent que le coefficient $\overline{A_1(W)}$ est négatif de l'ordre de $-0,06$ et qu'il semble y avoir une contribution de A_3 :

$$\overline{A_3(W)} = +0,06 \pm 0,06.$$

Nous reprenons ces mesures avec un dispositif plus perfectionné, avec trois détecteurs β, pour préciser la valeur des coefficients.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) M. MORITA et R. S. MORITA, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 2048.
(2) T. KOTANI et M. ROSS, *Progr. Theor. Phys.*, 20, 1958, p. 643.
(3) H. SCHOPPER, *Nucl. Inst.*, 3, 1958, p. 158.
(4) M. CHABRE et P. DEPOMMIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 503.
(5) M. CHABRE, *Thèse* n° 376, Grenoble, 1963.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Université et Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

ÉNERGIE NUCLÉAIRE. — *Procédé nouveau de démarrage rapide des réacteurs nucléaires.* Note (*) de MM. **Jacky Weill** et **Jacques Furet**, présentée par M. Francis Perrin.

Le procédé décrit ci-dessous a été expérimenté sur calculateur analogique. Son intérêt fondamental réside dans le fait qu'il ne nécessite pas la connaissance de la réactivité négative du réacteur; de plus, ce système ne demande pas de montage particulier dans le réacteur et n'utilise qu'un système de comptage ou de mesure du taux de fission relatif.

On sait l'intérêt important du démarrage rapide des réacteurs. Rappelons que cet intérêt, essentiellement économique, permet sur les réacteurs de production et d'expérimentation, d'économiser du temps sur les démarrages, de réussir par ce fait à s'affranchir des inconvénients et temps d'attente dus aux effets « xénon » et parfois « samarium ». Par ailleurs, dans de nombreux cas il permet de considérer un arrêt fugitif non plus comme un événement fâcheux mais comme un incident de courte durée et par là même, d'augmenter la sécurité du réacteur en permettant des circuits d'arrêts plus nombreux ou plus immédiats.

Dans le domaine sous-critique, la vitesse de retrait des éléments absorbants tels que les barres de contrôle, ou celle d'introduction d'éléments réflecteurs dans le cas de certains réacteurs rapides, peut être très grande. Elle est cependant, toujours limitée à une faible valeur dans l'incertitude où l'on se trouve de la valeur de l'antiréactivité et ceci afin de ne pas risquer un passage à la divergence avec une vitesse de barres trop élevée. Une solution à ce problème consiste à lever l'incertitude en installant un dispositif de mesure de la réactivité. Ces dispositifs ont l'inconvénient de nécessiter d'importants temps de mesure, incompatibles avec les buts économiques recherchés.

Méthode proposée. — A. *Principe.* — L'état sous-critique ρ_0 (réactivité négative) du réacteur étant inconnu, et seul étant accessible le niveau n_0, correspondant à une mesure proportionnelle au taux des fissions, on retire les barres à vitesse a élevée et ceci jusqu'à ce que le niveau des fissions passe de n_0 à $n_1 = 2n_0$. Les barres étant stoppées, on attend 10 s, temps au bout duquel le niveau n_1 est devenu n_2. Si n_2 est plus petit que 2,3 n_0, le processus recommence, c'est-à-dire : levée des barres à la vitesse a, arrêt lorsque n atteint $n_3 = 2n_2$, attente durant 10 s et examen de n_4 par rapport à n_2. D'une manière générale, le processus sera repris tant que n_i/n_{i-2} sera plus petit que 2,3, il sera arrêté dans le cas contraire et ceci signifiera qu'on se trouve très près de la criticalité, c'est-à-dire d'une réactivité nulle. Ce processus peut aisément être entièrement automatisé.

L'analyse mathématique a été tentée, mais étant donné sa complexité elle ne paraît pouvoir être faite qu'au prix d'hypothèses simplificatrices qui ne permettent plus de garantir le résultat. Aussi l'analyse a-t-elle été

faite sur calculateur analogique et ceci en théorie à six groupes de neutrons retardés pour des réacteurs ayant des temps de vie moyens de neutrons variant de l'un à l'autre entre 10^{-5} et 10^{-3} s. Par ailleurs, cette analyse a été complétée en introduisant la possibilité d'une vitesse a variable entre 50 et 200 p. c. m./s. On sait en effet le caractère non constant de a dans un cas réel.

B. *Résultats.* — Sur le tableau représenté, on a porté :

ρ_0, réactivité initiale;

ρ_{final}, réactivité au moment de l'arrêt du processus ($n_i/n_{i-2} > 2{,}3$);

t_1 (s), temps nécessaire pour atteindre ρ_{final};

t_2 (s), le temps correspondant à une vitesse de 10 p. c. m./s (à titre de comparaison avec l'ordre de grandeur de l'état actuel du démarrage des réacteurs nucléaires non dotés de procédés spéciaux).

On peut constater que selon la réactivité initiale (variant de — 500 à —16 000 p. c. m.) le processus se poursuit en une à cinq étapes la vitesse, étant $a = 100$ p. c. m./s et que la réactivité finale est comprise dans tous les cas entre — 20 et — 500 p. c. m. Par ailleurs, les temps nécessaires pour atteindre cette réactivité finale sont compris entre 4 et 200 s. C'est là qu'on se rend compte de l'intérêt de la méthode. Le même processus a été essayé pour des vitesses de barres allant de 50 à 200 p. c. m./s et a démontré la validité de la méthode, la réactivité finale restant toujours négative et proche de la criticalité. Il en est de même lorsqu'on fait varier la vie moyenne des neutrons (de 10^{-3} à 10^{-5} s). Autrement dit, le processus s'applique dans tous réacteurs où la vitesse a est estimée inférieure à 200 p. c. m. et où la réactivité initiale est estimée inférieure à — 500 p. c. m. Les résultats donnés ici montrent l'efficacité de la méthode pour le démarrage rapide des réacteurs nucléaires.

($a = 100$ p. c. m./s.)

ρ_0 (réactivité initiale) (p. c. m.).	ρ_{final} (p. c. m.).	$t_1(s)$ (avec le procédé).	$t_2(s)$ (habituel).
— 500	— 21	4,79	47,9
— 800	—185	6,19	61,5
— 1 000	—295	7,05	70,5
— 2 000	—216	27,8	178
— 3 000	—495	35	250
— 4 000	—180	58	381
— 5 000	—330	67	467
— 6 000	—470	80	552
— 7 000	—100	99	690
— 8 000	—177	108	782
—10 000	—320	125	948
—12 000	—466	145	1 153
—13 000	—530	154	1 246
—14 000	— 91	180	1 390
—16 000	—116	198	1 588

(*) Séance du 6 janvier 1964.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ordre des réactions air-graphite* (500°C) *et* CO_2-*graphite* (620-670°C) *entre la pression atmosphérique et* 18 bars. Note (*) de MM. **François-Michel Lang** et **Pierre Magnier**, présentée par M. Francis Perrin.

Du graphite nucléaire a été purifié par chauffage à $\theta > 3\,000$°C en atmosphère inerte. L'ordre apparent de la réaction avec l'air à 500°C dépend de la pression, mais aussi du spectre de porosité. En présence de CO_2, très bien purifié, à 620-670°C, l'ordre reste voisin de zéro.

Les réactions d'oxydation du graphite en présence d'air ou de CO_2, à diverses températures et pressions, ont fait l'objet de nombreuses recherches, certaines déjà anciennes; la diversité des résultats obtenus par ceux qui ont cherché à déterminer l'ordre de ces réactions montre bien la complexité de ces problèmes [(1), (2)]. Cet ordre semble se situer entre 0 et 1 suivant des conditions expérimentales, difficiles à bien déterminer.

Nous avons éliminé les impuretés minérales pouvant jouer un rôle perturbateur important, par traitement à température supérieure à 3 000°C, en atmosphère inerte [(3), (4)].

Réaction air-graphite. — Les échantillons sont des petits parallélépipèdes d'environ 2 g. Des expériences faites à 620°C à pression atmosphérique, en faisant varier la pression partielle d'oxygène, nous ont conduits à un ordre apparent un peu inférieur à 1 (0,7 à 0,9).

Nos premières expériences à pression comprise entre 0 et 14 bars (5) sous un débit 20 l/h, ont été faites à 500 ± 2°C en présence d'air desséché ($H_2O < 10.10^{-6}$) par passage sous pression sur du perchlorate de magnésium anhydre. Les réacteurs sont des tubes en inox, le graphite étant supporté par une nacelle en silice.

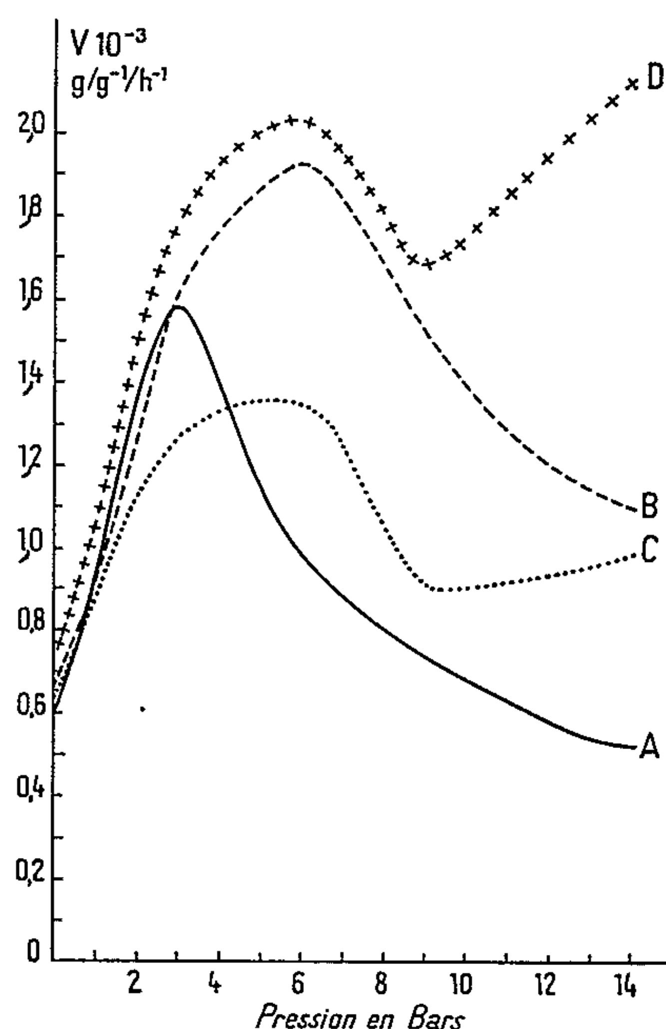
La courbe A montre l'allure de la courbe obtenue en oxydant à diverses pressions du graphite préoxydé à une usure voisine de 10 % à 500°C dans l'air atmosphérique : l'ordre apparent de la réaction est d'environ 0,3 au-dessous de 3 bars, s'annule en devenant négatif entre 3 et 18 bars.

Nous avons pensé que ce phénomène pouvait être rapproché de celui observé lors du passage du régime chimique à celui de diffusion par élévation de température à pression atmosphérique; autrement dit qu'il était lié directement au spectre de porosité. Or, nous avons montré (3) qu'il était possible, par oxydation à diverses températures, de modifier la distribution des pores de différentes grosseurs, les pores les plus fins étant d'autant plus attaqués en régime chimique que la température de l'oxydation est plus basse. Nous avons donc oxydé à l'air atmosphérique quatre échantillons à une usure totale d'environ 10 % en les portant

à 500 puis 600°C et en faisant varier d'un échantillon à l'autre les temps de séjour, donc le taux d'usure, à chacune de ces températures :

Échantillon.	Usure % à 500°C.	Usure % à 650°C.	Usure totale.
A	10,7	0	10,7
B	4,4	5,4	9,8
C	2,7	6,9	9,6
D	1,4	8,3	9,7

Le graphique montre la variation de vitesse de corrosion observée lorsqu'on oxyde ensuite ces quatre échantillons à 500°C à pressions croissantes. L'usure de l'échantillon A, par préoxydation à 500°C uniquement, ne s'est produite dans sa plus grande part que sur des pores de très petits



Vitesse d'oxydation à l'air 500°C.

diamètres (< 1 μ). Leur engorgement par les oxydes de carbone commence dès une pression d'environ 3 bars. Cet engorgement va en croissant avec la pression, et de moins en moins de surface active peut être atteinte par l'oxygène : la vitesse diminue. Dans le cas de l'échantillon B une quantité plus importante de pores de diamètre plus grand a été atteinte, la ventilation des gaz se fait mieux et une pression plus forte est nécessaire pour produire l'engorgement partiel (environ 6 bars).

Les échantillons C et D préoxydés surtout à 650°C ont une proportion de pores de petits diamètres nettement plus faible que celle existant dans les échantillons A et B. Lors de l'oxydation à 500°C sous pression, l'engorgement des petits pores est terminé pour une pression d'environ 9 bars

et pour une pression plus forte l'ordre redevient positif, l'oxydation se faisant sur la surface des pores plus gros ainsi que sur la surface géométrique.

Réaction CO_2-*graphite* (620-670°C). — L'échantillon est un cylindre d'environ 10 g. Ayant observé, dans des expériences préliminaires, que les gaz adsorbés pouvaient jouer un rôle important dans la cinétique de l'oxydation, ce graphite a été traité à 1700°C sous vide après sa purification. CO_2, lui aussi, a été soigneusement purifié [(3), (4)]; il traverse, à un débit de 3,5 l/h, le réacteur formé d'un tube de silice protégé par une contre-pression d'azote asservie à la pression du gaz réactionnel, soit de 1 à 20 bars; le choix de la silice nous a été imposé par les incompatibilités existant avec la plupart des matériaux au contact de CO_2 à la température de l'expérience.

Dans ce cas, on n'observe pas au-dessous de 20 bars, le maximum obtenu dans le cas de l'air. L'ordre apparent reste constant et voisin de zéro dans le domaine de pression (environ 0,035).

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 3.

(2) T. J. Clark, R. E. Woodley et D. R. de Halas, *Nuclear graphite*, Academic Press, New York-London, 1962, p. 402-413.

(3) F. M. Lang, P. Magnier et S. May, *Proceedings of the Fifth Carbon Conference*, Pergamon Press, Oxford-New York, 1962, p. 171.

(4) F. M. Lang, P. Magnier et S. May, *Carbon*, 1, Pergamon Press, Oxford-New York, 1963, p. 33.

(5) Au dessus de la pression atmosphérique.

(*Section de Cinétique chimique appliquée, C. E. A., Saclay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation de la thermobalance dans les expériences de transfert d'oxygène entre oxydes.* Note (*) de MM. **Paul Gerdanian** et **Maurice Dodé**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de transfert d'oxygène entre des oxydes permet de déterminer les compositions limites de phases. Ces transferts peuvent s'effectuer par diffusion en phase solide ou par l'intermédiaire d'une phase gazeuse, constituée d'oxygène ou d'un mélange oxydoréducteur. Cette deuxième éventualité est particulièrement intéressante car elle permet l'emploi de la thermobalance. En principe, il est en effet possible de suivre ainsi les variations de poids de l'un des oxydes en présence, ce qui permet de connaître la cinétique de la réaction et de savoir de façon très sûre si l'équilibre thermodynamique est bien atteint. La mesure du poids de l'oxyde non stœchiométrique en équilibre avec le mélange à deux phases permet alors de connaître avec précision sa composition limite sans qu'il soit nécessaire de le tremper ni de l'analyser ultérieurement.

Afin d'examiner les possibilités expérimentales réelles de cette méthode séduisante nous avons effectué des études préliminaires sur le protoxyde de fer non stœchiométrique à 800°C, température à laquelle il est déjà suffisamment réactif.

Les oxydes sont respectivement disposés dans des nacelles d'alumine, de la manière indiquée sur la figure 1. Dans la nacelle suspendue à la balance se trouve une petite quantité (1 g environ) d'un mélange $Fe + Fe_3O_4$ ou $Fe + Fe_2O_3$, désigné par (I) et dont la composition globale se situe dans le domaine d'homogénéité du protoxyde. Dans la deuxième nacelle se trouve une quantité importante (10 g environ) d'un mélange désigné par (II) constitué soit de fer et de FeO limite coté fer, soit de Fe_3O_4 et de FeO limite coté magnétite suivant la limite étudiée.

Pour examiner la manière dont va évoluer le système il est commode d'utiliser le diagramme 1 sur lequel sont dessinées de façon symbolique trois isothermes donnant les P_{O_2} en fonction de la composition à des températures décroissantes $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$ et très proches les unes des autres. Considérons d'abord le cas simple où le mélange (I) a déjà réagi pour donner le protoxyde homogène de même composition globale. Les deux nacelles étant à la même température le mélange (I) est représenté par le point A et le mélange hétérogène (II) par le point B de la même isotherme. On voit que les pressions partielles d'oxygène sont différentes. Une réaction chimique va donc s'établir pour atteindre l'état d'équilibre pour lequel $P_{O_2,I} = P_{O_2,II}$. (I) va perdre de l'oxygène au bénéfice de (II) et les points A et B se déplaceront vers C. Il est possible de prendre des quantités de (I) et de (II) telles que A arrive en C avant que la composition de (II) ait varié de façon appréciable. L'équilibre est alors

réalisé et l'oxyde (I) a exactement la composition limite cherchée. Il n'en serait pas de même dans le cas où le mélange (I) serait resté hétérogène et contiendrait encore du fer; les oxydes supérieurs seraient bien réduits jusqu'à la composition du point C, mais le fer résiduel conserverait la composition du point J.

Mais du point de vue pratique il existe toujours une petite différence de température entre les deux nacelles et comme on va le voir à condition de bien choisir le sens de l'écart c'est là une circonstance favorable.

Considérons le cas où, le mélange (I) est homogène et où θ_I est légèrement supérieur à θ_{II} ($\theta_I = \theta_{II} + \varepsilon$). (I) est représenté par le point D et (II) par B. La condition d'équilibre $P_{O_2 I} = P_{O_2 II}$ peut alors être obtenue de deux manières.

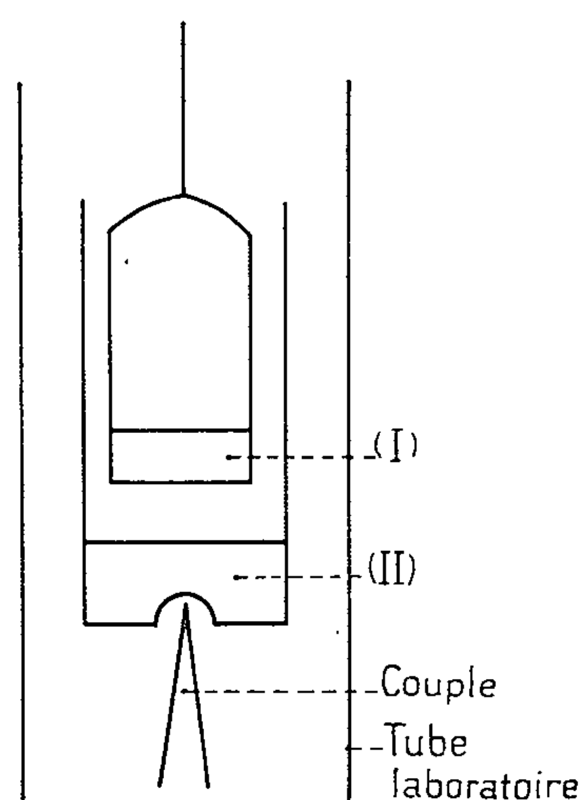


Fig. 1.

1° (II) reste dans le domaine à deux phases et (I) est réduit à l'état de fer saturé d'oxygène sous la pression $P_{O_2 II}$ de point représentatif E.

2° (II) est oxydé jusqu'au stade de protoxyde de point représentatif F et (I) se trouve en K dans le domaine à deux phases.

On voit ainsi que si $\theta_I = \theta_{II} + \varepsilon$ il est bien possible de déterminer la limite de solubilité de l'oxygène dans le fer mais pas la composition du protoxyde limite.

Examinons maintenant le cas où le mélange (I) étant toujours homogène, on a au contraire $\theta_I = \theta_{II} - \varepsilon$. (I) est alors représenté par G et (II) par B. L'équilibre se trouvera réalisé lorsque G aura atteint H. Dans le cas où (I) serait hétérogène et contiendrait encore du fer, tous les constituants du mélange atteindraient finalement la composition du point H car ce point est le seul de l'isotherme θ_3 de même pression partielle d'oxygène que le mélange (II). De plus un tel équilibre sera stable : les fluctuations de la température entraînent en effet des fluctuations de composition de (I), et les éventuelles entrées d'air ne provoquent qu'une

oxydation supplémentaire de (II). Certes la composition H atteinte par (I) ne correspond pas exactement à la limite N du domaine à la température θ_3, mais l'écart à cette limite peut être calculé et l'on constate qu'il est très faible : pour une différence de température de 1°C on trouve, en effet, que l'écart sur la composition de FeO_{1+x} est de $\delta x = 0,00035$, cela du côté fer comme du côté magnétite. La seule condition pour obtenir la limite du FeO côté fer est donc $\theta_I = \theta_{II} - \varepsilon$. On vérifie aisément que du côté magnétite cette condition devient $\theta_I = \theta_{II} + \varepsilon$.

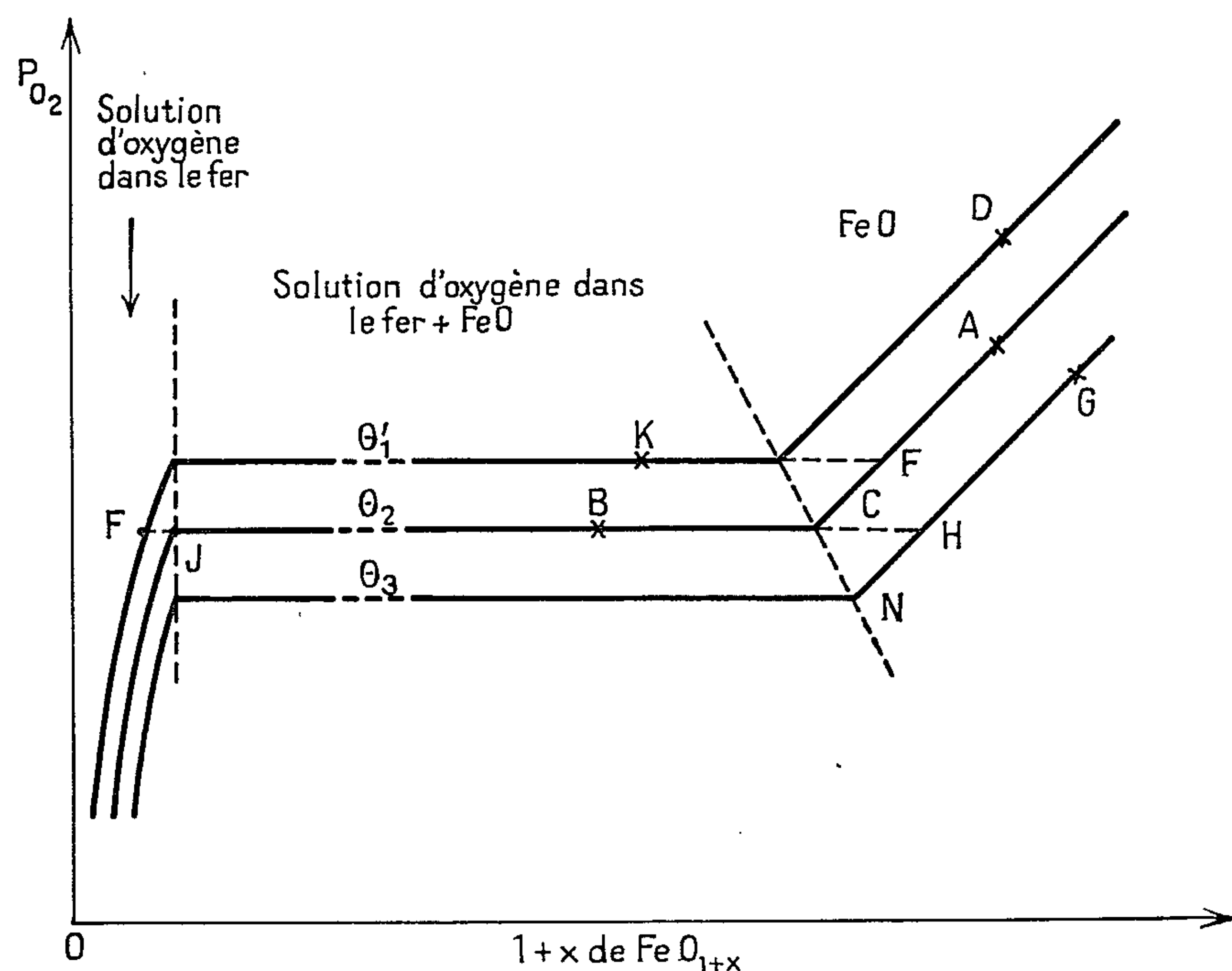


Fig. 2.

Nous avons vérifié expérimentalement tous les points de cette analyse. En particulier nous avons mis en évidence la différence de comportement du système suivant le signe de $\theta_I - \theta_{II}$. Dans la recherche de la limite du côté fer, lorsque $\theta_I = \theta_{II} - \varepsilon$ l'équilibre est rapidement atteint et la composition de (I) reste remarquablement constante. Il n'en est pas de même lorsque $\theta_I = \theta_{II} + \varepsilon$; dans ce cas le mélange (I) est réduit et pénètre dans le domaine à deux phases où il continue à perdre sans cesse de l'oxygène. Nous avons suivi cette perte de poids durant une dizaine de jours. Pour arrêter ce phénomène il suffit de déplacer le four par rapport au tube laboratoire de façon à obtenir $\theta_I = \theta_{II} - \varepsilon$. Nous observons aussitôt une augmentation continue du poids.

La vitesse d'atteinte de l'équilibre dépend essentiellement de la structure de (I). Si (I) est monophasique l'équilibre est atteint très rapidement. Par contre si (I) est constitué de fer et d'oxyde ferrique, le transfert n'est terminé qu'après 3 jours de réaction; nous observons d'abord une perte

de poids normale, puis il semble que l'équilibre soit atteint mais ensuite le poids se met à augmenter, c'est seulement ensuite qu'il finit par demeurer définitivement constant.

Nous en déduisons que la vitesse d'homogénéisation est lente et que le fer résiduel est finalement oxydé par la phase gazeuse. Les résultats obtenus à 800°C sont portés dans le tableau ci-dessous :

	Limite côté fer.	Limite côté magnétite.
1er essai	$FeO_{1,0500}$	$FeO_{1,1144}$
2e essai	$FeO_{1,0502}$	$FeO_{1,1153}$

Ces valeurs sont confirmées de façon indirecte par les mesures de pression d'oxygène des oxydes FeO_{1+x}. La méthode utilisée est celle décrite dans une Note précédente ([1]), elle est très précise mais ne permet pas de faire varier de façon continue la composition de la phase gazeuse; il est cependant possible d'encadrer les compositions limites. Ainsi du côté fer la limite doit se trouver entre $FeO_{1,0482}$ et $FeO_{1,0540}$ et du côté magnétite entre $FeO_{1,1115}$ et $FeO_{1,1162}$. De plus, il est possible de calculer des valeurs extrapolées des limites en adoptant les valeurs des pressions partielles d'oxygène des mélanges $Fe + FeO_{l_1}$ et $FeO_{l_2} + Fe_3O_4$ en équilibre à 800°C. A l'aide des valeurs de Emmett et Schultz ([2]) nous trouvons $FeO_{1,0507}$ du côté fer et $FeO_{1,1153}$ du côté magnétite.

Cette méthode peut s'appliquer à d'autres oxydes, à condition que les vitesses de réaction soient suffisamment grandes pour atteindre l'équilibre dans un délai raisonnable.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) GERDANIAN et DODÉ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 665.
([2]) EMMET et SCHULTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 4268; 55, 1933, p. 1376.

(Laboratoire de Chimie Thermodynamique Faculté des Sciences, Orsay.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le mécanisme de la réaction de la diméthylamine avec le formol et l'acide formique.* Note (*) de M. **Philippe Le Hénaff**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude du mécanisme de la méthylation de la diméthylamine par le formol, seul ou accompagné de HCO_2Na, montre l'existence d'un intermédiaire carbonium $Me_2N—CH_2^+$ qui peut réagir, suivant les circonstances, avec les anions HCO_2^-, $HOCH_2O^-$ et $Me_2N—CH_2O^-$ en donnant respectivement, outre la triméthylamine, du CO_2, de l'acide formique et de la diméthylformamide.

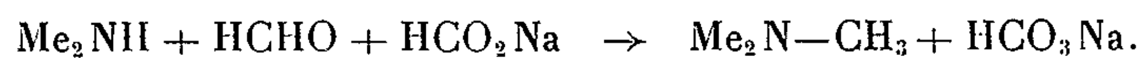
Dans une Note précédente [1], nous avons exposé les résultats de recherches portant sur le mécanisme de la méthylation de l'ammoniac et de la monométhylamine par le formol. La présente Note rend compte des études faites sur la méthylation de la diméthylamine par le formol, seul ou en présence de formiate de sodium.

Dans le premier cas la réaction (réaction de Plöchl) s'écrit globalement :



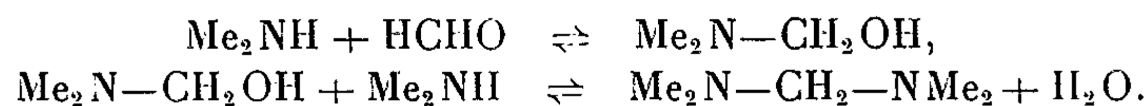
$$Me_2NH + HCHO \rightarrow Me_2N{-}CH_3 + HCO_2H.$$

Dans le second cas (réaction de Wallach), elle est représentée par



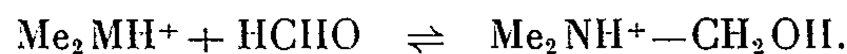
$$Me_2NH + HCHO + HCO_2Na \rightarrow Me_2N{-}CH_3 + HCO_3Na.$$

L'étude de ces réactions est compliquée par la tendance de la diméthylamine à donner des composés d'addition avec le formol



$$Me_2NH + HCHO \rightleftharpoons Me_2N{-}CH_2OH,$$
$$Me_2N{-}CH_2OH + Me_2NH \rightleftharpoons Me_2N{-}CH_2{-}NMe_2 + H_2O.$$

De plus, en milieu acide, le premier composé peut fixer un proton en donnant l'ion $Me_2NH^+—CH_2OH$, dont la formation peut également se représenter par l'équation



$$Me_2MH^+ + HCHO \rightleftharpoons Me_2NH^+{-}CH_2OH.$$

Ce composé peut être mis en évidence par sa réaction très rapide avec le sulfite de sodium en milieu acide, suivie d'un dosage à l'iode suivant la technique de Stewart et Bradley [2].

L'étude des constantes d'équilibre de ces diverses réactions à 75° nous a donné les résultats suivants :

$$\frac{(Me_2NH_2^+)\,(HCHO)}{(Me_2N{-}CH_2OH)(H^+)} = 10^{7,60}, \qquad \frac{(Me_2NH_2^+)^2\,(HCHO)}{(Me_2N{-}CH_2{-}NMe_2)\,(H^+)^2} \geq 10^{16},$$

$$\frac{(Me_2NH_2^+)\,(HCHO)}{Me_2NH^+{-}CH_2OH} = 0,74.$$

On en déduit que le pK de la base hydroxyméthylée est de 7,73.

Notons que le cation $Me_2NH^+—CH_2OH$ doit se trouver en équilibre avec son produit de déshydratation $Me_2N^+=CH_2$ qui est une forme mésomère de l'ion carbonium $Me_2N—CH_2^+$.

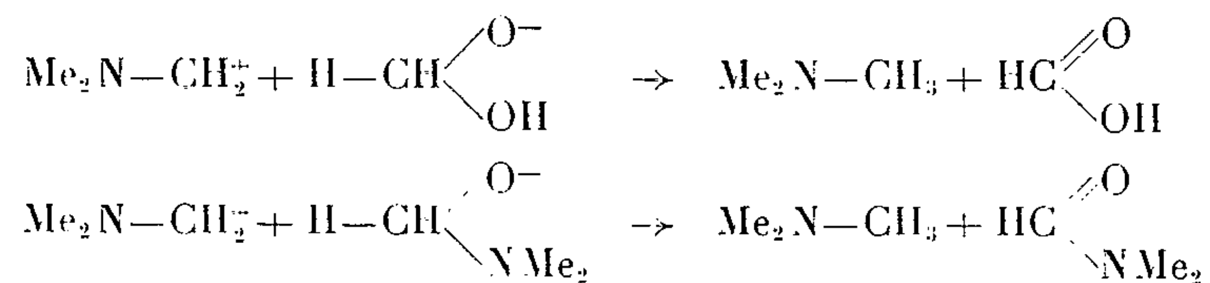
Connaissant ces équilibres, on peut calculer les concentrations des divers composés présents en solution; il devient alors possible d'interpréter les résultats des mesures de vitesse de méthylation de l'amine par le formol suivant la réaction de Plöchl. On constate que la vitesse initiale de méthylation en fonction du pH, nulle aux pH inférieurs à 6, s'accroît rapidement à partir de pH 7,0 pour atteindre une valeur limite vers pH 9,5. On remarque aussi que la réaction ne donne pas exclusivement naissance à de l'acide formique libre, mais aussi à de la diméthylformamide dont la proportion s'accroît avec le pH du milieu. Dans le cas d'un mélange initial 0,52 M en formol et 0,46 M en amine, à 75°, le pourcentage de diméthylformamide par rapport au total diméthylformamide + acide formique libre, qui est de 5 % à pH 7,5, passe à 30 % à pH 8,5 et à 50 % à pH 9,8. Aux pH supérieurs à 10, l'étude n'a pas été poursuivie en raison de l'existence de réactions parasites difficiles à corriger.

L'analyse du mélange d'amide et d'acide formique a été effectuée par séparation sur une résine échangeuse d'ions et dosage au brome de l'acide formique élué. Cette méthode indique en outre que les quantités de diméthylformamide et d'acide formique formées correspondent bien à la quantité de formol disparue.

Des essais à blanc dans la zone de pH étudiée montrent, d'une part que la réaction de Cannizzaro subie par le formol se produit à une vitesse trop faible pour perturber les résultats, d'autre part que la diméthylformamide ne peut se former en quantité appréciable par combinaison d'acide formique et de diméthylamine, non plus d'ailleurs que s'hydrolyser en acide formique et diméthylamine.

Il en résulte que la diméthylformamide prend naissance dans la réaction de méthylation elle-même et que la présence simultanée d'acide formique et de diméthylformamide prouve l'existence de deux mécanismes indépendants de réaction.

Par analogie avec la réaction de Cannizzaro et compte tenu de ce que nous savons sur les autres réactions du formol avec les amines [(1), (4), (5)], on peut retenir parmi les mécanismes possibles les deux suivants :



Dans le premier cas, la vitesse serait donnée par la relation

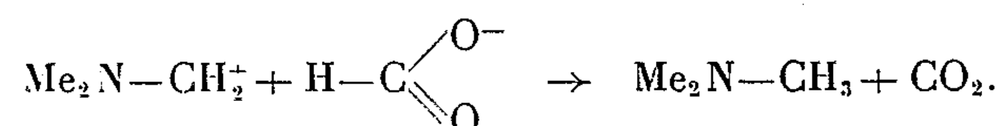
$$V_1 = k_1 (Me_2N{-}CH_2^+)(HCHO)(OH^-) = k'_1 (Me_2N{-}CH_2OH)(HCHO)$$

et, dans le second, elle devrait avoir comme expression

$$V_2 = k_2 (Me_2N{-}CH_2^+)(Me_2N{-}CH_2OH)(OH^-) = k'_2 (Me_2N{-}CH_2OH)^2.$$

On vérifie que les deux courbes de vitesses expérimentales en fonction du pH relatives, d'une part à la formation d'acide formique libre, d'autre part à celle de diméthylformamide, correspondent bien aux courbes calculées d'après les constantes d'équilibre indiquées précédemment. La courbe expérimentale de formation d'acide formique est cependant décalée par rapport à la théorie de 0,25 unité de pH vers les pH alcalins; ceci paraît dû au fait qu'on a négligé dans le calcul la présence de méthylène-diamine $Me_2NCH_2NMe_2$ qui existe cependant en quantité appréciable aux pH élevés et augmente alors la quantité de formol demeuré libre.

L'action simultanée du formol et de l'acide formique suivant la réaction de Wallach a également été étudiée en détail dans le cas de la diméthylamine. La marche de la réaction a été suivie à 75° par le dosage continu du CO_2 formé suivant la méthode de Patchornik ([7]) qui s'est révélée très pratique. On constate que la vitesse est proportionnelle à la concentration d'ion formique HCO_2^- et indépendante de celle d'acide formique HCO_2H; elle est également proportionnelle à la concentration du cation $Me_2NH^+—CH_2OH$ telle qu'on peut la calculer en fonction des concentrations de HCHO et de $Me_2NH_2^+$. La courbe de variation de vitesse avec le pH montre que la vitesse de la réaction de Wallach est très faible aux pH inférieurs à 3,0, passe par un palier entre pH 4,5 et 6,5 et se ralentit ensuite progressivement pour redevenir très faible vers pH 9,2. Cette courbe de vitesse concorde très bien avec l'hypothèse d'un mécanisme de réaction basé sur l'équation



Sur cette base, la vitesse serait en effet donnée par l'expression $V = k\,(Me_2N—CH_2^+)\,(HCO_2^-)$ dont on peut calculer, à un facteur près, la valeur en fonction du pH compte tenu des équilibres signalés au début de cette Note.

On a également vérifié que la réaction ne se produit pas avec la diméthylformamide.

Les résultats de cette étude montrent donc que la méthylation de la diméthylamine par le formol s'effectue fort probablement par l'attaque de l'ion carbonium $Me_2N—CH_2^+$ sur les anions $HO—CH_2O^-$, $Me_2N—CH_2O^-$ et HCO_2^-. L'intervention d'ions carboniums dans les réactions du formol avec les amines avait déjà été signalée dans plusieurs publications [([1]), ([3]) à ([6])].

Le cas de la diméthylamine fait mieux comprendre le motif pour lequel la méthylation de l'ammoniac et de la monométhylamine par le formol seul se réalise par le réarrangement intramoléculaire d'un ion carbonium et non par une réaction bimoléculaire : le domaine de pH où existent les cations de l'hexaméthylène-tétramine ou du trimère de méthylène-méthylamine est trop acide pour que s'y trouvent en quantités suffisantes les anions du formol ou de composés hydroxyméthylés.

La transformation de la diméthylamine par la réaction de Wallach, ayant lieu avec un acide formique ionisé en quasi-totalité au-dessus de pH 4,5, est favorisée par les milieux légèrement acides où existent en plus grande quantité les cations $Me_2N^+=CH_2$, alors qu'un pH légèrement alcalin est nécessaire pour réaliser la méthylation par le formol seul.

En milieu fortement acide, aucune des réactions de méthylation des amines et de l'ammoniac par le formol, seul ou accompagné d'acide formique, ne s'effectue avec une vitesse appréciable, car les composés complexes permettant le réarrangement interne d'un ion carbonium sont détruits par une trop forte acidité, tandis que les anions nécessaires à une réaction bimoléculaire ne peuvent exister aux bas pH.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) P. Le Hénaff, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2669.
(2) T. Stewart et W. Bradley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4172.
(3) S. J. Angyal et coll., *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2700; 1950, p. 2141 et 1953, p. 1742.
(4) P. Le Hénaff, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2706; 256, 1963, p. 3090; *Ann. Chim.*, (13), 7, 1962, p. 367-396.
(5) E. C. Wagner, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1862.
(6) V. Franzen, *Chem. Z.*, 80, 1956, p. 514.
(7) A. Patchornik et Y. Shalitin, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 1887.

(*Conservatoire National des Arts et Métiers, Chimie tinctoriale,*
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Sur la mesure des tensions superficielles de solutions de corps tensioactifs volatils par la méthode d'arrachement. Pressions superficielles.* Note (*) de Mme **Lina Guastalla**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La précision apportée à la mesure des tensions superficielles de solutions de corps tensioactifs volatils a été améliorée en évitant l'évaporation et la condensation, et en réalisant des conditions plus favorables dans l'emploi du fil de torsion.

Comme l'a montré Hommelen [1], la mesure des tensions superficielles de solutions de corps tensioactifs, même faiblement volatils (comme les alcools aliphatiques à chaîne de longueur notable), peut être faussée par l'évaporation de la substance adsorbée : la stabilité apparente de la tension superficielle mesurée à l'air libre correspond alors, non à un véritable équilibre d'adsorption, mais à un état de régime.

Pour mesurer les tensions superficielles des solutions aqueuses d'acides ou d'alcools aliphatiques, en évitant l'évaporation, j'ai été amenée à utiliser un dispositif décrit par ailleurs [2]. La méthode employée est celle de l'étrier. Une forme particulière donnée à cet étrier, suspendu à une balance de torsion à fil horizontal, permet d'effectuer l'arrachement dans un espace clos de petit volume; cet espace est limité, au-dessus de la surface libre de la solution, contenue dans un cristallisoir, par une boîte de Pétri de diamètre plus petit, renversée, et placée de façon que son bord soit au contact de la surface de la solution (*fig.* 1).

Je me proposais de mesurer les « pressions superficielles » très faibles des couches adsorbées à partir de solutions très diluées, et il était désirable d'obtenir plusieurs points expérimentaux dans un domaine de pressions superficielles compris entre 0 et 1 dyne/cm, ce qui impliquait pour les mesures de tension superficielle une précision de l'ordre de 0,1 dyne/cm au minimum. Or, au début de ce travail, des mesures successives de la tension superficielle de l'eau pure (tridistillée) et de plusieurs solutions identiques accusaient entre elles des écarts atteignant parfois 0,3 dyne/cm. Pour améliorer la précision des mesures, j'ai pris les dispositions suivantes :

a. J'ai remplacé le fil de torsion d'acier par un fil de bronze au béryllium (Ø = 0,29 mm) qui avait subi un traitement thermique propre à lui assurer une limite d'élasticité élevée.

b. J'ai remplacé les vis de serrage entre lesquelles le fil était tendu par deux petits mandrins.

c. En prévision d'une dérive possible, j'ai déterminé indirectement la position de zéro du spot avant chaque mesure à l'aide d'une surcharge dont le poids était voisin de celui de la force à mesurer. La position du zéro ne peut être lue directement car, en raison de la grande sensibilité de la balance — un déplacement du spot de 1 cm correspondait à 0,5 dyne/cm —

le spot sort de l'échelle si l'étrier n'est soumis à aucune force résultant de la tension superficielle.

d. J'ai tenté d'éviter les condensations sur la boîte de Pétri utilisée comme couvercle, soit en provoquant un échauffement très léger de ce couvercle à l'aide d'un faisceau lumineux braqué sur un papier noir posé

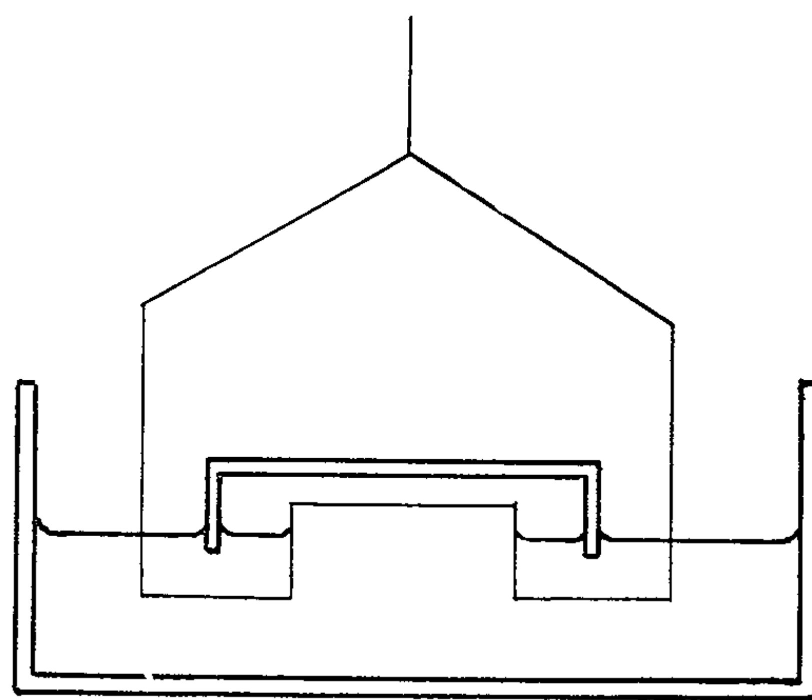


Fig. 1.

sur lui, soit en évitant son refroidissement à l'aide de plaques de verre recouvrant tout le cristallisoir (ne laissant qu'un passage pour les fils de l'étrier).

L'écart maximal entre les résultats de plusieurs mesures de tension superficielle d'une même solution a été ainsi réduit à 0,1 dyne/cm, écart de l'ordre de grandeur de l'incertitude calculée en tenant compte de l'imprécision des lectures sur la position du spot et sur le thermomètre. Des

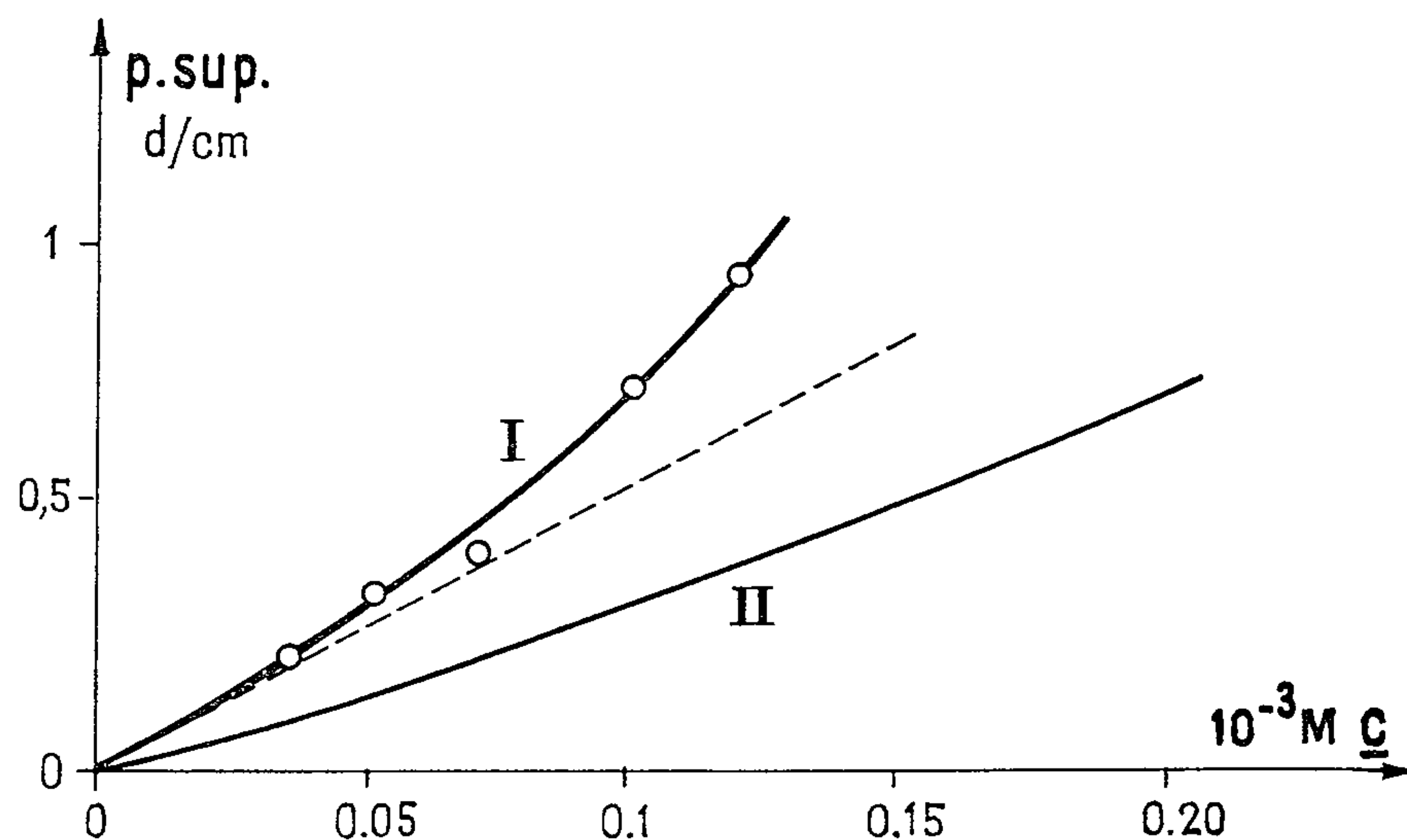


Fig. 2. — Solution d'heptanol.
I. Courbe obtenue par le présent travail.
II. Courbe obtenue antérieurement.

écarts un peu plus élevés ont été parfois observés pour l'eau pure (pourtant tridistillée). Il a semblé qu'on améliorait la reproductibilité des mesures en traitant à la vapeur la verrerie après nettoyage au mélange sulfochromique.

Les mesures ont été faites entre 20 et 23°C. On sait que les variations avec la température de la *pression superficielle* d'une couche adsorbée de faible densité superficielle sont extrêmement faibles ([3]), tandis que les variations avec la température de la *tension superficielle* de l'eau sont de l'ordre de 0,15 dyne/cm par degré. Pour les solutions étudiées, on a calculé les valeurs des pressions superficielles à 20°C en appliquant aux valeurs mesurées des tensions superficielles des solutions les corrections du coefficient de température de la tension superficielle de l'eau.

La figure 2 représente les pressions superficielles entre 0 et 1 dyne/cm de solutions aqueuses très diluées d'heptanol, mesurées dans les conditions décrites. La pente à l'origine de la courbe d'adsorption, dont la détermination est le but de ce travail, se lit avec une précision acceptable.

Sur cette figure, j'ai reproduit la courbe obtenue antérieurement pour l'heptanol par des mesures qui n'avaient pas été faites à l'abri de l'évaporation ([4]). L'ancienne courbe se place nettement au-dessous de la courbe établie dans les conditions qui ont été décrites.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

([1]) *Bull. Soc. Chim. belge*, 66, 1957, p. 476.

([2]) L. Guastalla et J. Guastalla, *J. Chim. Phys.*, 1959, p. 867.

([3]) L. Guastalla et J. Guastalla, *loc. cit.*

([4]) L. Guastalla, *Thèse*, 1960.

ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiostat de puissance à réponse rapide.*
Note (*) de M. **Jacques Tacussel**, transmise par M. Georges Champetier.

Description d'un potentiostat capable de fournir une tension et un courant de sortie relativement importants, et dont l'amplificateur présente une réponse étendue en fréquence et un gain élevé. Cet appareil permet l'étude de certains problèmes en rapport avec la charge rapide de la capacité de double couche, lorsqu'on utilise la méthode de l'impulsion potentiostatique.

Les réactions aux électrodes peuvent être étudiées, en particulier, au moyen d'une cellule constituée par trois électrodes plongées dans un milieu liquide conducteur (solution ou sel fondu) et reliées à un potentiostat P (*fig.* 1). Ce dernier a pour fonction de faire passer dans le circuit de l'électrode étudiée Et et de la contre-électrode Ce un courant d'intensité I telle que la différence de potentiel E entre Et et l'électrode de référence Re soit égale à la tension « de consigne » de la source Sc. En faisant varier, au cours de la mesure, la tension ainsi imposée, on peut tracer la courbe $I = f(E)$ ou l'enregistrer avec un dispositif approprié ([1]). On peut aussi étudier les phénomènes transitoires en ayant recours à la *méthode de l'impulsion potentiostatique*, qui a été récemment améliorée ([2]) en surimposant une « préimpulsion » à l'impulsion de tension de consigne. A cet effet, nous avons proposé ([3]) une technique instrumentale qui permet de réduire fortement (de 2 à 10 fois) le temps d'établissement du potentiel imposé, c'est-à-dire la durée de la charge de la capacité de double couche. Partant de ce premier résultat, nous avons réalisé un potentiostat ayant des caractéristiques favorables à l'obtention de « temps de montée » encore plus brefs.

Le système en boucle fermée comprenant le potentiostat et la cellule électrochimique doit être stable en régime stationnaire (c'est-à-dire ne pas être le siège d'oscillations entretenues) et, d'autre part, répondre convenablement à l'application d'impulsions (temps de montée minimal, absence de dépassement et de suroscillation). La première exigence est évidemment liée aux critères habituels de stabilité. Le circuit de la figure 1 comporte au minimum une constante de temps RC dans la cellule (C étant la capacité de la double couche) et autant de constantes RC qu'il existe d'étages amplificateurs dans le potentiostat. Plusieurs autres éléments réactifs (capacités parasites et inductances de connexions) interviennent aussi dans la cellule et dans l'amplificateur. La solution usuelle consiste à rendre la fréquence de coupure du potentiostat nettement inférieure aux fréquences de transition relatives aux différents couples Z-R ([4]), l'amplificateur ayant un gain élevé pour une fréquence nulle et une caractéristique gain-fréquence inclinée de 6 dB/octave à partir de 1 à 2 kHz, par exemple. Elle offre l'inconvénient de conduire à des temps de réponse trop longs pour les techniques d'impulsions. Au contraire, si l'on fait en sorte que

la réponse de l'amplificateur soit linéaire jusqu'à 100 kHz ou au-delà, la constante de temps correspondante devient comparable ou inférieure à celle (généralement supérieure à quelques microsecondes) de la cellule. Le système peut être stable, pourvu que les autres constantes de temps soient suffisamment différentes de celles de l'amplificateur et de la cellule. Il convient donc de réaliser un amplificateur comportant une constante de temps principale aussi faible que possible, de l'ordre de 1 à quelques microsecondes, localisée dans un seul étage amplificateur de tension à grand gain, celui-ci étant suivi d'étages amplificateurs de puissance dont le gain est voisin de l'unité et dont les fréquences de coupure sont comprises entre 10 et 100 MHz.

La deuxième condition est satisfaite en agissant, d'une part, sur la cellule (on réduit C en diminuant les dimensions) et d'autre part, sur le poten-

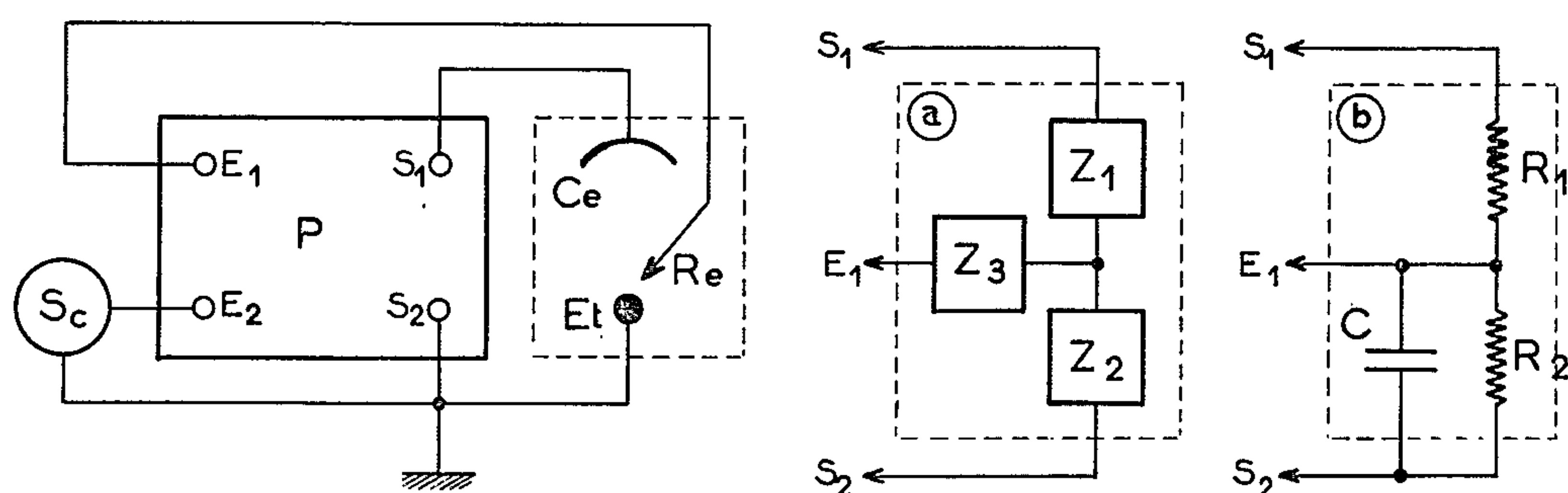


Fig. 1.

tiostat. Le gain de ce dernier doit être beaucoup plus grand que le rapport $1/\beta = (Z_1 + Z_2)/Z_2$ (*fig.* 1, *a*), afin d'obtenir une régulation suffisamment précise; il faut, en outre, qu'il soit constant jusqu'à une fréquence élevée, de manière que le temps de montée soit faible.

Lorsqu'une impulsion de tension est appliquée à la borne E_2 du potentiostat, cet appareil doit, au début de la charge du condensateur C (*fig.* 1, *b*), débiter un courant intense. Le temps nécessaire pour que la tension entre Et et Re atteigne la valeur de consigne ne peut être inférieur à une certaine limite qui est fixée, soit par le temps de réponse de l'amplificateur, soit par les valeurs maximales de la tension (V_m) ou du courant (I_m) que peut fournir l'étage final de puissance. En se reportant au schéma équivalent à la cellule (et en négligeant l'influence de R_2, dont la valeur est généralement grande par rapport à celle de R_1), on constate que si C est faible, la durée de charge dépend du temps de réponse du potentiostat; d'autre part, si R_1 est faible, la valeur de C étant moyenne ou grande, la durée de charge dépend principalement de la valeur limite de I_m; enfin, si la résistance R_1 est grande, le facteur limitatif est la valeur finie de V_m, le courant dans le circuit extérieur étant au plus égal à V_m/R_1.

Un potentiostat a été effectivement construit en tenant compte de ce qui précède et des possibilités techniques actuelles. Le montage (*fig.* 2)

comprend un seul étage amplificateur de tension, équipé d'une pentode V_1 à forte pente et à résistance interne élevée. La résistance de charge anodique R_a, qui est faible, est réunie à une source de tension flottante T_1, dont le pôle négatif est maintenu au même potentiel que l'anode de V_1 au moyen d'un amplificateur As de gain unité. Dans ces conditions, le gain atteint environ 1500, tandis que le montage normal (la résistance R_a étant alors reliée à un point dont le potentiel est tel que le courant anodique soit le même) donnerait seulement un gain de 120. Le signal apparaissant à l'anode est appliqué à l'étage à charge cathodique constitué par le tube V_2, dont le potentiel de grille 2 est maintenu invariable à l'aide d'une source de tension flottante T_2; le gain de cet étage est ainsi très

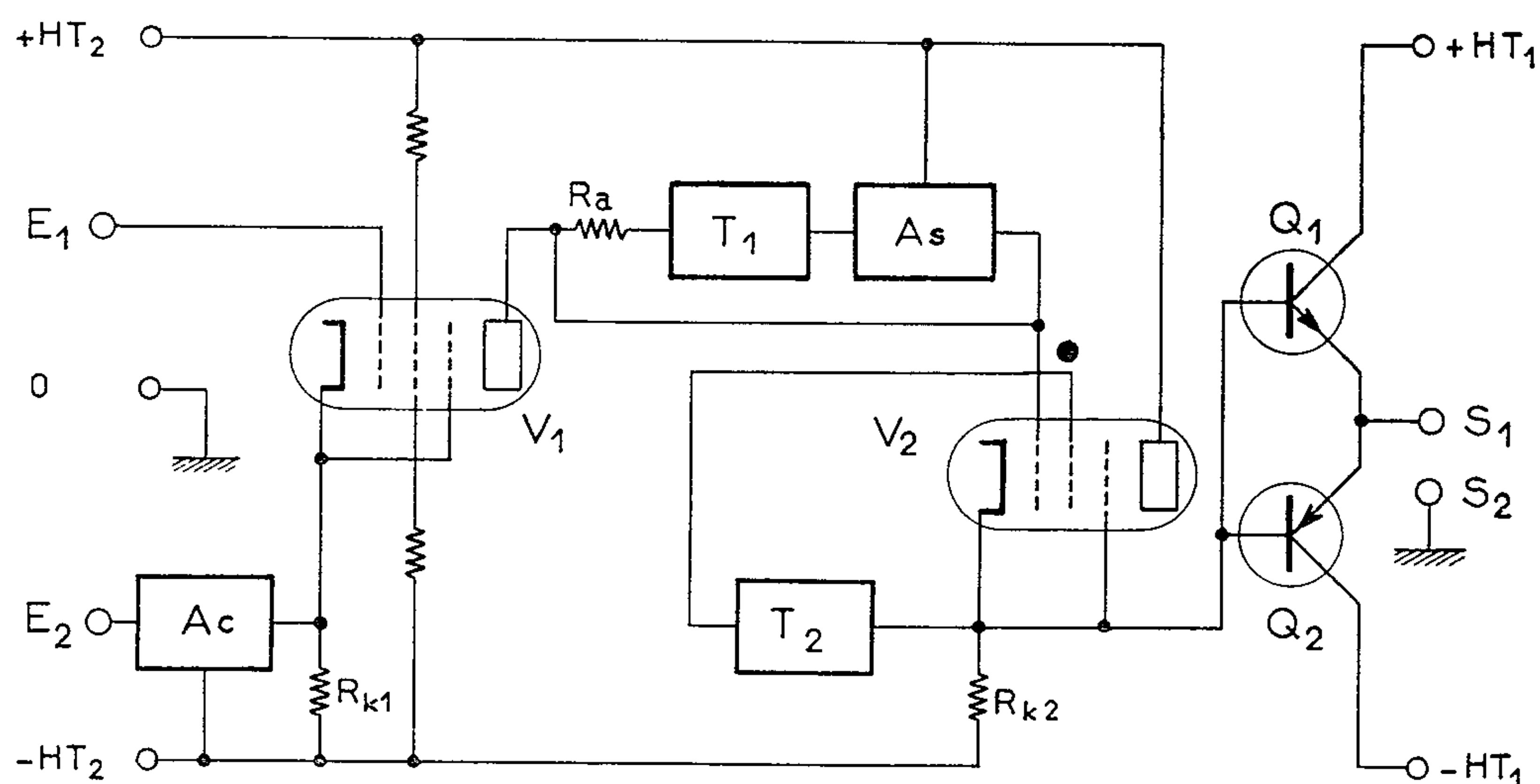


Fig. 2.

voisin de l'unité. L'étage de sortie comporte deux transistors de puissance Q_1 et Q_2, à fréquence de coupure élevée, montés en symétrie complémentaire. Plusieurs étages de gain unité sont utilisés en divers points du montage comme circuits de couplage, afin que la réponse en fréquence ne soit pas altérée par les capacités parasites dues notamment à la présence des sources T_1 et T_2. Le signal de consigne est appliqué à la cathode du tube V_1 par l'intermédiaire d'un amplificateur Ac à faible résistance différentielle de sortie. Cet amplificateur comprend trois étages; le premier est équipé d'un tube du même type que V_1 et travaillant dans les mêmes conditions, de telle sorte que la dérive soit réduite, par suite de la symétrie des étages d'entrée.

L'écart entre les fréquences de coupure des divers étages assure la stabilité en boucle fermée, même pour $\beta = 1$ (soit 63 dB de contre-réaction). Si le circuit d'utilisation comporte un élément capacitif important, il peut être nécessaire de brancher un circuit de correction (constitué, sous sa forme la plus simple, par un condensateur en série avec une résistance) entre l'anode de V_1 et la masse. Ceci permet également de modifier

les relations de phase en vue d'obtenir un temps de montée plus satisfaisant. Les éléments du montage doivent être disposés et le câblage doit être effectué de manière à réduire les capacités et inductances parasites. Le temps de montée *propre* de l'appareil (jusqu'à 99 % de la valeur imposée) est au plus égal à 1 μs, ainsi qu'on l'indique ci-après :

Tension de sortie (V).............	6	6	6	12	12	12
Résistance de charge (Ω)..........	∞	10	3,3	∞	10	6
Courant de sortie (A).............	0	0,6	1,8	0	1,2	2
Temps de montée (μs)............	0,25	0,40	0,40	0,40	1,0	1,0

Avec une charge capacitive (C = 1 à 10 μF), on obtient des temps de montée compris entre 1,5 et 10 μs, selon les conditions de l'opération (valeurs de R_1, de R_2 et de la tension imposée).

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) J. TACUSSEL, *Chimie moderne*, 7, 1962, p. 73.

(2) M. BONNEMAY, E. LEVART, A. A. PILLA et E. POIRIER d'ANGÉ d'ORSAY, Rapport n° 2 à la Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique, Convention n° 61 FR 075, 30 juin 1962, p. 20; *Rapport de synthèse*, 6 décembre 1962, p. 33.

(3) *Cf.* M. BONNEMAY et coll., *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4008.

(4) A. BEWICK, M. FLEISCHMANN et M. LILLER, *Electrochim. Acta*, 1, 1959, p. 83.

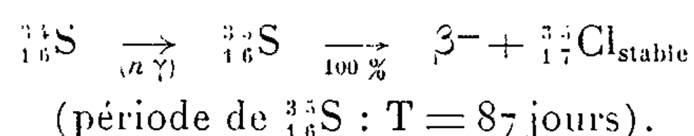
(*Laboratoire d'Électronique, 4, rue Carry, Lyon, 3e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Solubilité du soufre dans le fer de haute pureté.* Note (*) de M. **François Jamin-Changeart** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous décrivons une nouvelle méthode d'analyse du soufre par radioactivation. Elle nous a permis de révéler, dans le fer de haute pureté, une légère solubilité du soufre qui entraîne d'importantes variations des propriétés mécaniques du métal.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré par une étude métallographique sur des échantillons de fer de différentes puretés et soumis à des traitements de sulfuration et de recuits de diffusion, une abondante précipitation de sulfure aux joints des grains des fers les moins purs et l'absence totale d'une telle précipitation dans le cas d'un fer de haute pureté. Cependant une nouvelle technique d'analyse quantitative du soufre mise au point au laboratoire (2) nous a permis de montrer une légère pénétration de soufre dans le réseau du fer très pur. La formation de cette solution solide entraîne d'importantes variations des propriétés mécaniques du métal.

L'analyse du soufre se fait par radioactivation. Après irradiation de 150 h dans les neutrons thermiques de l'échantillon de fer, on sépare chimiquement le soufre et l'on compare son activité à celle d'un étalon irradié dans les mêmes conditions. L'étalon soufre est une solution de $(NH_4)_2SO_4$ à 20 mg/l. Seule la réaction $n\gamma$ sur le ^{34}S est à la base du dosage :



$$^{34}_{16}S \xrightarrow[(n\gamma)]{} {}^{35}_{16}S \xrightarrow[100\,\%]{} \beta^- + {}^{35}_{17}Cl_{\text{stable}}$$

(période de $^{35}_{16}S$: T = 87 jours).

Pour doser le soufre nous le recueillons au moyen de la technique des entraîneurs sous forme d'un précipité de $BaSO^4$. Cette précipitation est quantitative et sélective. La majeure partie du fer est extraite à l'éther et les dernières traces sont éliminées par précipitation de l'hydroxyde par l'ammoniaque en présence d'ion Fe^{3+} inactif entraîneur. Avant comptage nous vérifions au spectromètre γ l'absence de tout élément actif tel que fer, cobalt, chrome, antimoine. Les dosages ont été répétés plusieurs fois sur divers échantillons sulfurés et non sulfurés. Les résultats de ces différentes analyses sont résumés dans le tableau ci-dessous. Chaque valeur ainsi figurée représente la moyenne de nos différents dosages. Nous avons aussi noté les écarts par rapport aux valeurs extrêmes mesurées.

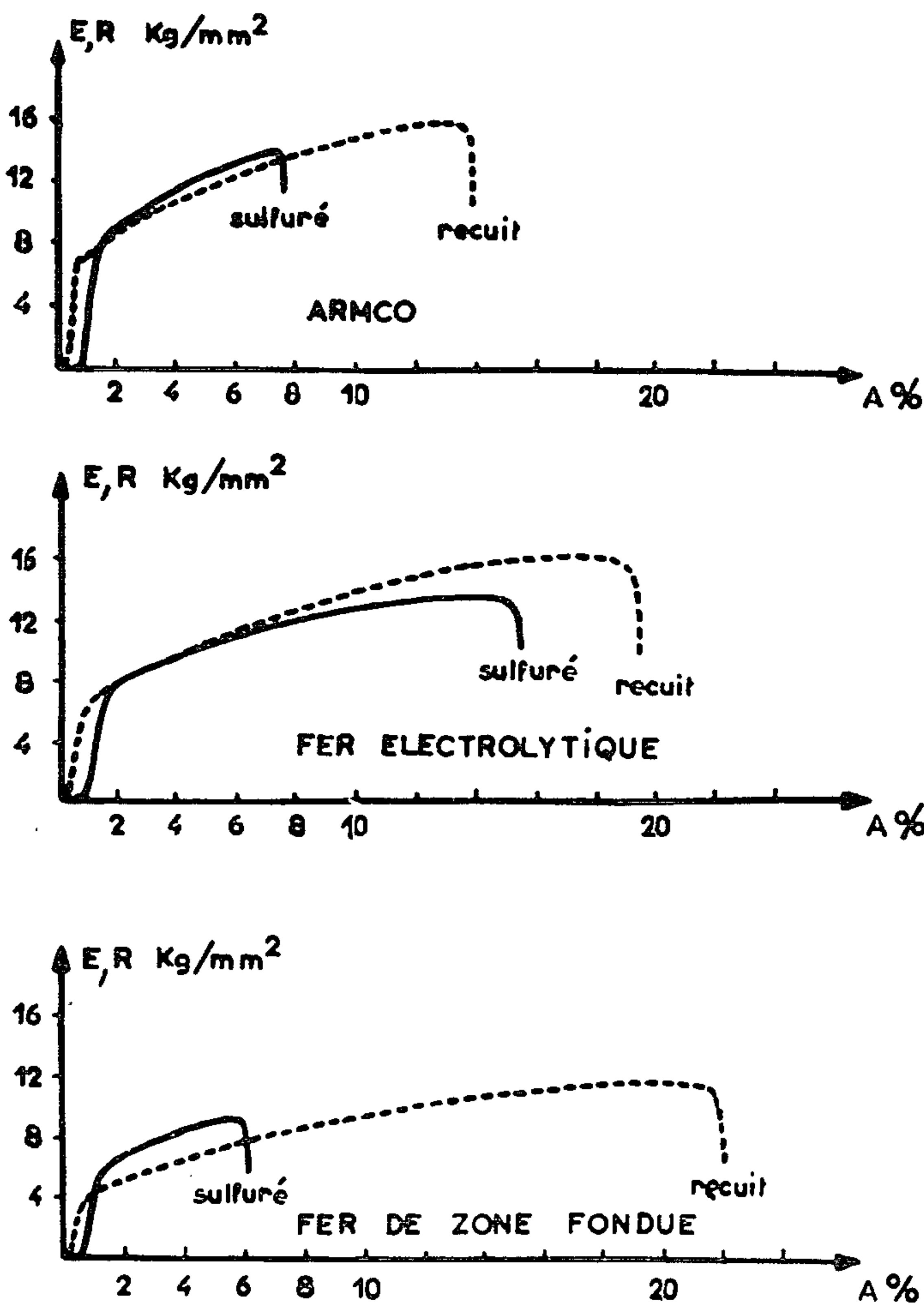
Armco.

Découpé dans une tôle	150 ± 20.10^{-6}
Recuit 4 jours à 850°C dans l'hydrogène	80 ± 5 »
Sulfuré 5 jours à 850°C dans le mélange H_2S et argon	230 ± 20 »

Zone fondue.

Recuit 4 jours à 850°C dans l'hydrogène....................	3 ± 1.10^{-6}
Sulfuré 5 jours à 850°C dans le mélange H_2S + argon.......	65 ± 1 »
Sulfuré 5 jours à 850°C en ampoule scellée.................	45 ± 1 »

Rappelons que nous avons observé micrographiquement une précipitation de sulfure dans le cas du fer Armco; ainsi les 230.10^{-6} mesurés correspondent à la somme du soufre en solution solide et du soufre précipité



Variations des propriétés mécaniques du fer après sulfuration.

à l'état de sulfure, alors que dans le fer de zone fondue les valeurs 45 et 65.10^{-6} correspondent uniquement à du soufre en solution solide. Soulignons que ces valeurs déterminées dans le fer très pur restent nettement en dessous de toutes les limites de solubilité déjà signalées dans la littérature pour le fer α (3). Cette importante diminution peut s'interpréter par une plus grande pureté du métal. En effet la présence d'impuretés dans le réseau métallique et l'accroissement des défauts et dislocations facilitent la pénétration du soufre.

Ces résultats sont confirmés par une étude des propriétés mécaniques. Nous avons étudié les variations des grandeurs mécaniques telles que limite élastique et allongement des trois catégories de fers utilisés avant et après traitement de sulfuration. Nous constatons que les limites élastiques des trois fers augmentent quand le soufre pénètre dans le métal alors que les allongements de nos éprouvettes subissent des diminutions.

Les plus grands écarts sont enregistrés sur le fer de zone fondue (fig.). Ainsi une quantité plus faible de soufre introduite dans le fer pur conduit à des variations plus importantes de ses propriétés mécaniques que celles produites par des quantités plus grandes de soufre dans les fers moins purs. On confirme ici, par conséquent, qu'une faible quantité d'impureté introduite dans le réseau d'un métal pur change brusquement ses propriétés mécaniques et les variations vont en augmentant au fur et à mesure que le métal utilisé est plus pur.

Ainsi il semble que la solubilité du soufre dans le fer de haute pureté ne tende pas à s'annuler comme c'est le cas pour l'oxygène (4). Elle atteint 45 à 60.10^{-6} ainsi que l'a montré l'analyse radiochimique. Cette pénétration est suffisante pour qu'on puisse enregistrer des variations de plus de 100 % dans la limite élastique et de plus de 60 % dans l'allongement.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) F. Jamin-Changeart et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2604.
(2) M. Cuypers, *Thèse*, Paris (sous presse); Communication personnelle.
(3) Ainslie et Seybolt, *Act. Met.*, 8, 1960, p. 523-528.
(4) R. Sifferlen, *Thèse*, Paris, 1958.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du préécrouissage à 20°C sur la déformation plastique de l'uranium polycristallin à — 196°C.* Note (*) de MM. **André Lemogne**, **Jean Morin** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié l'influence d'une prédéformation à 20°C sur le comportement plastique de polycristaux d'uranium à — 196°C. Au-delà d'environ 2 % d'allongement à 20°C, la contrainte de rupture à — 196°C et la contrainte d'écoulement plastique atteinte à 20°C sont dans un rapport constant.

La contrainte de rupture d'un métal dépend très sensiblement du taux de déformation plastique qui a précédé cette rupture. En particulier, à basse température, où la fracture par clivage intervient pour de nombreux métaux après un très faible allongement, une prédéformation à la température ambiante augmente considérablement le niveau des propriétés mécaniques [1].

Indépendamment du durcissement apporté par l'écrouissage, tous les métaux possédant une limite élastique ont une contrainte de rupture qui augmente avec la température décroissante, parallèlement à leur limite élastique, laquelle dépend très fortement de la température [2]. Il en va différemment de l'uranium polycristallin; dépourvu de limite élastique dès la température ambiante, allongement plastique et contrainte de rupture décroissent quand on abaisse la température [3]. Il est donc intéressant de connaître l'influence d'un préécrouissage sur son comportement plastique à — 196°C.

Nous avons déformé par traction à 20°C une série d'éprouvettes d'uranium de pureté nucléaire courante (taille du grain, 30 μ) à des taux d'allongement différents, compris entre 0 et 5,5 %. Après décharge, nous immergeons immédiatement l'éprouvette dans l'azote liquide et la tractionnons jusqu'à la rupture. La vitesse de traction utilisée est de 0,90 %, $10^{-2}.s^{-1}$.

Nous avons observé, contrairement à ce qui se produit pour d'autres métaux [1], que la contrainte de rupture σ_r à — 196°C devient rapidement inférieure à la contrainte d'écoulement plastique σ_{ep} correspondant à l'écrouissage introduit à la température ambiante. La figure 1, où le rapport $R = \sigma_{ep}/\sigma$ est porté en fonction du préécrouissage à 20°C, montre qu'à partir de 1 %, R devient supérieur à 1, pour atteindre au-delà de 2% une valeur constante égale à 1,25. De plus, l'allongement précédant la rupture à — 196°C augmente continûment avec le préécrouissage, très rapidement jusqu'à 1 %, mais beaucoup plus lentement ensuite (*fig.* 1, courbe inférieure). Ainsi, au-delà de 2 %, le lieu des contraintes de rupture à — 196°C se situe en dessous de la courbe de déformation plastique à 20°C, mais parallèlement à celle-ci.

σ_r inférieur à σ_{ep} peut s'expliquer, d'une part par l'absence de limite élastique et par suite du départ de la déformation plastique dès les plus

faibles contraintes à — 196°C, d'autre part par la fissuration intergranulaire observée à la température ambiante même pour de faibles déformations (1 à 1,5 %) (*fig.* 2).

L'initiation rapide de fissures à 20°C par traction est probablement due au nombre restreint de systèmes de glissement insuffisant pour assurer, sans perturbations aux joints de grain, la déformation de l'agrégat polycristallin selon le critère de Taylor ([4]). La présence de ces fissures, tout en entraînant une rupture prématurée à 20°C, ne fragilise pas le métal d'une manière catastrophique, certainement parce que la température

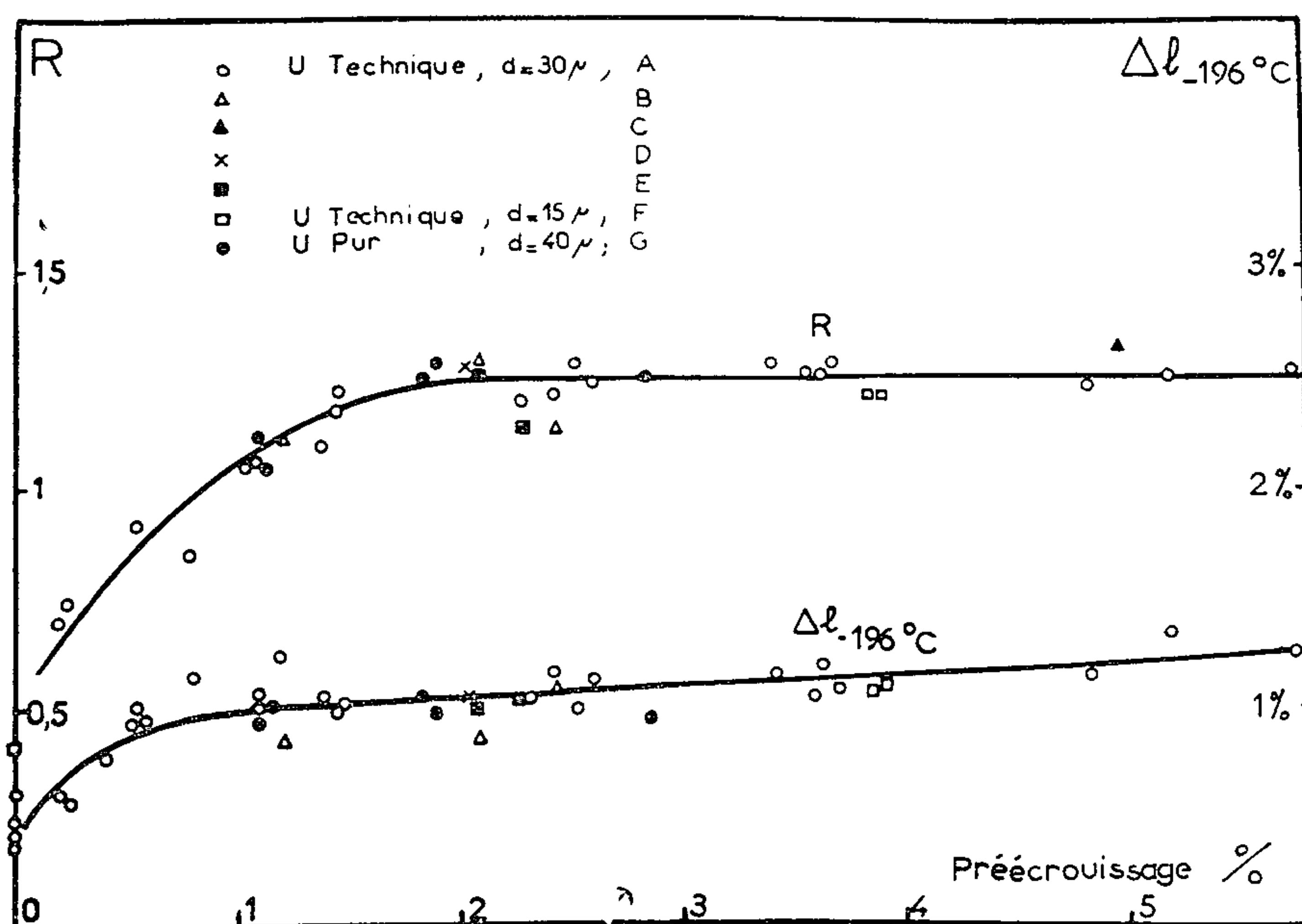


Fig. 1. — Influence du préécrouissage sur le rapport $R = \sigma_{ep}/\sigma_r$.
Différentes conditions de prédéformation correspondent à :
A, 0,90 %. $10^{-2}.s^{-1}$ à 20°C; B, 0,11 %. $10^{-2}.s^{-1}$ à 20°C; C, 0,90 %. $10^{-2}.s^{-1}$ à 100°C; D, 0,11 %. $10^{-2}.s^{-1}$ à 20 et à — 196°C; E, 0,90 %. $10^{-2}.s^{-1}$ à 20°C et 0,11 %. $10^{-2}.s^{-1}$ à — 196°C; F, 0,90 %. $10^{-2}.s^{-1}$ à 20°C; G, 0,90 %. $10^{-2}.s^{-1}$ à 20°C.

est suffisamment élevée pour empêcher leur propagation fragile. Au contraire, à — 196°C, l'uranium est extrêmement fragile ([3]) et l'observation d'éprouvettes déformées entièrement à cette température nous a prouvé que la rupture était transcristalline, sans qu'une seule fissure inter- ou intracristalline puisse être détectée (*fig.* 3). Par suite, dans le métal prédéformé à l'ambiante, la présence de fissures conduira à la rupture dès que la concentration de contraintes autour de la fissure la mieux située dépassera la résistance au clivage du métal.

De plus, si la fissuration est liée exclusivement au mécanisme de la déformation plastique de l'uranium et si elle conditionne bien la résistance à la rupture à — 196°C, le rapport R ne doit pas dépendre de la pureté

du métal. En outre, R doit être indépendant des conditions de prédéformation par rapport à la transition ductile-fragile, à savoir que si notre étude a été menée dans un domaine où l'uranium est relativement fragile, la fissuration se produit également quand le métal est rendu plus ductile, soit par diminution du diamètre du grain ou de la vitesse de traction,



Fig. 2. — Fissuration intergranulaire sur l'uranium pur par déformation plastique à la température ambiante. (G × 150.)



Fig. 3. — Rupture transcristalline à — 196°C sur l'uranium pur. (G × 300.)

soit par augmentation de la pureté ou de la température de déformation. Ainsi :

— en utilisant une grosseur de grain de 15 μ avec l'uranium technique, grosseur de grain plus petite que celle assurant la transition ductile-fragile ([3]);

— en utilisant un uranium plus pur ([5]), dont le diamètre de grain est de 40 μ;

— en prédéformant à + 100°, au-delà de la température de transition ductile-fragile;

— en abaissant de huit fois la vitesse de traction, soit à 20°, soit à — 196°C, soit aux deux températures à la fois;

on constate que le rapport R demeure à peu près constant (*fig.* 1).

En conclusion, l'absence de limite élastique ([6]) et la fissuration intergranulaire sont responsables de contraintes de rupture à — 196°C, inférieures aux contraintes d'écoulement plastique imposées préalablement à 20°C.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) D. J. Mc Adam, G. W. Geil et R. W. Mebs, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 172, 1947, p. 323.

([2]) D. Mc Lean, *Mechanical Properties of Metals*, J. Wiley and Sons, New York, 1962.

([3]) A. Lemogne, J. Morin et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2032 et 3170.

([4]) G. I. Taylor, *J. Inst. Metals*, 62, 1938, p. 307.

([5]) L'uranium est d'origine électrolytique, refondu sous vide. Pour différencier sa pureté de celle de l'uranium technique, nous donnons ci-dessous le rapport des résistances à 293°K et 20°K.

$$\text{U pur : } \frac{R\ 293^\circ K}{R\ 20^\circ K} = 20, \qquad \text{U technique : } \frac{R\ 293^\circ K}{R\ 20^\circ K} = 8.$$

(Communication privée, Jacques Pascal.)

([6]) Des expériences similaires, réalisées sur des monocristaux d'uranium, montrent que la contrainte de rupture à — 196°C est largement supérieure à la contrainte d'écoulement plastique atteinte à 20°C.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École Nationale des Mines de Paris.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymérisation radiochimique en phase solide.* Note (*) de M. **Adolphe Chapiro**, Mme **Anna-Maria Jendrychowska-Bonamour** et M. **Daniel Roussel**, transmise par M. Georges Champetier.

La copolymérisation du styrène avec le méthacrylate de méthyle et l'acrylonitrile a été étudiée à — 78° dans un milieu rigide en amorçant la réaction par les rayons γ. La cinétique de ces réactions ainsi que la composition des copolymères permettent de conclure que ces copolymérisations procèdent par un mécanisme radicalaire, la réaction de terminaison étant très fortement ralentie.

Depuis quelques années, de nombreux monomères ont été polymérisés en phase solide, la réaction étant le plus souvent amorcée par les radiations ionisantes ([1]). Quelques essais ont également été tentés en vue de copolymériser des mélanges solides de deux monomères. Des expériences de ce genre présentent un grand intérêt car elles permettent en principe de distinguer entre plusieurs mécanismes possibles (radicalaire ou ioniques) et peuvent également fournir des renseignements sur les facteurs qui gouvernent la réactivité des molécules à l'état solide. Malheureusement, de telles expériences sont difficiles à réaliser dans des conditions satisfaisantes, car la cristallisation d'un mélange de deux substances non isomorphes conduit en général à la simple juxtaposition de zones cristallines de l'un et l'autre composé. On ne peut donc pas obtenir de répartition uniforme de deux monomères dans un cristal sauf dans les cas exceptionnels où ces deux monomères sont isomorphes [([2]), ([3])]. Or, il a été trouvé dans ce laboratoire que des polymérisations pouvaient avoir lieu en phase vitreuse, le monomère étant dispersé dans un composé convenable. C'est ainsi que le méthacrylate de méthyle se polymérise beaucoup plus aisément dans le verre formé à basse température par les solutions de ce monomère dans l'huile de paraffine que dans le monomère pur cristallisé [([4]), ([5])]. Ce résultat a été étendu à d'autres monomères : acrylate de méthyle, acétate de vinyle, styrène ([5]) et chlorure de vinyle ([6]). La possibilité de disperser d'une façon homogène deux monomères différents dans un verre nous a incités à examiner les copolymérisations dans de tels milieux. Nos expériences ont été conduites à — 78°. La réaction était amorcée par les rayons γ du cobalt 60; l'intensité mesurée à l'aide du dosimètre ferreux-ferrique, était de 16,2 rad/s. Deux couples de monomères ont été examinés : le couple styrène (St)-méthacrylate de méthyle (MAM) et le couple styrène-acrylonitrile (AN).

1° *Styrène-méthacrylate de méthyle.* — La figure 1 représente la variation de la vitesse de copolymérisation en fonction de la composition du mélange St-MAM pour les mélanges solides : monomères, 20 %; huile de paraffine, 80 %. La forme de cette courbe est tout à fait semblable à celle

obtenue par Walling [7] qui a amorcé la copolymérisation de ce même couple de monomères par l'azobisisobutyronitrile à 60°, en phase liquide. Nous avons pu d'ailleurs rendre compte de la forme de notre courbe à l'aide de l'équation suivante valable pour la copolymérisation de deux monomères A et B par un mécanisme radicalaire [7] :

$$V = -\frac{d([A]+[B])}{dt}$$

$$= \left(\delta_A^2 \frac{V_A^2}{[A]^2} + \delta_B^2 \frac{V_B^2}{[B]^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2}{(r_1^2\delta_A^2[A]^2 + 2\Phi r_1 r_2 \delta_A \delta_B [A][B] + r_2^2\delta_B^2[B]^2)^{\frac{1}{2}}}.$$

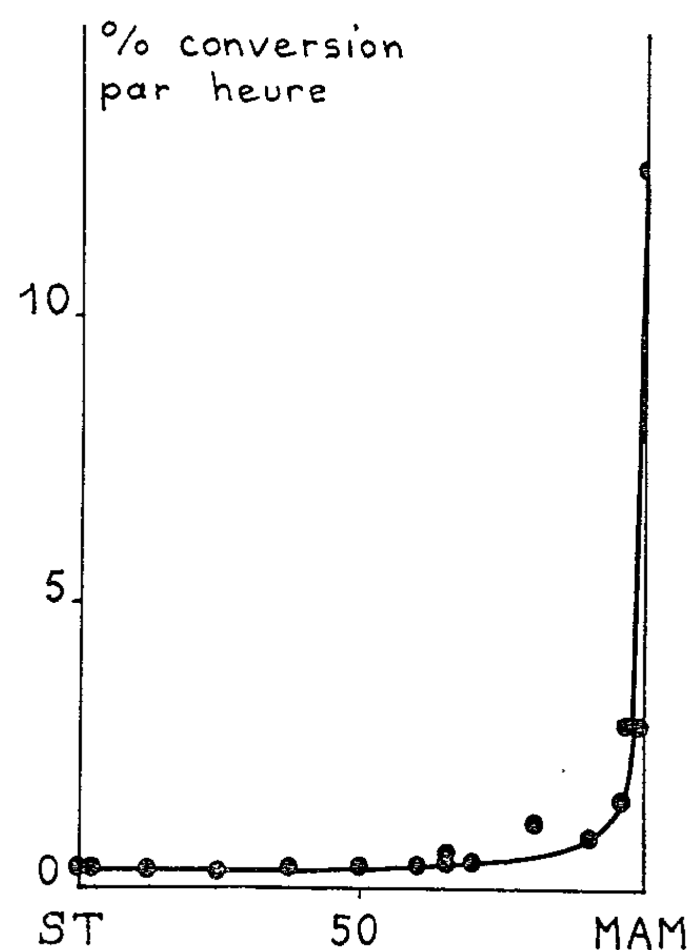


Fig. 1. — Variation de la vitesse de copolymérisation radiochimique d'un mélange de styrène et de méthacrylate de méthyle en fonction de sa composition dans des solutions solides renfermant 80 % d'huile de paraffine.

Cependant les constantes δ_A et δ_B que nous avons déterminées pour les deux monomères à partir des vitesses et des poids moléculaires :

$$\delta_{A_{(MAM)}} = \frac{k_{tAA}^{\frac{1}{2}}}{k_{pAA}} = 4,10, \qquad \delta_{B_{(St)}} = \frac{k_{tBB}^{\frac{1}{2}}}{k_{BB}} = 33,8$$

sont environ 1000 fois plus petites que les valeurs qu'on obtient en recalculant les données de la littérature pour — 78° [[8], [9]]. Ce résultat montre que la réaction de terminaison est très lente dans le milieu vitreux, ce qui explique, tout au moins en partie, pourquoi la polymérisation est tellement rapide.

Pour la constante de terminaison « croisée »

$$\Phi = \frac{k_{tAB}}{k_{tAA}^{\frac{1}{2}} k_{tBB}^{\frac{1}{2}}},$$

nous avons trouvé des valeurs variables selon la composition du mélange. Un résultat analogue a été signalé par Atherton et North ([10]) pour des copolymérisations en phase liquide.

Les compositions des copolymères confirment le mécanisme radicalaire de la réaction. Ces compositions sont en effet très voisines de celles qu'on obtient en amorçant la réaction par des initiateurs radicalaires en milieu liquide. Il en résulte en particulier que les rapports des réactivités de ces deux monomères sont pratiquement les mêmes dans le milieu vitreux que dans les mélanges liquides.

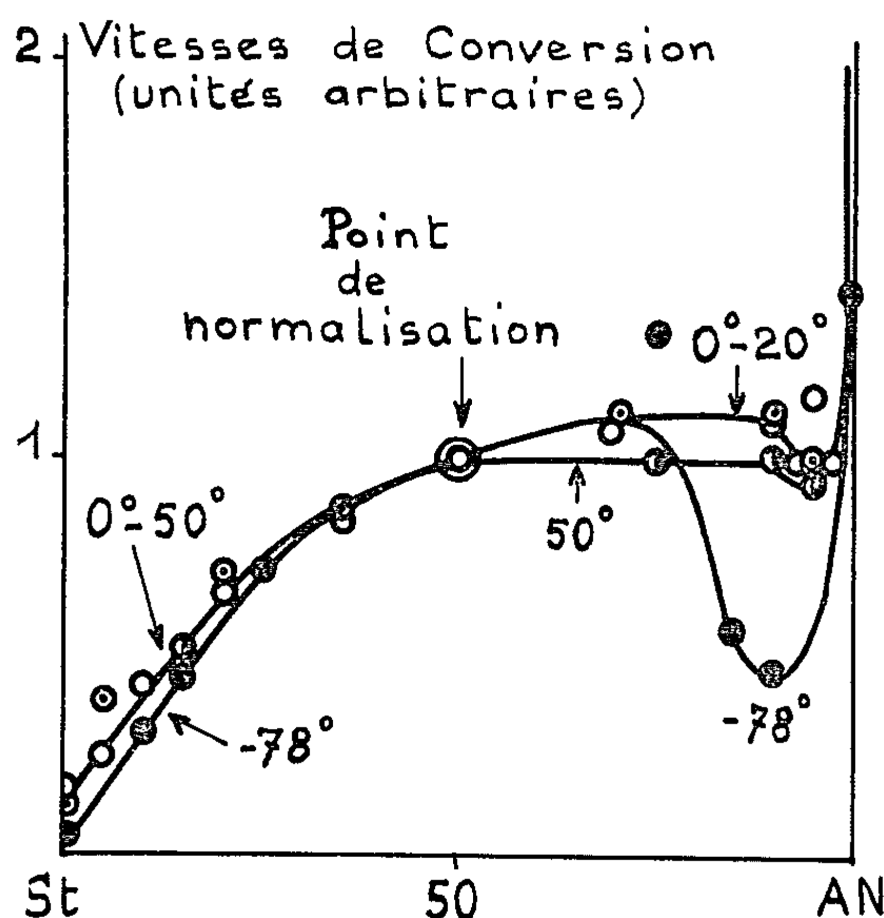


Fig. 2. — Variation de la vitesse de copolymérisation radiochimique d'un mélange de styrène et d'acrylonitrile en fonction de sa composition.

Points noirs : réaction à — 78° dans des solutions renfermant 80 % d'adipates d'isodécyle. Les autres points ont été obtenus à 0, 20 et 50°. Les courbes ont été normalisées par rapport aux mélanges 50-50.

2° *Styrène-acrylonitrile*. — L'acrylonitrile n'étant pas miscible à l'huile de paraffine, nous avons étudié ce couple de monomères dans une huile formée d'un mélange d'adipates d'isodécyle isomères. Cette huile forme un verre à basse température. Des expériences avaient montré que la relation entre la vitesse de polymérisation et la concentration du monomère dans ce mélange était la même que celle trouvée pour l'huile de paraffine. Il faut remarquer cependant qu'à — 78°, les mélanges renfermant 20 % de monomères n'étaient pas encore figés en un verre, mais formaient un « gel » assez rigide. Ce système représente donc un cas intermédiaire entre un verre et un liquide mobile. Ici encore, nous avons obtenu des résultats tout à fait conformes à ceux que donne la copolymérisation de ce même couple de monomères. En particulier, la courbe des vitesses en fonction de la composition du mélange des monomères à — 78° était semblable à celle que nous avions obtenue en copolymérisant le même

mélange en phase liquide à 0, 20 et 50° dans des conditions d'irradiation analogues ([11]). La figure 2 représente les différentes courbes; celles-ci sont normalisées par rapport à la vitesse observée avec les mélanges 50-50. Les différences qui apparaissent pour les mélanges riches en acrylonitrile sont imputables aux perturbations introduites dans la cinétique de la réaction par la précipitation du polymère. Les rapports des réactivités des deux monomères déduits de la composition des copolymères sont également très voisins, que la réaction soit effectuée dans le gel à — 78° ou en phase liquide à 0, 20 ou 50°.

Nous pouvons donc conclure de ce qui précède que la polymérisation radiochimique des monomères vinyliques dans les milieux examinés ici (verre ou gel) procède par un mécanisme radicalaire comme en phase liquide et que la réactivité des monomères n'est pratiquement pas modifiée par la rigidité du milieu. Par ailleurs, la rapidité des réactions observées dans ces milieux semble être principalement due à la lenteur (ou même peut-être à l'absence presque totale) de la terminaison des chaînes.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) *Voir* M. MAGAT, *Polymer*, 2, 1962, p. 449; A. CHAPIRO, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Paris, 1963 (*J. polym. Sc.*) (sous presse).

(2) J. ZURAKOWSKA-ORSZAGH, *Symposium de Chimie des Radiations*, Tihany (Hongrie), septembre 1962.

(3) C. S. H. CHEN et D. G. GRABAR, *J. polym. Sc.* (sous presse).

(4) Y. AMAGI et A. CHAPIRO, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 537.

(5) A. CHAPIRO et M. PERTESSIS, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(6) D. ROUSSEL, Résultats non publiés.

(7) C. WALLING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1930.

(8) A. V. TOBOLSKY et J. OFFENBACH, *J. polym. Sc.*, 16, 1955, p. 311.

(9) M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEBILACQUA et E. J. HART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 497.

(10) J. N. ATHERTON et A. M. NORTH, *Trans. Farad. Soc.*, 58, 1962, p. 2049.

(11) A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, Résultats non publiés.

(*Laboratoire de Chimie des Radiations du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Transformation du benzène en présence d'hydrogène sur des catalyseurs constitués d'un élément métallique déposé sur un support silico-aluminique.* Note (*) de MM. **Claude Clément**, **Michel Derrien** et **Roger Montarnal**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs prouvent l'existence d'un système de réactions jumelles et consécutives dans la transformation du benzène en présence d'hydrogène sur catalyseur du type bifonctionnel et en phase gazeuse.

Plusieurs tentatives [(1) à (5)] ont été faites pour mettre en évidence les formes intermédiaires ou établir le mécanisme de la transformation des benzène, cyclohexane et méthylcyclopentane sous pression d'hydrogène en présence de catalyseurs bifonctionnels. Les travaux réalisés ne permettent pas de démontrer un concept général, soit parce qu'ils ont été effectués dans un domaine restreint [(1), (5)], soit parce qu'ils n'étayent pas suffisamment les idées émises [(2), (3), (4)].

Nous avons entrepris une étude cinétique visant à établilr le schéma réactionnel de la transformation du benzène en cyclohexane, méthylcyclopentane et produits craqués.

L'expérimentation a été réalisée en phase gazeuse dans un réacteur fonctionnant en dynamique et les analyses effectuées par chromatographie.

Dans le premier stade de l'étude, nous avons supprimé les réactions de craquage pour démontrer plus facilement le mécanisme de formation du méthylcyclopentane, en nous plaçant dans un domaine favorable aux seules réactions d'hydrogénation et d'isomérisation ($T = 350°C$, $P = 50$ bars, rapport molaire hydrogène/hydrocarbure $= 16$) et en utilisant un catalyseur de faible activité craquante. Les seuls produits formés dans ces conditions sont effectivement le cyclohexane et le méthylcyclopentane.

Nous avons effectué une première série d'expériences à faible taux de transformation, afin de comparer les débits des divers réactifs étudiés (cyclohexène, benzène, cyclohexane) nécessaires pour obtenir une même conversion en méthylcyclopentane ; les résultats sont présentés dans le tableau I.

Tableau I.

Influence de la nature du réactif sur le débit nécessaire pour obtenir un même pourcentage de méthylcyclopentane.

$T = 350°C$; $P = 50$ bars; $\frac{H_2}{HC} = 16$; % molaire $CH_3C_5H_9 = 5$.

Catalyseur : Pt (0,05 %) SiO_2 (87 %) ; Al_2O_3 (13 %) ; poids = 3,84 g.

Réactif.	Cyclohexène.	Benzène.	Cyclohexane.
Débit nécessaire (moles-h^{-1})	2,4	1,91	0,56

On voit que le cyclohexane ne peut intervenir comme intermédiaire dans la formation du méthylcyclopentane à partir du benzène puisqu'il est moins réactif que ce dernier. Par contre, le cyclohexène apparaît comme constituant un des éléments possibles du mécanisme réactionnel.

Dans ces conditions, le cyclohexane et le méthylcyclopentane doivent se former à partir du benzène suivant un système de réactions jumelles. Afin de vérifier ceci, nous avons entrepris une série d'expériences à conversion variable dont les résultats sont présentés dans la figure 1.

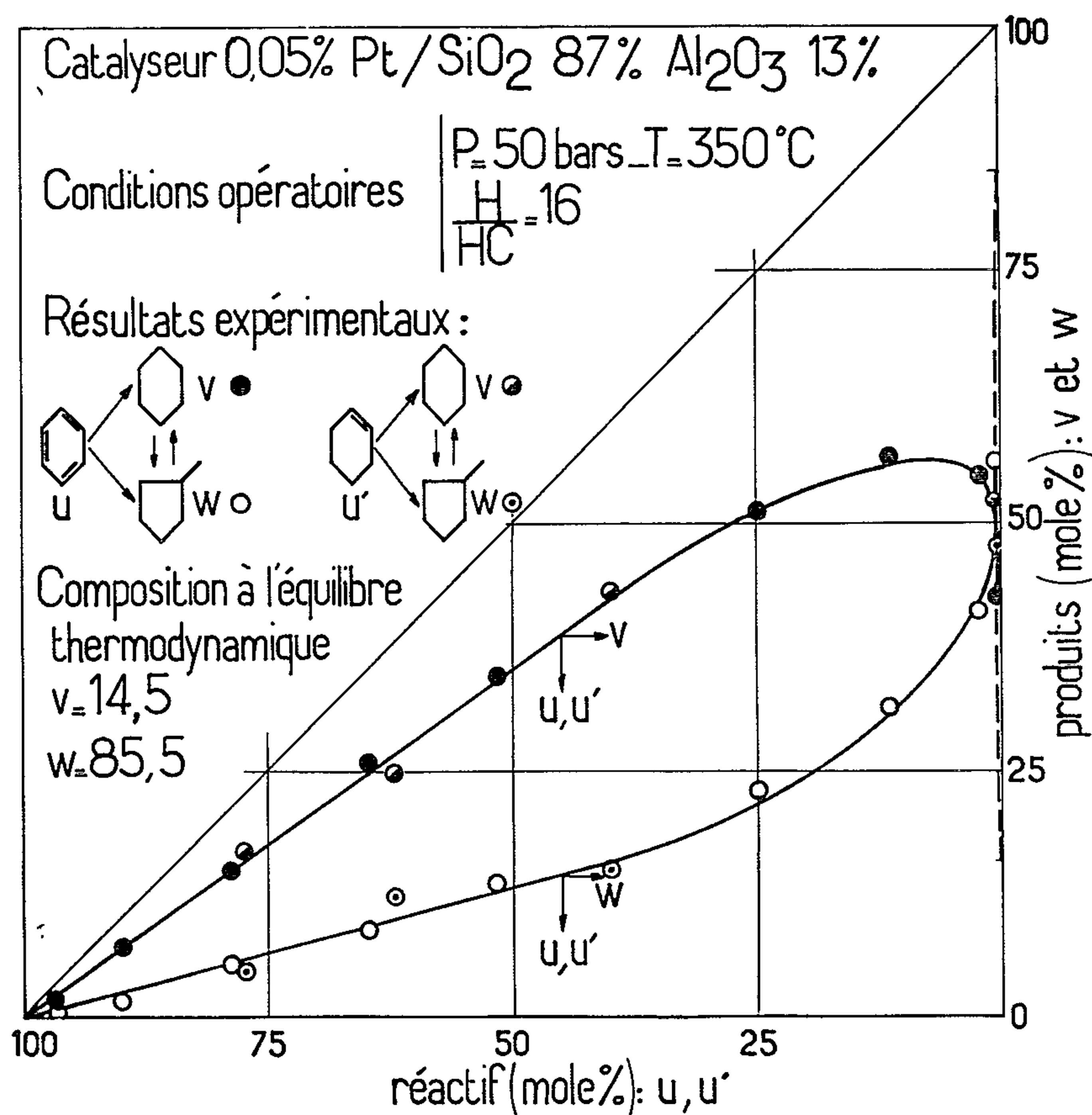


Fig. 1.

On constate effectivement que les tangentes initiales aux courbes expérimentales sont, pour les deux produits formés, nettement différentes de zéro, ce qui prouve la validité du schéma proposé.

De plus, le fait que le rapport cyclohexane/méthylcyclopentane reste pratiquement constant jusqu'à 70 % de transformation du réactif (cyclohexène ou benzène) est en faveur d'une cinétique formelle identique, par rapport au réactif, pour les deux voies d'évolution. La forme non linéaire de la seconde partie des courbes s'explique de la manière suivante : le rapport étant initialement supérieur à celui prévu par la thermodynamique,

il y a isomérisation du cyclohexane excédentaire en méthylcyclopentane. L'identité de la répartition obtenue avec le benzène et avec le cyclohexène renforce l'idée d'un intermédiaire cyclohexène.

Dans le second stade de l'étude, nous avons travaillé à plus haute température (450°C), afin de faire apparaître le craquage. Nous avons réalisé à partir du benzène, une série d'expériences, à conversion variable dont les résultats sont présentés dans la figure 2.

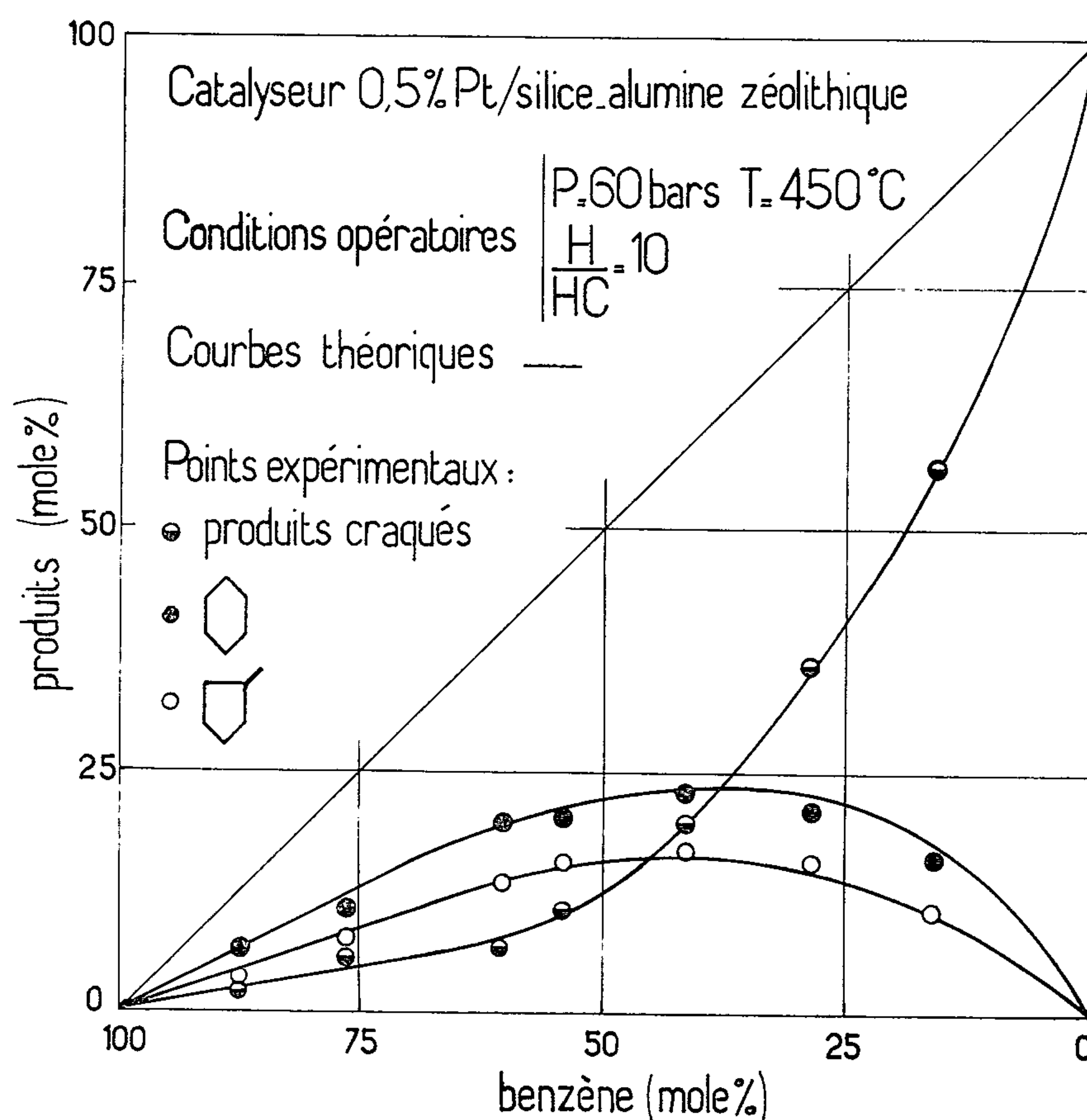
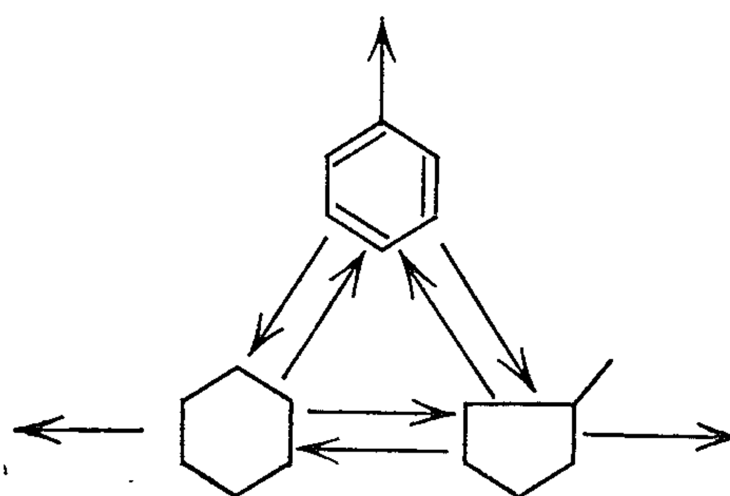


Fig. 2.

On constate que les valeurs des tangentes à l'origine aux courbes exprimant le pour-cent molaire des différents produits (cyclohexane, méthylcyclopentane et produits de craquage) en fonction de la conversion, sont toutes trois très nettement différentes de zéro. Ce résultat prouve également l'existence d'un système de réactions jumelles. Par ailleurs, le fait que les concentrations en cyclohexane et méthylcyclopentane passent par un maximum contrairement à la concentration en produits craqués, montre qu'au craquage initial du benzène se superpose un craquage consécutif des naphtènes formés.

L'interprétation de ces résultats expérimentaux peut conduire naturellement au schéma réactionnel suivant :



L'utilisation conjuguée du schéma précédent, de la répartition à l'équilibre et des valeurs des tangentes déduites de trois séries d'expériences correspondant respectivement aux trois réactifs du schéma a permis de tracer les courbes théoriques exprimant la répartition des produits pour toute la gamme des conversions.

L'accord entre ces dernières et les points expérimentaux semble confirmer le schéma réactionnel proposé. Ceci constitue un des critères d'accès au mécanisme de la transformation.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) J. Nicolai, R. Martin et J. C. Jungers, *Bull. Soc. chim. belges*, 57, 1948, p. 555.

(2) G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken et A. G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 134.

(3) H. Pines et A. W. Shaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1474.

(4) I. V. Kalechits, V. G. Lipovich, Y. V. Vykhovanets et V. N. Petrova, *Kinetics and Catalysis*, 2, 1961, p. 674.

(5) H. Gault, *J. pf. Catalysis*, 2, 1963, p. 152.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle apatite carbonatée synthétique.* Note (*) de MM. **Gilbert Bonel** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

On décrit la préparation d'une apatite carbonatée distincte de celle qui avait été obtenue par Wallaeys. Les paramètres cristallographiques et le spectre d'absorption infrarouge de cette apatite correspondent très sensiblement à ceux d'une apatite carbonatée naturelle, la francolite.

On sait que les apatites constituent une importante famille de composés isomorphes, dont le type est la fluorapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, et qui dérivent les uns des autres par des substitutions variées.

L'étude de ces substitutions a conduit Wallaeys à la préparation d'une apatite carbonatée par action, à 900°, du gaz carbonique sec sur l'hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [1]. La réaction consiste en une substitution de deux ions OH^- par un ion $CO_3^{=}$ [[2], [3]] : les ions $CO_3^{=}$ viennent alors se placer sur l'axe sénaire hélicoïdal de la maille de l'apatite. Le cliché 1 (*fig.* 1) représente le diagramme de rayons X de cette apatite (apatite A) : on sait

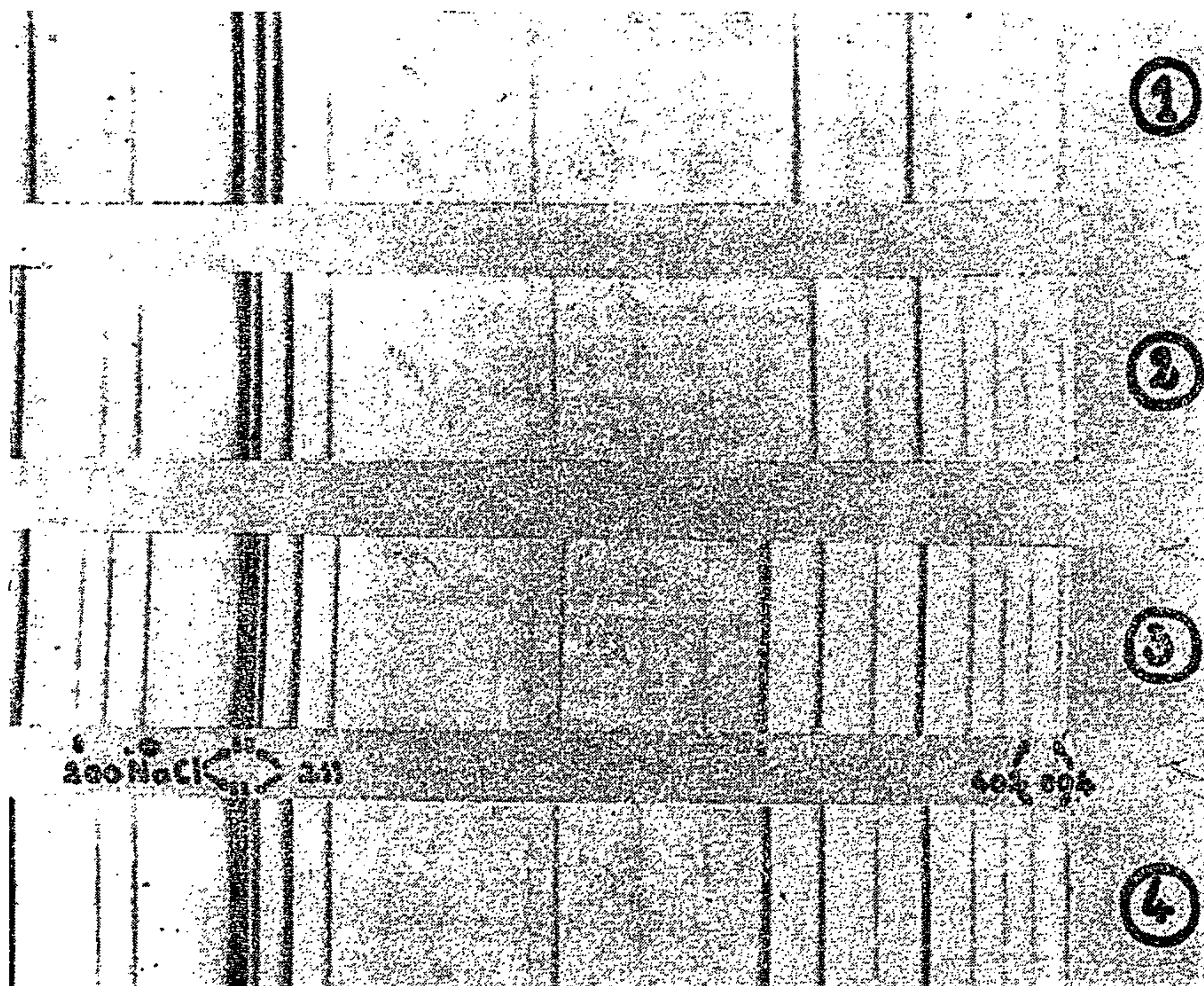


Fig. 1. — Diagrammes de rayons X.

1. Carbonate apatite synthétique de type A.
2. Coprécipité chauffé à 900° en atmosphère de gaz carbonique.
3. Apatite carbonatée synthétique de type B (I, raies du chlorure de sodium étalon; ●, raie de la calcite.)
4. Fluorapatite (I raies du chlorure de sodium étalon.)

qu'elle est caractérisée par un *paramètre a supérieur* à celui de l'hydroxy-apatite de départ, et par un *paramètre c légèrement inférieur* à celui de cette même apatite.

Mais on connaît d'autre part de nombreuses apatites carbonatées naturelles dont le *paramètre a est inférieur* à celui de l'apatite non carbonatée correspondante, et dont *le paramètre c est légèrement supérieur* à celui de cette même apatite [(4) à (8)]. On peut penser qu'il s'agit d'un autre type d'apatite carbonatée (apatite B) où les ions $CO_3^=$ se trouveraient dans des

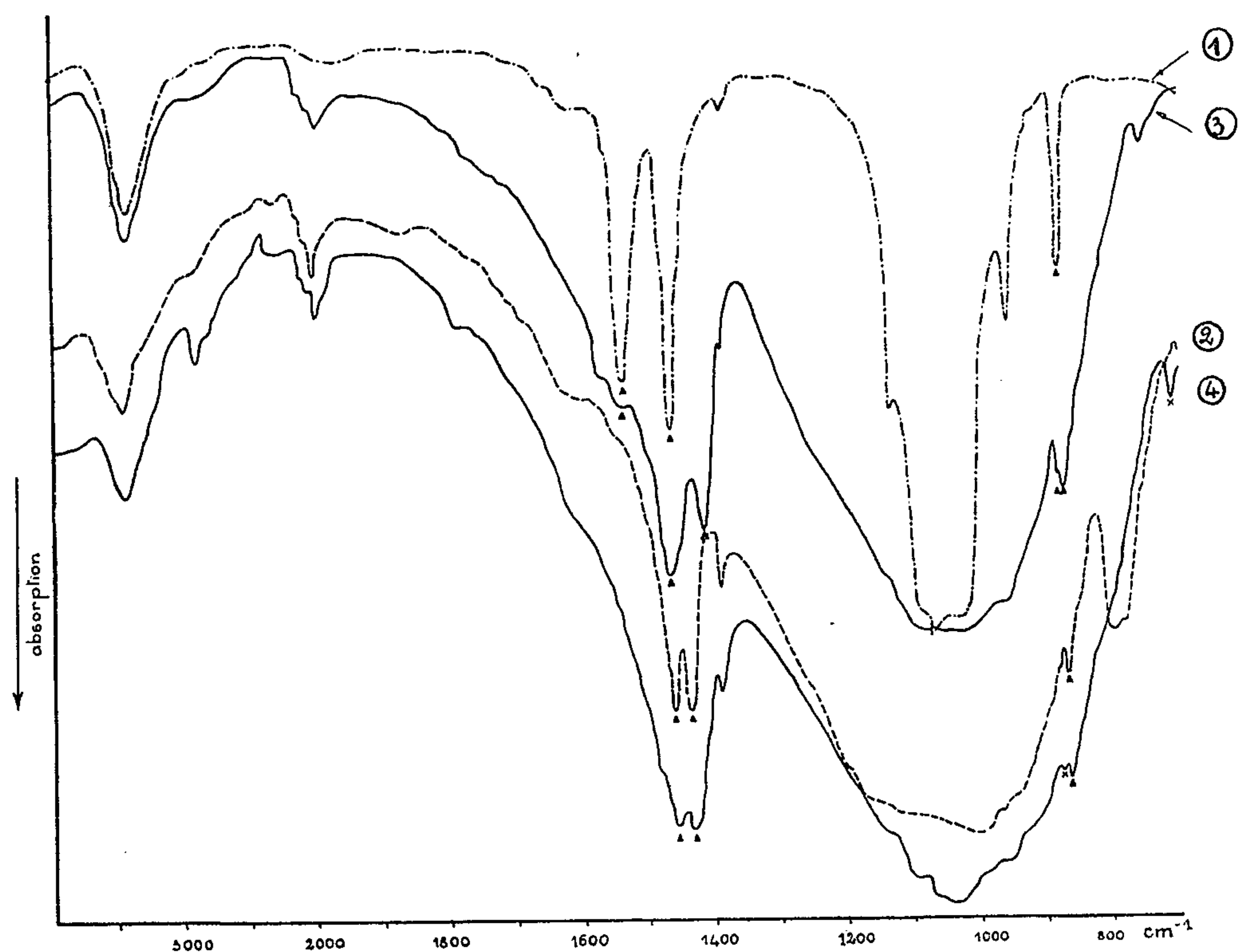


Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge.

▼ Bandes d'absorption des $CO_3^=$ inclus dans le réseau de l'apatite.
× Bandes d'absorption du $CO_3^=$ de la calcite.

1. Carbonate apatite synthétique de type A.
2. Apatite carbonatée naturelle de type B (francolite) chauffée à 900° en atmosphère de CO_2.
3. Coprécipité chauffé à 900° en atmosphère de CO_2.
4. Apatite carbonatée synthétique de type B.

sites différents de ceux de l'apatite A. Ce point de vue est confirmé par les spectres d'absorption infrarouge de ces deux types d'apatite (9) : on voit en effet sur la figure 2, que les bandes d'absorption des groupements $CO_3^=$ de l'apatite A se situent à 883, 1465 et 1542 cm^{-1} (courbe 1) tandis que les groupements $CO_3^=$ d'une apatite naturelle du type B (francolite) sont caractérisés par des bandes à 864, 1430 et 1455 cm^{-1} (courbe 2). On sait que ces différences dans les positions de bandes traduisent des différences dans l'environnement des groupements $CO_3^=$.

Nous avons préparé une apatite carbonatée du type B en utilisant une méthode de coprécipitation du phosphate et du carbonate de calcium déjà décrite par l'un de nous [10] : nous avons pensé que cette méthode permettrait de placer les groupements $CO_3^=$ dans tous les sites possibles du réseau. Mais nous avons introduit, en outre, des ions fluor au cours de la coprécipitation : on sait en effet que ces ions se placent sur l'axe sénaire hélicoïdal de la maille de l'apatite, et nous avons pu, de cette façon, bloquer partiellement la fixation des groupements $CO_3^=$ sur cet axe.

Nous avons étudié la structure du composé obtenu par chauffage du coprécipité, à 900°, dans une atmosphère de gaz carbonique sec destinée à éviter le départ des ions $CO_3^=$. La diffraction des rayons X montre qu'on est en présence d'une apatite pure dont les paramètres sont compris entre ceux de la fluorapatite et ceux de l'apatite carbonatée de type A (*fig.* 1, clichés 2, 4 et 1). On remarque en outre sur le spectre infrarouge de l'apatite obtenue cinq bandes caractéristiques du groupement $CO_3^=$. Ces bandes peuvent être classées en deux familles : un première famille constituée par les bandes 872, 1412 et 1462 cm^{-1} peut être attribuée aux groupements $CO_3^=$ placés dans les sites de l'apatite B (864, 1430 et 1455 cm^{-1} dans le spectre de l'apatite B pure); une seconde famille, constituée par les bandes 880 et 1542 cm^{-1} peut être attribuée aux groupements $CO_3^=$ placés dans les sites de l'apatite A (883 et 1542 cm^{-1} dans le spectre de l'apatite A pure). On peut donc considérer que les groupements $CO_3^=$ de cette apatite sont répartis dans deux sites différents.

Nous avons vérifié cette interprétation en faisant réagir cette apatite avec du fluorure de calcium, à 900°, en atmosphère de gaz carbonique sec. On observe, dans ces conditions, un déplacement par les ions fluor des groupements $CO_3^=$ situés sur l'axe sénaire hélicoïdal de la maille de l'apatite : le spectre d'absorption infrarouge de la nouvelle apatite obtenue (*fig.* 2, courbe 4) montre, en effet, que les bandes à 880 et 1542 cm^{-1} ont disparu après réaction. En outre, les bandes d'absorption des groupements $CO_3^=$ qu'elle contient encore se trouvent dans des positions identiques à celles de l'apatite carbonatée naturelle de type B (*fig.* 2, courbe 2). Enfin il apparaît sur le spectre, un ensemble de deux bandes à 873 et 711 cm^{-1} qui correspond aux groupements $CO_3^=$ de la calcite : on retrouve donc sous cette forme les ions $CO_3^=$ déplacés par chauffage avec le fluorure de calcium.

Le diagramme de rayons X de cette nouvelle apatite carbonatée synthétique (*fig.* 1, cliché 3), est nettement différent de celui de l'apatite préparée par Wallaeys (*fig.* 1, cliché 1). Il lui correspond un rapport *c*/*a* supérieur à celui de la fluorapatite (*fig.* 1, clichés 3 et 4). En fait, nous avons trouvé que les paramètres *a* et *c* de la nouvelle apatite carbonatée synthétique sont très voisins de ceux de la francolite. On a en effet :

	a (Å).	c (Å).
Carbonate apatite naturelle (francolite)	$9{,}36_1$	$6{,}88_9$
Carbonate apatite synthétique du type B	$9{,}35_9$	$6{,}89_3$

Enfin, on remarque sur le cliché 3 (*fig.* 1) une raie très faible : il s'agit d'une raie de la calcite, phase qui a été déjà révélée par spectrographie infrarouge (*fig.* 2, courbe 4).

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) R. WALLAEYS, *C. R. Coll. Intern. Chim. pure et appliquée*, Münster, Westph., 1954, p. 183.

(2) A. N. AKHAVAN NIAKI, G. MONTEL et R. WALLAEYS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1999.

(3) S. MOHSENI-KOUTCHESFEHANI et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1161.

(4) J. W. GRUNER et D. MC CONNELL, *Z. Kirst.*, 97, 1937, p. 208; D. MC CONNELL, *Bull. Soc. franç. Minéral. Crist.*, 75, 1952, p. 428.

(5) O. R. TRAUTZ, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 60, 1955 *b*, p. 696 et 85, 1960, p. 145.

(6) S. SLATKINE, *Thèse* (*Revue mens. Suisse Odonto-Stomatologie*, 72, 1962, p. 12).

(7) L. WINAND, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 32, 1963, p. 575.

(8) B. M. MASLENNIKOV et F. A. KAVITSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 109, 1956, p. 990.

(9) Les échantillons d'apatites carbonatées naturelles nous ont été procurés par le Muséum d'Histoire naturelle de Toulouse et les spectres infrarouges ont été réalisés au laboratoire du Professeur Mathis.

(10) G. MONTEL, *Thèse*, Paris, 1956 (*Ann. Chim.*, 13e série, 3, 1958, p. 332).

(*Laboratoires de Chimie générale et minérale, Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les méta- et polyphosphates de chrome trivalent.* Note (*) de MM. **Pierre Rémy** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation de $Cr_4(P_2O_7)_3$, de $CrH_2P_3O_{10}$ (qui existe sous trois formes), des polyphosphates à longue chaîne $Cr(PO_3)_3$ variétés B, C, E, du tétramétaphosphate cyclique $Cr_4(P_4O_{12})_3$ A. Relations avec les sels isomorphes de fer et d'aluminium. Propriétés d'échange d'ions du triphosphate.

Nous avons montré antérieurement en collaboration avec F. d'Yvoire [1] l'intérêt que présentent les relations d'isomorphisme pour la préparation et l'étude des méta- et polyphosphates d'aluminium, de fer et de chrome trivalents. La présente Note a pour objet de compléter les résultats relatifs aux composés du chrome suivants :

1° le diphosphate $Cr_4(P_2O_7)_3$ isomorphe de $Fe_4(P_2O_7)_3$;

2° le triphosphate $CrH_2P_3O_{10}$ qui existe sous trois formes : (I), (II) [isomorphes des formes (I) et (II) décrites [2] pour l'aluminium et le fer]; (III), forme nouvelle à partir de laquelle nous avons obtenu le sel isomorphe de fer $FeH_2P_3O_{10}$;

3° les polyphosphates à longue chaîne $Cr(PO_3)_3$ que nous désignons comme les sels isomorphes d'aluminium et de fer connus [[2], [3]], par les lettres B, C, E;

4° le tétramétaphosphate cyclique $Cr_4(P_4O_{12})_3$ A, isomorphe des tétramétaphosphates d'aluminium et de fer.

La méthode générale de préparation consiste à évaporer d'abord au bain-marie des solutions d'oxyde ou de chlorure de chrome dans H_3PO_4, le rapport $R=P_2O_5/Cr_2O_3$ variant dans de larges limites, $4 \leqq R \leqq 20$; il se forme des masses sirupeuses qui donnent naissance à des cristaux lorsqu'elles sont ensuite portées à des températures comprises entre 200 et 800°. Après refroidissement, on reprend par l'eau et lave les cristaux qui sont tous insolubles. Pour éviter la formation de mélanges de plusieurs composés et provoquer la cristallisation d'une espèce déterminée, il faut, en général, ensemencer la solution par des cristaux de cette espèce ou d'une espèce isomorphe; c'est ainsi que le triphosphate $CrH_2P_3O_{10}$ (II), le polyphosphate E et le tétramétaphosphate A ont été obtenus.

Les phosphates ont été analysés, examinés au microscope, et caractérisés par leur diagramme X. La détermination de la nature des anions a été effectuée par chromatographie sur les sels de fer isomorphes, car la mise en solution des phosphates de chrome est très difficile; une attaque d'un phosphate de fer par une solution de soude N/10 permet de caractériser l'anion phosphorique à l'état de sel de sodium. Nous admettons que le résultat est valable pour le phosphate de chrome isomorphe de celui de fer.

D'après la température θ à laquelle ont été maintenues les solutions initiales, on peut distinguer deux groupes de produits :

a. $200^{\circ} < \theta < 300^{\circ}$. — Les variétés (I), (II), (III), de triphosphate ont été obtenues à partir de solutions telles que $4 \leqq R \leqq 8$. Les formes (I) et (III) sont très hygroscopiques et pratiquement l'on recueille les hydrates : $CrH_2P_3O_{10}$ (I) xH_2O ($2 < x < 3$); $CrH_2P_3O_{10}$ (III) yH_2O ($1 < y < 2$), qui ont été examinés au microscope :

— variété (I) hydratée : lamelles à extinction droite et allongement positif;

— variété (III) hydratée : plaques allongées à extinction oblique.

Le passage des phosphates hydratés aux phosphates anhydres est mis en évidence par les courbes de thermobalance et ce passage est réversible.

A partir de la variété (III) hydratée, nous avons préparé par ensemencement le sel isomorphe de fer $FeH_2P_3O_{10}$ (III) yH_2O ($1 < y < 2$); c'est un corps assez instable qui se présente sous deux formes : bâtonnets à extinction oblique ou plaques très minces à extinction droite et allongement positif.

Quant aux cristaux de la variété (II) recueillie anhydre, ce sont des prismes d'apparence monoclinique.

b. $400^{\circ} < \theta < 800^{\circ}$. — Dans ce domaine de température, nous préparons :

1° $Cr_4(P_4O_{12})_3$ tétramétaphosphate cubique, $a = (13,908 \pm 0,017)$ Å, isomorphe de $Al_4(P_4O_{12})_3$ dont la maille contient 16 groupements $Al(PO_3)_3$; pour une maille contenant 16 groupements $Cr(PO_3)_3$ la densité calculée est $d = 2,852$.

2° les polyphosphates à longue chaîne, B, C, E, sur lesquels les observations suivantes ont été faites :

phosphate B : plaques losangiques présentant des angles voisins de 60 et 120°;

phosphate C : cristaux souvent mâclés ou groupés pour former des sphérules;

phosphate E : prismes hexagonaux, uniaxes, positifs;

$$a = (11,019 \pm 0,008)\ \text{Å}; \quad c = (9,379 \pm 0,01)\ \text{Å}; \quad \frac{c}{a} = 0,851 \pm 0,001;$$

il est isomorphe du polyphosphate E d'aluminium dont la maille contient 6 groupements $Al(PO_3)_3$; la densité calculée pour une maille contenant 6 groupements $Cr(PO_3)_3$ est $d = 2,916$.

Rappelons que le polyphosphate E de fer n'est que pseudo-hexagonal.

Dans le tableau ci-dessous figurent les phosphates condensés des trois métaux Al, Fe, Cr, actuellement connus.

L'évolution thermique des phosphates de chrome a été étudiée. Les triphosphates acides anhydres se décomposent à partir de 500° en polyphosphates, le terme ultime de l'évolution étant toujours le composé (C) décrit par E. Thilo et I. Grunze ([3]). Les polyphosphates (B) et (E) et $Cr_4(P_4O_{12})_3$ cyclique (A) maintenus à des températures comprises entre 900 et 1000° se transforment en polyphosphate (C), lequel se décompose au-dessus de 1350°, avec départ de P_2O_5, et formation de diphosphate $Cr_4(P_2O_7)_3$, non encore signalé et isomorphe de $Fe_4(P_2O_7)_3$.

M	HMP_2O_7	$M_4(P_2O_7)_3$	$MH_2P_3O_{10}$					$M_4(P_4O_{12})_3$	$M(PO_3)_3$			
			I		II	III		A	B	C	D	E
			anhydre	2-3 H_2O		anhydre	1-2 H_2O					
Al			O	O	O			+	O	O	O	O
Fe	O	+	O	O	O		Δ	O	O	+	O	O
Cr		Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	+		Δ

Phosphates déjà connus .... +

Phosphates préparés au laboratoire { par F. d'Yvoire .... O ; par P. Rémy .... Δ }

Ainsi les variétés stables à haute température sont : le polyphosphate (C) pour le chrome et le fer, le tétramétaphosphate (A) cyclique pour l'aluminium; cette remarque confirme des considérations antérieures relatives aux dimensions des cations ([2]).

Signalons enfin que les variétés (I) et (III) de triphosphate échangent facilement et de façon réversible leurs atomes d'hydrogène avec les cations : Na^+, Ag^+, Li^+, etc.

Nous donnerons dans une publication plus étendue les premières distances réticulaires en angströms des composés décrits.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

([1]) F. d'Yvoire, P. Rémy et A. Boullé, Communication au *Symposium international sur les Hauts Polymères minéraux*, Nottingham (Grande-Bretagne), juillet 1961.

([2]) F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1224 et 1237.

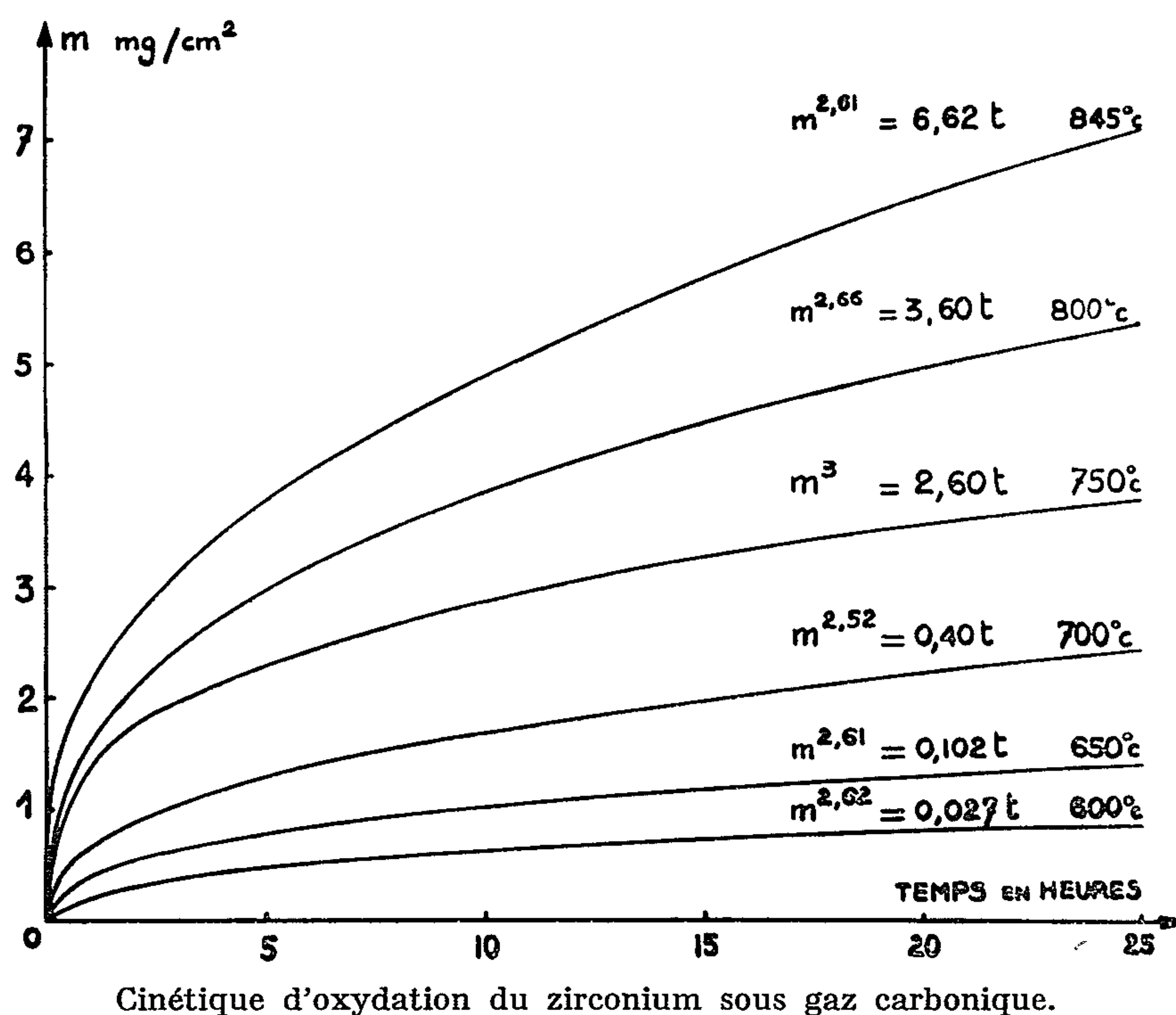
([3]) E. Thilo et I. Grunze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 223.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxydation du zirconium par le gaz carbonique.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Guerlet** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude des réactions du zirconium vis-à-vis du gaz carbonique, à des températures comprises entre 600 et 850°C.

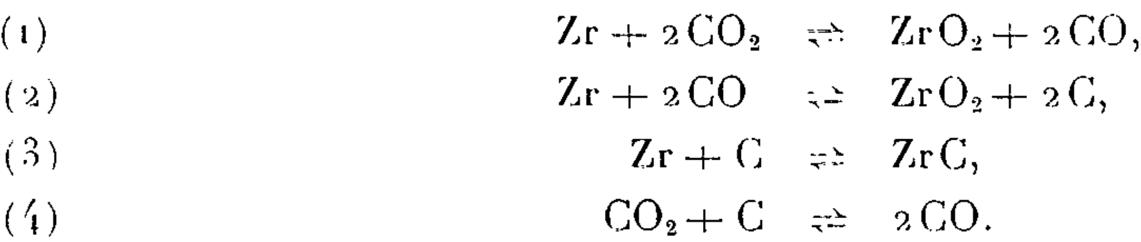
Les cinétiques de réaction, en isotherme, ont été établies à pression atmosphérique, à l'aide d'une thermobalance à enregistrement électronique. Ces déterminations ont été effectuées sur des plaquettes laminées et recuites de zirconium ([1]), sous circulation à débit constant (4 l/h) de gaz carbonique, préalablement desséché et désoxygéné. Les gains de masse des éprouvettes par unité de surface, m, peuvent être représentés (*figure*) à chaque température, par une expression de la forme $m^n = Kt$, où t est le temps en heures. L'exposant n a une valeur moyenne de 2,6, ce



Cinétique d'oxydation du zirconium sous gaz carbonique.

qui indique que le phénomène n'obéit pas à une loi simple. La constante de vitesse K est une fonction de la température absolue T, du type $K = K_0 \exp(-Q/RT)$, l'énergie d'activation Q ayant la valeur de 45 000 cal/mole. Les gains de masse ainsi mesurés sous gaz carbonique sont très proches, bien que légèrement supérieurs à ceux qu'on observe

sous circulation d'oxygène pur [2], pour le même zirconium. Or, les réactions à envisager entre le zirconium et le gaz carbonique sont :



(1) $$Zr + 2CO_2 \rightleftharpoons ZrO_2 + 2CO,$$

(2) $$Zr + 2CO \rightleftharpoons ZrO_2 + 2C,$$

(3) $$Zr + C \rightleftharpoons ZrC,$$

(4) $$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO.$$

Dans les *conditions normales*, les réactions (1), (2) et (3) sont possibles puisqu'elles s'accompagnent d'une diminution d'enthalpie libre. La réaction (4) intervient dans un sens ou dans l'autre, selon la valeur du rapport $(P_{CO})^2/P_{CO_2}$.

Dans les conditions présentes, sous circulation de gaz carbonique, la pression totale de la phase gazeuse étant 1 atm, *la réaction* (1) *s'avère être la réaction principale*, comme il sera montré plus loin. Elle se traduit par la formation à la surface du métal, d'une couche d'oxyde adhérente identifiée par rayons X, comme étant de la zircone monoclinique. A température constante, l'épaisseur e de cette couche croît en fonction du temps t (tableau I), selon une loi de la forme $e^n = ct$, la valeur de l'exposant ($n=2,6$) étant identique à celle trouvée pour la cinétique globale. Le film ainsi formé n'est que partiellement protecteur, puisqu'il permet une diffusion vers le métal des ions oxygène, provenant de la dissociation du gaz carbonique adsorbé en surface. Une partie de ces ions se dissout dans le métal sous-jacent (tableau I); l'autre partie contribue au développement du

TABLEAU I.

Diffusion de l'oxygène dans le zirconium.

Temps. (h).	Températures (°C).	Épaisseur couches d'oxydes (μ).	$\frac{\text{Masse } O_2 \text{ dans le métal}}{\text{Masse } O_2 \text{ totale}}$ (%).
6	700	6,3	1,34
	750	7,6	27,3
	850	11,4	38,5
24	700	11,4	12,5
	750	12,6	34
	850	19	47,3
70	700	17,1	18,3
	750	18,8	37,4
	850	28,5	48,4
160	700	22,8	26,4
	750	25,5	39,4
	850	36,1	57,9

film de zircone à partir de l'interface métal-oxyde.

La présence d'oxyde de carbone résultant de la réaction (1) est mise en évidence. Sa pression partielle est cependant très faible vis-à-vis de

celle du gaz carbonique. Elle peut être calculée, en supposant un régime permanent et en tenant compte de la cinétique de la réaction (1) qui en pratique, peut être assimilée à la cinétique globale qu'on a déterminée. Elle est donnée par l'expression

$$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{1}{M_O}\left(\frac{K^{\frac{1}{n}} t^{\frac{1-n}{n}}}{n}\right)\frac{S}{D_{CO_2}},$$

où M_0 représente la masse atomique de l'oxygène, S la surface de métal soumis à réaction et D_{CO_2}, le débit de gaz carbonique, exprimé en moles par unité de temps. Ainsi, à 700°C, la pression d'oxyde de carbone au temps $t = 1$ h, serait de 10^{-3} atm, dans les conditions de débit citées et pour une surface de métal de 10 cm^2.

Des dosages ont été effectués sur les couches d'oxyde. Ils ne mettent en évidence qu'un dépôt très peu important de carbone. La réaction (2) n'intervient donc que de façon très secondaire dans le bilan global du phénomène, et nous considérons que moins de 1 % du poids total de la zircone formée pourrait lui être attribuée. D'autre part, la réaction (4) ne peut jouer que dans le sens de l'élimination du carbone, puisque le rapport P_{CO}/P_{CO_2} effectif est toujours inférieur à la valeur qui serait imposée par l'établissement de l'équilibre (4). La quantité de carbone présente dans les couches d'oxyde doit être, dans la mesure où elle est effectivement contrôlée par la réaction (4), d'autant plus faible que la température est plus élevée.

L'analyse aux rayons X ne révèle pas la présence de carbure. Sa formation est en effet peu probable du fait que l'apport de carbone est très faible, et que la diffusion de cet élément à travers le film d'oxyde doit être lente aux températures envisagées. En outre, la réaction (3) ne doit s'effectuer à une vitesse appréciable qu'à haute température; des essais directs de réaction entre du graphite et de la poudre de zirconium ont montré en effet que la formation du carbure ne devenait notable qu'au-dessus de 1000°C.

Du fait que la cinétique d'oxydation du zirconium sous gaz carbonique est très proche de celle observée sous oxygène, il est permis de conclure que le stade contrôlant la cinétique, n'est pas la dissociation des molécules de gaz carbonique adsorbées, en oxygène et oxyde de carbone, mais la diffusion des ions oxygène à travers le film d'oxyde et leur dissolution dans le métal sous-jacent.

L'un des facteurs essentiels intervenant dans le processus est la valeur du débit de gaz carbonique rapporté à l'unité de surface du métal (D_{CO_2}/S). Ce facteur conditionne en effet la composition de la phase gazeuse. Il est certain que pour un débit suffisamment faible (ou en milieu confiné) la pression partielle d'oxyde de carbone peut atteindre une valeur notable.

Dans ce cas, la réaction (2) intervient d'une manière non négligeable, et des dépôts beaucoup plus importants de carbone sont observés.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) Analyse du zirconium (concentration en poids, 10^6) O = 300; N = 15; H = 5; C = 150; P < 75; Si = 4; B < 0,5; Al = 50; Ca < 25; Cr = 40; Co < 4; Cu = 7; Fe = 120; Mg < 20; Mn = 17; Mo < 10; Ni = 5; Pb = 5; Na < 25; Ti < 20; V < 10.

(2) J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Proc. Conf. on Corrosion of Reactor Materials* (I. A. E. A.), 2, Vienne, 1962, p. 105.

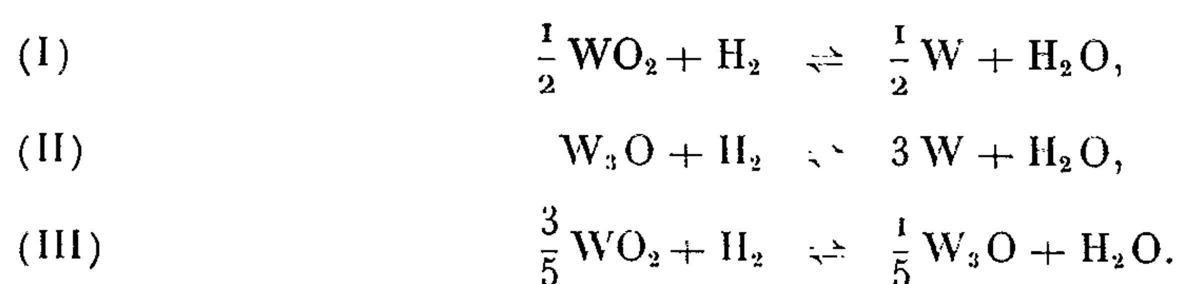
(Centre d'Études de Chimie métallurgique, Vitry-sur-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de tungstène* WO_2. *Mise en évidence de la phase* W_3O. Note (*) de MM. **Jean Bousquet** et **Guy Pérachon**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude des équilibres de réduction des oxydes de tungstène par l'hydrogène nous a conduits à nous intéresser au système W-O entre les phases WO_2 et tungstène métallique.

A la suite des travaux de G. Chaudron [1] Hartman, Ebert et Bretschneider [2] ont mis en évidence par voie électrochimique ce qu'ils ont appelé le β-tungstène et qu'ils ont considéré comme du métal ayant adsorbé une certaine quantité d'oxygène. Pourtant, l'étude structurale par diffraction X du β-tungstène donne des raies différentes de celles du tungstène ordinaire. Hägg et Schönberg [3], par chauffage dans des conditions bien déterminées d'un mélange de WO_2 et W ont obtenu une phase correspondante à la formule W_3O. L'étude par diffraction X leur a montré qu'il s'agit d'une phase bien définie, et qu'aux températures supérieures à 700°C il se produit une dismutation en W et WO_2. Guerasimov et Vassilieva [4], n'ont pu mettre en évidence l'existence de ce sous-oxyde W_3O par l'action du mélange gazeux hydrogène-vapeur d'eau sur WO_2. Tout récemment, L.-C. Dufour et P. Barret [5], lors de l'étude thermogravimétrique de la réduction de WO_3 par l'hydrogène sec, sous une pression de 55 mm, ont obtenu un palier correspondant à la composition $WO_{0,24}$. On peut toutefois remarquer que ces auteurs travaillaient loin des conditions d'équilibre.

Nous avons utilisé l'appareillage décrit dans une Note précédente [6]. En opérant à des températures inférieures à 870°C l'oxydation du tungstène par la vapeur d'eau a conduit à la formation d'une phase de composition W_3O. Cette composition a été déterminée par pesée du tungstène (produit de départ) et de l'oxyde (produit final). En opérant dans les mêmes conditions de température, mais en fixant des pressions partielles de vapeur d'eau supérieures aux précédentes, nous avons oxydé la phase W_3O en WO_2. Nous obtenons également directement WO_2 par oxydation du tungstène métal par la vapeur d'eau à des températures supérieures à 870°C. Nous avons déterminé ainsi trois équilibres :



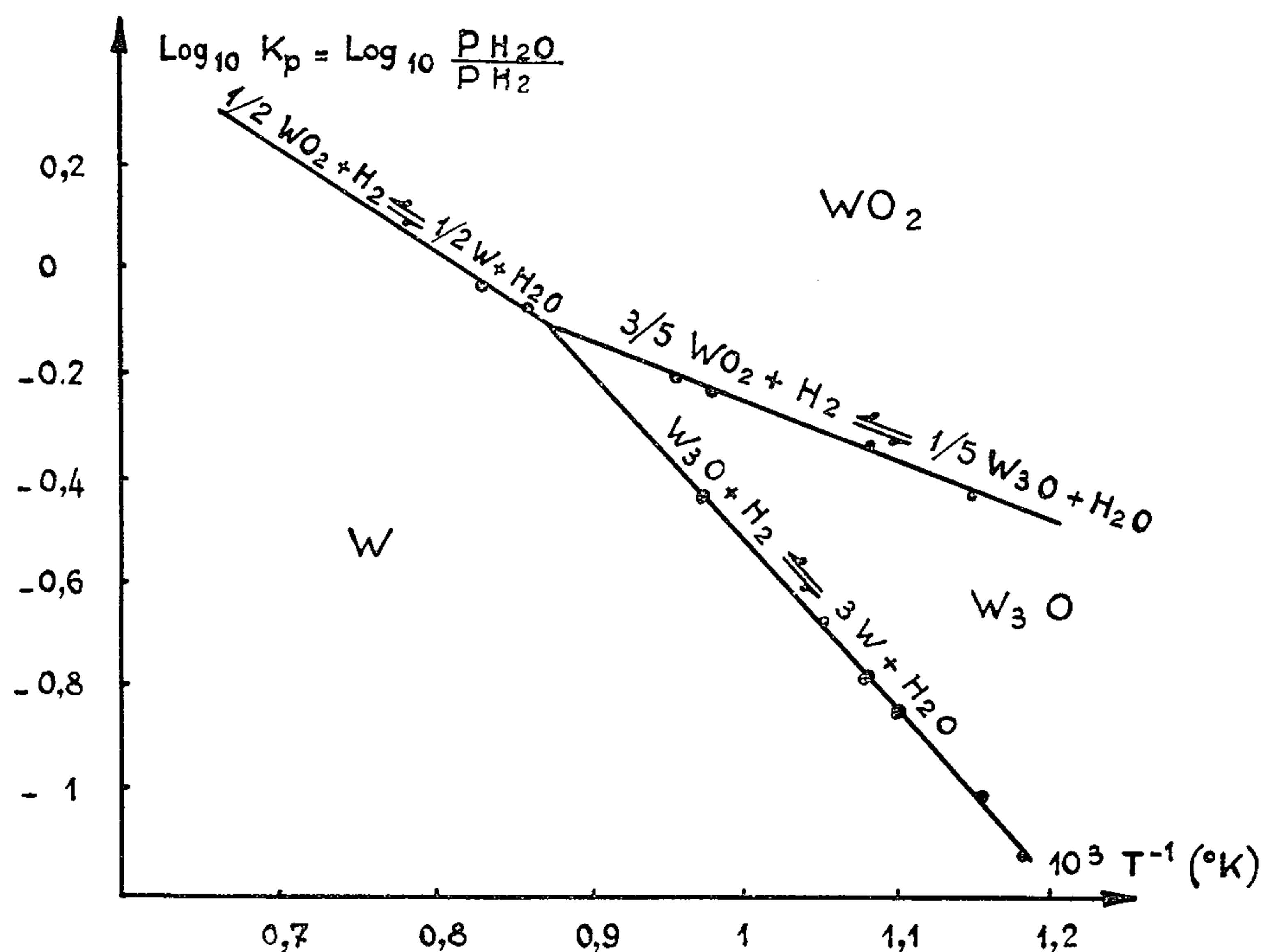
$$\text{(I)} \qquad \frac{1}{2}WO_2 + H_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}W + H_2O,$$

$$\text{(II)} \qquad W_3O + H_2 \rightleftharpoons 3W + H_2O,$$

$$\text{(III)} \qquad \frac{3}{5}WO_2 + H_2 \rightleftharpoons \frac{1}{5}W_3O + H_2O.$$

Pour chacun de ces équilibres, la courbe représentant les variations de $\log K_p = \log P_{H_2O}/P_{H_2}$ en fonction de $1/T$ est une droite. Ces trois droites fixent les limites des domaines d'existence de W, W_3O et WO_2 en fonction de la température et du rapport P_{H_2O}/P_{H_2} (*figure*).

Les valeurs des chaleurs spécifiques molaires à pression constante de W, H_2 et H_2O ont été prises dans *Metallurgical Thermochemistry* de O. Kubaschewski et Evans [7] ; nous avons utilisé la règle de Kopp pour la détermination de celles de W_3O et de WO_2. Les valeurs de S^0_{298} et de ΔH^0_{298} pour H_2O, H_2 et W sont fournies par la littérature [8].



L'étude de l'équilibre (I) nous donne l'enthalpie de formation normale et l'entropie normale de WO_2. Nous avons obtenu pour le dioxyde

$$\Delta H^0_{298} = -133 \text{ kcal}; \qquad S^0_{298} = 18 \text{ u. e. s.}$$

Les équilibres (II) et (III) nous permettent alors de déterminer l'enthalpie normale et l'entropie normale de W_3O.

1° *Équilibre* (II) : $W_3O + H_2 \rightleftarrows 3W + H_2O$.

T(°K)......	848.	873.	906.	919.	952.	1028.
$K_p = \dfrac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$......	0,074	0,097	0,145	0,167	0,224	0,360

$$\Delta C_p = -5,55 + 4,06.10^{-3}T - 0,04.10^5 T^{-2};$$

$$\frac{\Delta G^0_T}{T} = -R \ln K_p = \frac{\Delta H_0}{T} + 5,55 \ln T - 2,03.10^{-3}T + 0,02.10^5 T^{-2} + C;$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = -R \ln K_p - 5,55 \ln T + 2,03.10^{-3}T - 0,02.10^5 T^{-2}.$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ permet de déterminer ΔH_0 et C :

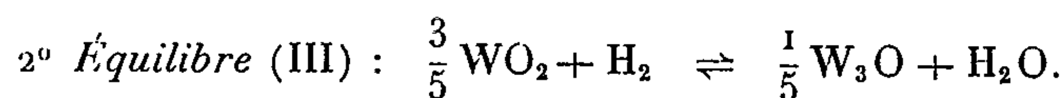
$$\Delta H_0 = +18,9 \text{ kcal}, \qquad C = -52,8.$$

On en déduit, pour l'équilibre étudié,

$$\Delta H^0_{298} = +17,4 \text{ kcal}, \qquad \Delta G^0_{298} = +12,4 \text{ kcal}, \qquad \Delta S^0_{298} = 16,9 \text{ u. e. s.}$$

D'où l'enthalpie de formation normale et l'entropie normale de W_3O :

$$\Delta H^0_{298} = -75,2 \text{ kcal}, \qquad S^0_{298} = 21 \text{ u. e. s.}$$



2° *Équilibre* (III) : $\frac{3}{5} WO_2 + H_2 \rightleftharpoons \frac{1}{5} W_3O + H_2O$.

T (°K)	874.	925.	1 021.	1 050.
K_p	0,390	0,478	0,595	0,660

$$\Delta C_p = -3,07 + 1,78.10^{-3}T - 0,04.10^5 T^{-2};$$

$$\frac{\Delta G^0_T}{T} = -R \ln K_p = \frac{\Delta H_0}{T} + 3,07 \ln T - 0,89.10^{-3}T + 0,02.10^5 T^{-2} + C;$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = -R \ln K_p - 3,07 \ln T + 0,89.10^{-3}T - 0,02.10^5 T^{-2}.$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ permet de déterminer ΔH_0 et C :

$$\Delta H_0 = +7,6 \text{ kcal}, \qquad C = -26,8.$$

On déduit, pour l'équilibre étudié,

$$\Delta H^0_{298} = +6,8 \text{ kcal}, \qquad \Delta G^0_{298} = +4,8 \text{ kcal}, \qquad \Delta S^0_{298} = 6,8 \text{ u. e. s.}$$

D'où l'enthalpie normale de formation et l'entropie normale de W_3O :

$$\Delta H^0_{298} = -76 \text{ kcal}, \qquad S^0_{298} = 19 \text{ u. e. s.}$$

L'écart entre les deux valeurs trouvées pour l'entropie normale de W_3O provient de l'application de la règle de Kopp pour la détermination des chaleurs spécifiques molaires de W_3O et WO_2. Il nous semble que $S^0 = 21$ u. é. s. est plus proche de la vérité.

La température correspondant au point invariant a été calculée et trouvée égale à 873°C. Nous avons donc mis chimiquement en évidence l'existence de W_3O et déterminé ses constantes thermodynamiques. Des travaux analogues sont en cours au laboratoire pour l'étude du système molybdène-oxygène entre Mo et MoO_2.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) G. Chaudron, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1056

(2) Hartman, Ebert et Bretschneider, *Z. Anorg. Chem.*, 198, 1931, p. 127.

(3) Hägg et Schönberg, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 351.

(4) Guerasimov et Vassilieva, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 636.

(5) L.-C. Dufour et P. Barret, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3682.

(6) J. Bousquet et G. Pérachon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 694.

(7) O. Kubaschewski et E. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1958.

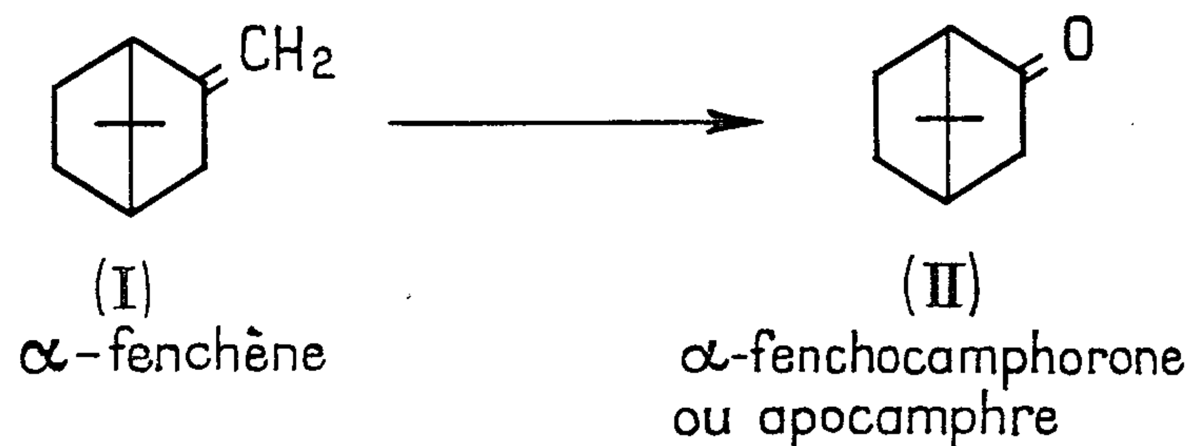
(8) *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards, Washington, Circular No. 500, 1961.

(*Laboratoire de Chimie minérale de l'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'α-fenchocamphorone.* Note (*) de Mme **Yvonne Chrétien-Bessière** et M. **Jean-Pierre Monthéard**, présentée par M. Marcel Delépine.

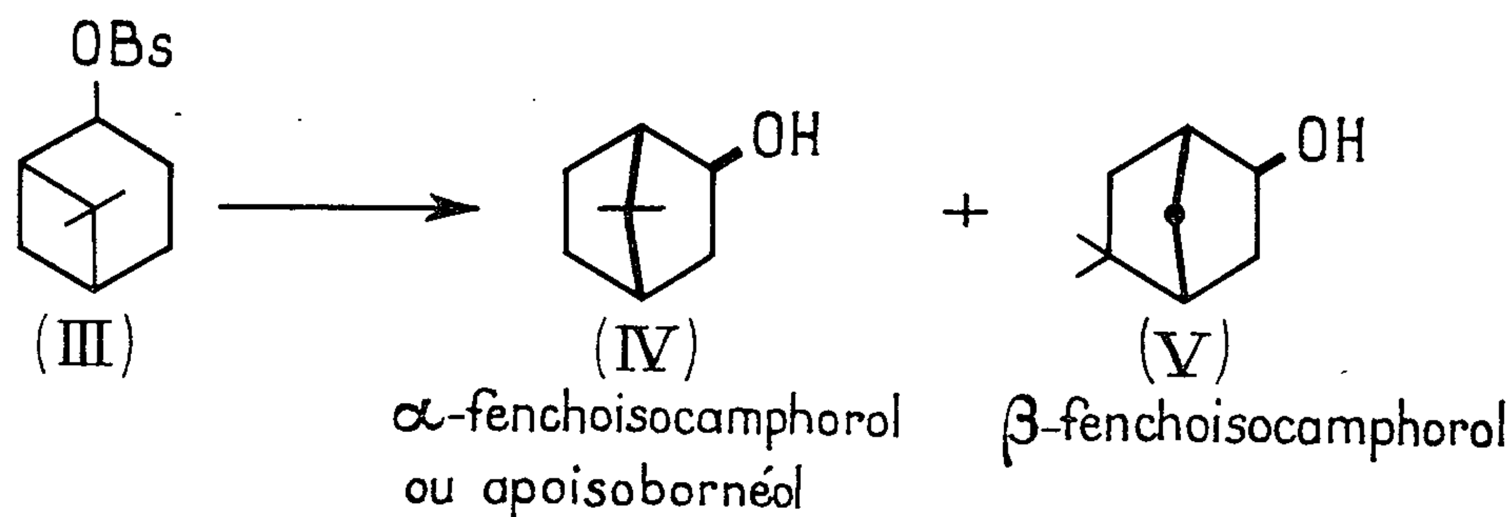
L'acide bromhydrique gazeux se fixe sur la double liaison de l'apopinène. La réaction s'accompagne d'une transposition de Wagner-Meerwein qui permet de préparer l'α-fenchocamphorone (II).

L'α-fenchocamphorone (II) ou apocamphre s'obtient habituellement par ozonolyse ([1]) ou oxydation permanganique ([2]) de l'α-fenchène (I). Mais l'α-fenchène lui-même est difficile à préparer. La déshydratation des fenchols ([3]) fournit un mélange d'hydrocarbures fenchéniques; la solvolyse des tosylates des fenchols ([4]) ne donne qu'une faible quantité d'α-fenchène presque pur.



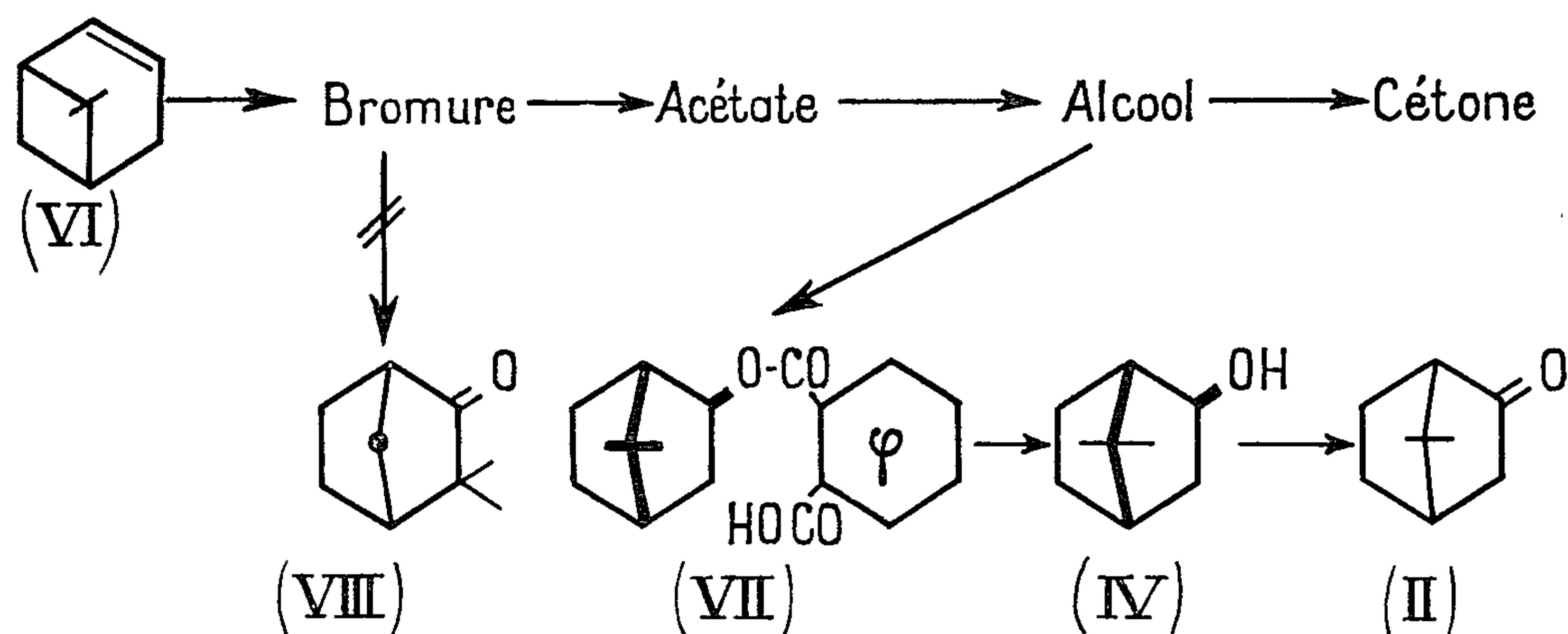
Ayant besoin d'α-fenchocamphorone pour nos travaux, nous avons cherché une méthode simple de préparation. Les réactions effectuées sur l'apopinène racémique (VI) [([5]), ([6]), ([7])] donnent des résultats souvent voisins de ceux obtenus avec l'α-pinène. Il semble donc possible d'obtenir la cétone désirée à partir de l'apopinène, par des réactions s'accompagnant d'une transposition de Wagner-Meerwein.

D'après G. Komppa et T. Hasselstroem ([8]), la fixation d'acide chlorhydrique gazeux sur la double liaison de l'apopinène se ferait sans transposition. Cependant dans un système voisin, la solvolyse des *p*-bromobenzène sulfonates des nopinols (III) conduit aux α et β-fenchocamphorols [(IV) et (V)] après transposition ([9]).



Nous faisons réagir l'acide bromhydrique gazeux sur l'apopinène (VI) en solution chloroformique. Le bromure obtenu (Rdt 90 %; $É_{0,15}$ 43°) est transformé en acétate par action de l'acétate d'argent dans l'acide acétique (Rdt 70 %; $É_{0,15}$ 41°; infrarouge : 1715 cm^{-1}, ester). Celui-ci est réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium (Rdt 85 %) ou saponifié en alcool (F 100-105°). L'alcool est oxydé en cétone (Rdt 85 %; Rdt global, 44 % par rapport à l'apopinène; F 85°). En spectrographie infrarouge, cette cétone présente un pic à 1740 cm^{-1}, caractéristique d'une vibration d'un carbonyle de cyclopentanone. Il y a donc eu transposition de Wagner-Meerwein.

Mais les points de fusion de l'alcool et de la cétone ne correspondent pas à ceux des α-fenchocamphorols (IV) et α-fenchocamphorone (II), ni à ceux des camphénilols et camphénilone (VIII), produits possibles de transposition.



La chromatographie en phase gazeuse de l'acétate, de l'alcool et de la cétone (colonnes de silicone, D. E. G., S. A. I. B.) ne permet pas de déceler l'impureté. L'impureté de la cétone n'est pas la camphénilone (VIII) car les deux produits sont séparés sur colonne de silicone.

Après chromatographie sur colonne d'alumine (élution avec un mélange pentane — 10 % éther) l'alcool fond à 138-140° et son phtalate acide (VII), à 172-173°. Ces résultats comparés avec les données de la littérature montrent que l'alcool doit être l'α-fenchoisocamphorol (IV) (F 138-141°; phtalate acide F 170-174°) (9).

Phtalate acide, Analyse : $C_{17}H_{20}O_4 = 288,33$; calculé %, C 70,81; H 6,99; trouvé %, C 70,93; H 6,95.

p-nitrobenzoate, F 99°; Analyse : $C_{16}H_{19}O_4N = 289,32$; calculé %, C 66,42; H 6,62; N 4,84; trouvé %, C 66,50; H 6,58; N 5,08.

Dinitro-3,5 benzoate, F 132°; Analyse : $C_{16}H_{18}O_6N_2 = 334,32$; calculé %, C 57,48; H 5,43; N 8,38; trouvé %, C 57,55; H 5,51; N 8,50.

Pour obtenir la cétone (II) à l'état pur, nous avons d'abord purifié l'alcool par l'intermédiaire de son phtalate acide et nous l'avons oxydé

par le mélange sulfochromique dans l'éther (10). L'α-fenchocamphorone ainsi préparée fond à 107-108° [litt. 107-110° (11)]. Infrarouge : 1740 cm^{-1}, C=O, 1360 et 1380 gem-diméthyle).

L'addition de l'acide acétique sur la double liaison de l'apopinène en présence d'une trace d'acide sulfurique a également lieu avec transposition. L'acétate, obtenu avec un faible rendement (25 %), est saponifié en alcool, puis oxydé en cétone (infrarouge : 1740 cm^{-1}, C=O de cyclopentanone). La chromatographie en phase vapeur de l'acétate sur une colonne de silicone indique la présence de trois produits; le produit le plus abondant dans le mélange (85 %) est élué en même temps que l'acétate d'α-fenchoisocamphoryle.

L'addition d'acide bromhydrique et d'acide acétique sur la double liaison de l'apopinène conduit à des produits de transposition qui permettent de préparer l'α-fenchoisocamphorol et l'α-fenchocamphorone.

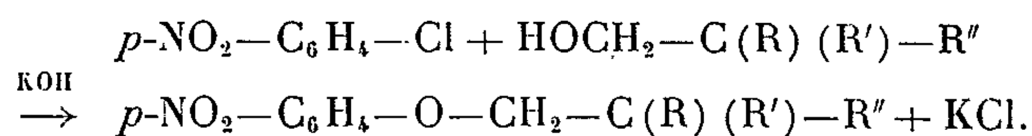
(*) Séance du 23 décembre 1963.
(1) G. Komppa et R. H. Roschier, *Ann. Chem.*, 470, 1929, p. 129.
(2) O. Wallach, *Ann. Chem.*, 300, 1898, p. 294.
(3) A. Coulombeau, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1962.
(4) W. Hückel et D. Volkmann, *Ann. Chem.*, 664, 1963, p. 31.
(5) R. Dulou, Y. Chrétien-Bessière et J.-P. Monthéard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3374.
(6) Y. Chrétien-Bessière, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 943.
(7) R. Dulou, Y. Chrétien-Bessière et J.-P. Monthéard, *Congrès I. U. P. A. C.*, Londres 1963, Résumé des Communications, p. 314.
(8) G. Komppa et T. Hasselstroem, *Ann. Acad. Sc. Fennicae*, A 30, 1929, p. 6.
(9) S. Winstein et N. J. Holness, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3054.
(10) H. C. Brown et C. P. Garg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 295.
(11) *Elsevier's Encyclopedia of organic Chemistry*, 12, 1948, p. 719.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de nouveaux éthers-oxydes aryliques-alcoyliques.* Note (*) de MM. **Léonce Laloi** et **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours d'une étude générale de l'action des alcools sur le parachloronitrobenzène, en présence de potasse, on a constaté que les monoéthers mixtes phényliques-γ-hydroxypropyliques du type p-NO_2—C_6H_4—O—CH_2—C (R) (R')—CH_2OH sont préparés avec de bons rendements à partir des dialcoyl-2.2 propanediols-1.3. Les nitroéthers-alcools obtenus ont été ensuite transformés par les réactions classiques auxquelles se prêtent aisément leurs fonctions terminales.

Bien qu'elle soit connue depuis 1881 ([1]) et qu'elle ait donné lieu à des études encore récentes [([2]) à ([5])], la préparation des nitroanisole et nitrophénéthole par action des alcools méthylique et éthylique sur les nitrochlorobenzènes, en présence de bases alcalines, ne semble pas avoir été étendue à d'autres alcools. Il nous a paru intéressant de tenter cette généralisation à cause de la simplicité du mode opératoire et de l'accessibilité des matières premières. En outre, on pouvait espérer que ce mode de préparation permettrait d'obtenir facilement des éthers aryliques alcoyliques de formule générale p-NO_2—Ar—O—CH_2—C(R) (R')—R″ dans lesquels la chaîne aliphatique serait entièrement substituée sur l'atome de carbone en β par rapport à la fonction éther : en effet, l'un de nous a vérifié récemment que la réaction d'un phénate alcalin avec un chloroalcane était difficilement applicable au cas de dérivés chlorés du type néopentylique Cl—CH_2—C(R) (R')—R″, conformément aux idées classiques sur la substitution nucléophile. En revanche, les alcools néopentyliques donnent aisément des alcoxydes métalliques qui ne paraissent avoir aucune raison de montrer une réactivité atténuée dans la réaction



$$p\text{-}NO_2-C_6H_4-Cl + HOCH_2-C(R)(R')-R'' \xrightarrow{KOH} p\text{-}NO_2-C_6H_4-O-CH_2-C(R)(R')-R'' + KCl.$$

L'objet de cette Note est d'exposer les principaux résultats que nous avons obtenus, d'abord dans une étude préliminaire de la réaction effectuée avec des alcools ramifiés courants (isopropanol, *t*-butanol) et ensuite dans le cas particulier de diols-1.3 du type néopentylique.

Dans un excès d'*isopropanol* — servant ainsi de solvant — des quantités équimoléculaires de p-nitrochlorobenzène et de potasse sont mises en réaction à 75-80°, pendant 12 à 15 h, en présence de sulfite de potassium ou de bioxyde de manganèse maintenus en suspension par une agitation mécanique. On filtre ensuite le mélange réactionnel, afin de séparer les produits minéraux et organiques insolubles, puis on isole les divers constituants de la phase liquide.

Dans la préparation du nitrophénéthole par ce procédé, divers auteurs ([2]), ([4]) et ([5]) utilisent avec le même succès des agents minéraux tels

que le sulfite de potassium ou le bioxyde de manganèse pour inhiber l'action réductrice de l'alcool en milieu alcalin et pour empêcher ainsi la formation d'azoïques à partir du chloronitrobenzène (*p*, *p'*-dichloro- et *p*, *p'*-diéthoxyazoxybenzène, *p*, *p'*-dichloroazobenzène). De plus, ils ont établi qu'en l'absence de ces inhibiteurs, les phénomènes de réduction ne se manifestent qu'à partir de concentrations en potasse supérieures à 0,5 N [2].

Dans le cas de l'isopropanol, en dépit de l'utilisation simultanée de faibles concentrations de potasse (0,06, 0,125, 0,5, 1 N) et d'inhibiteurs de réduction, on recueille surtout des produits de réduction du *p*-chloronitrobenzène : 40 à 60 % de *p*, *p'*-dichloroazoxybenzène, des traces de *p*, *p'*-dichloroazobenzène, 7 à 15 % de *p-chloraniline*. Le rendement en éther *p*-nitrophénylique-isopropylique n'est que de 2 à 6 %.

La réaction du *t-butanol* avec le *p*-chloronitrobenzène, effectuée en présence de potasse 1 N, ne donne ni éther-oxyde, ni produits de réduction. On récupère seulement le chloronitrobenzène et une petite quantité de *p*-nitrophénol résultant de l'action de l'eau introduite avec la potasse.

Pour une première étude des « *alcools néopentyliques* », nous nous sommes adressés aux diols suivants : *diméthyl*-2.2-, *diéthyl*-2.2- et *méthyl*-2 *propyl*-2 *propanediols*, produits commerciaux plus courants que les monoalcools du même type.

Le mode opératoire a été le même que pour les alcools précédents. L'étude systématique de la réaction nous a montré que : *a.* les concentrations en potasse supérieures à 1 N entraînent la formation de dérivés azoxyques du *p*-chloronitrobenzène au détriment du rendement en éther-oxyde; *b.* le bioxyde de manganèse se montre, dans le cas de ces diols, un inhibiteur de réduction supérieur au sulfite de potassium. Pour ces raisons, nous avons retenu les conditions suivantes pour la préparation des éthers-oxydes recherchés. Par exemple, une solution normale de potasse (0,25 mole) dans le néopentylglycol (250 ml) est agitée à 105-108° avec 15 g de bioxyde de manganèse; on y introduit, en deux fois, en 10 mn, 0,25 mole de *p*-chloronitrobenzène. Après une brève élévation à 115-118°, la température s'abaisse et on la maintient par chauffage à 105-108° pendant 12 h. La masse réactionnelle refroidie est ensuite reprise par de l'éther; la solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée. L'huile résiduelle est débarrassée du glycol en excès par distillation ($É_{55}$ 135°, F 127°) et l'éther *p*-nitrophénylique-hydroxy-3 diméthyl-2.2 propylique est ensuite recueilli ($É_{0,02}$ 144°) avec un rendement de 72-75 %. Il est recristallisé en paillettes brillantes dans le mélange 1 : 8 benzène-hexane. F 68°.

On prépare de la même manière, avec des rendements identiques, les *p-nitrophénoxy*-1 *diéthyl*-2.2 *propanol*-3 ($É_{0,02}$ 160°, F 60°) et *p-nitrophénoxy*-1 *méthyl*-2 *propyl*-2 *propanol*-3 ($É_{0,01}$ 152°).

Ces produits sont aisément transformés par les réactions classiques auxquelles donnent lieu leurs groupements fonctionnels terminaux (—NO_2 et —CH_2OH). Par exemple, l'hydrogénation du groupement NO_2 à la température ambiante, en présence de nickel de Raney, conduit aux aminoéthers correspondants : *p-aminophénoxy*-1 *diméthyl*-2.2- ($É_{0,03}$ 127°, F 71°), *diéthyl*-2.2- ($É_{0,05}$ 147°, F 75-76°) et *méthyl*-2 *propyl*-2 *propanols* ($É_{0,1}$ 147°), avec des rendements de 85 à 90 %.

L'acylation de l'hydroxyle permet d'isoler, entre autres, les *acétates de p-nitrophénoxy*-3 *diméthyl*-2.2- et *diéthyl*-2.2- *propyle*, fondant respectivement à 70-72 et 52°.

Il semble bien que les rendements en éthers-oxydes obtenus au cours de ce travail et dans les travaux précédents varient dans le même ordre que les acidités respectives des alcools dont ils dérivent : cela confirme l'idée ([2]) que la réaction fait intervenir une attaque du chloronitrobenzène par un ion alcoxyde. Dans des travaux en cours, nous nous efforçons de préciser le mécanisme des réactions secondaires d'oxydoréduction.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

([1]) C. Willgerodt, *Ber.*, 14, 1881, p. 2636.

([2]) Osamu Manabe et Hachiro Hiyama, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 57, 1954, p. 164-166 et 216-218 (*C. A.*, 49, 1955, p. 11575 *b*).

([3]) W. Stachura, *Przemysl Chemiczny*, 11, 1955, p. 630-635.

([4]) V. A. Zasosov et E. I. Metel'kovh, *Med. Prom.*, 10, n° 2, 1956, p. 29-31 (*C. A.*, 51, 1957, p. 3489 *h*).

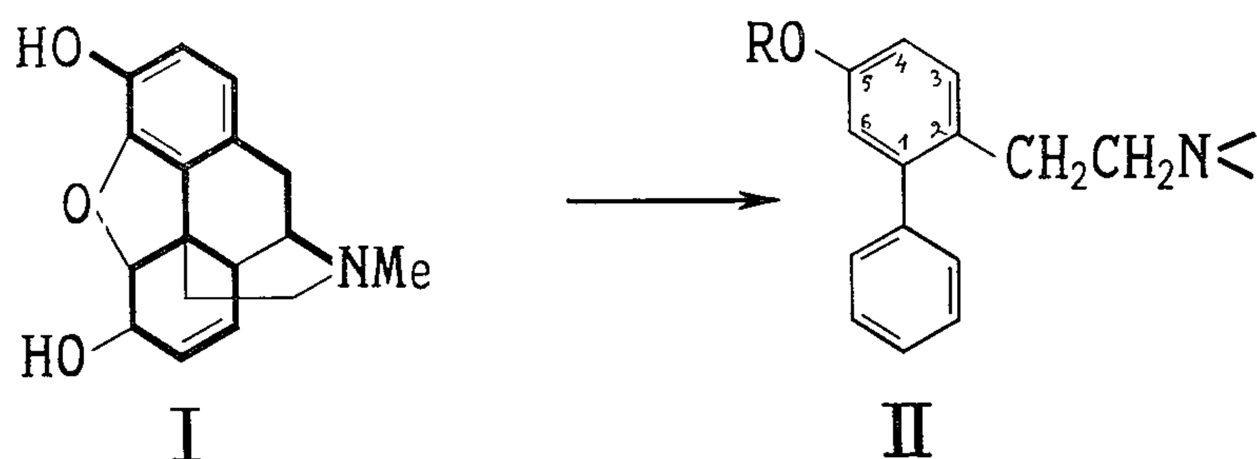
([5]) J. Schwitzer, *Die Fabrikation pharm. und chem.-technischer Produkte*, Berlin, 1938.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de β-(méthoxy-5 biphénylyl-2)-éthylamines.* Note (*) de M. **Georges Tsatsas**, Mme **Avra Psarréa-Sandris** et M. **Constantin Sandris**, présentée par M. Marcel Delépine.

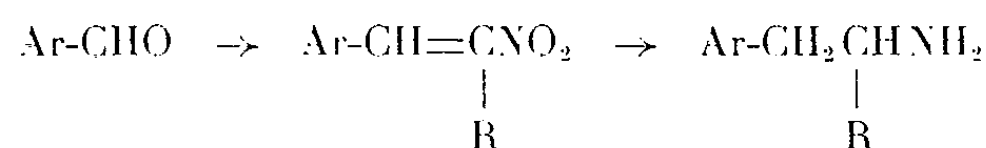
On rapporte les voies suivies pour la synthèse de β-(méthoxy-5 biphénylyl-2)-éthylamines (II; R = Me), possédant une structure simplifiée dérivant de la morphine. L'acide phényl-2 méthoxy-4 benzoïque a été utilisé comme produit de départ. La structure de tous les composés de la série a été vérifiée, surtout en ce qui concerne l'orientation des substituants sur le noyau biphénylique.

En nous inspirant de la formule de la morphine (I), nous avons voulu simplifier au maximum sa structure, en vue d'obtenir des amines qui pourraient avoir des propriétés analgésiques, sans les inconvénients des produits synthétiques obtenus jusqu'à présent (propriétés morphinomanogènes). Nous avons dans ce but entrepris la synthèse de β-biphénylyl-éthylamines (II) (R = H ou alcoyle), portant la fonction phénolique de la morphine. Nous décrivons dans la présente Note les voies suivies pour la synthèse de certains dérivés méthoxylés (II; R = Me). Dans ce qui suit, le symbole Ar- représentera le radical méthoxy-5 biphénylyle-2 ou $(C_6H_5\text{-}2)(CH_3O\text{-}4)C_6H_3$-.



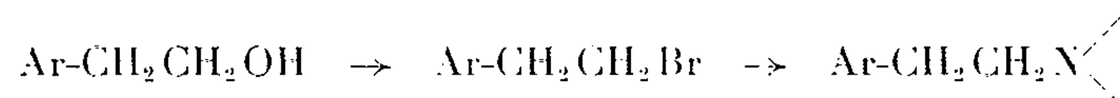
Nous avons pensé que deux méthodes pourraient être suivies pour la préparation de tels composés :

1° Obtention de l'aldéhyde phényl-2 méthoxy-4 benzoïque, suivie de transformation en nitrostyrène et puis de réduction :



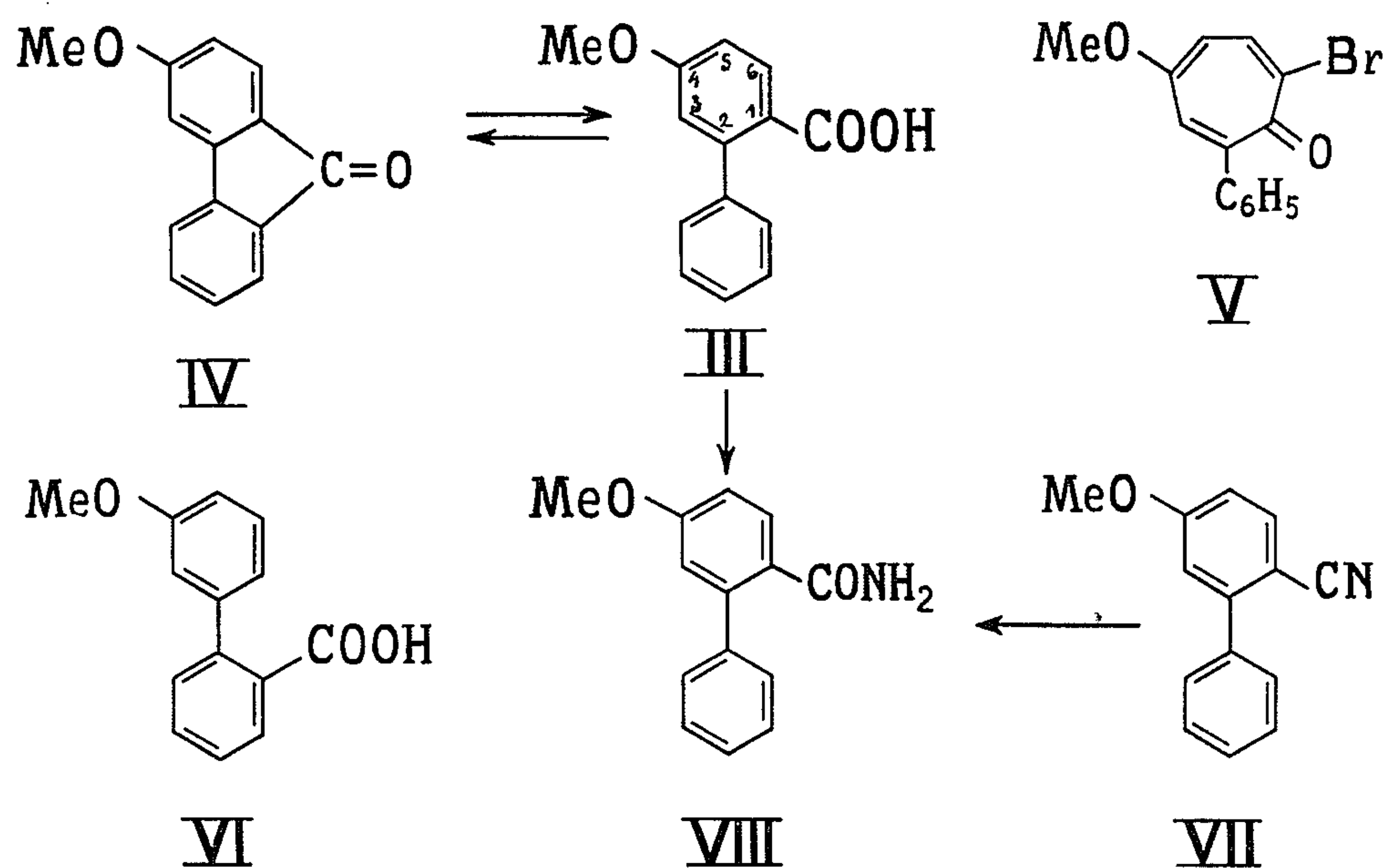
Cette méthode conduirait à des amines primaires, substituées sur le carbone fonctionnel.

2° Obtention du β-(méthoxy-5 biphénylyl-2)-éthanol, transformation en halogénure d'alcoyle et réaction avec une amine :



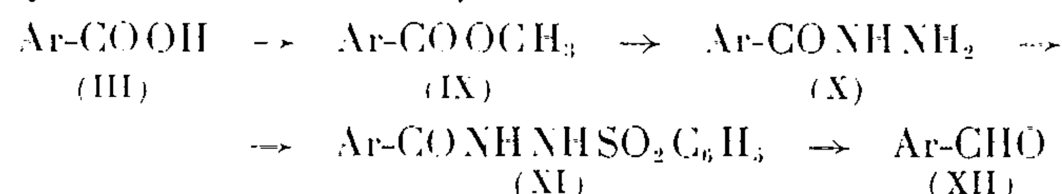
Cette méthode conviendrait pour la synthèse d'amines N-substituées.

Une recherche dans la littérature, nous a conduits à choisir comme matière première l'acide phényl-2 méthoxy-4 benzoïque (III). L'acide déméthylé correspondant se prépare à partir de l'hydroxy-3 fluorénone [1]. Par fusion alcaline dans l'éther diphénylique de la méthoxy-3 fluorénone (IV) [2], suivant le procédé de Huntress et Seikel [3], nous avons obtenu, avec un rendement de 45 %, un acide F 173-175°, auquel nous attribuons la structure (III). La même structure a été attribuée récemment à un acide F 98-103°, obtenu par traitement, au méthylate de sodium, de la bromo-7 méthoxy-4 phényl-2 tropone (V) [4]. L'acide F 173-175° est cependant bien différent de l'acide carbonique-2′ isomère (VI), F 88-90° [5], que nous pourrions suspecter si la coupure de la fluorénone se faisait dans un sens contraire à celui attendu. D'autre part, l'hydrolyse alcaline du phényl-2 méthoxy-4 benzonitrile (VII), connu et préparé par une voie qui ne laisse aucun doute quant à sa structure [6], ne nous a pas permis d'isoler de fraction acide, mais seulement l'amide correspondant (VIII) F 182-183°. Nous avons obtenu ce même amide par action de l'ammoniaque sur le chlorure de l'acide F 173-175°, ce qui ne laisse plus aucun doute quant à la structure (III) attribuée à cet acide, et, en particulier, quant à la position du groupement carboxyle. D'ailleurs, l'acide (III) donne, par traitement à l'acide sulfurique concentré froid, un solide jaune, F 99°, qui a été trouvé être identique à la fluorénone de départ (IV) F 99° [2].

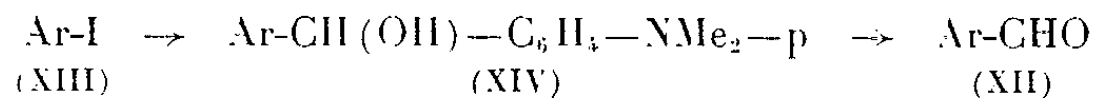


L'acide (III) a été transformé en aldéhyde correspondant (XII) par la méthode de Mc Fadyen et Stevens [7], avec un rendement global de 64 %. Ester méthylique (IX), $É_2$ 150°, n_D^{20} 1,584; l'hydrazide (X), huileux, n'a pas été purifié, mais a été utilisé tel quel pour la préparation du dérivé

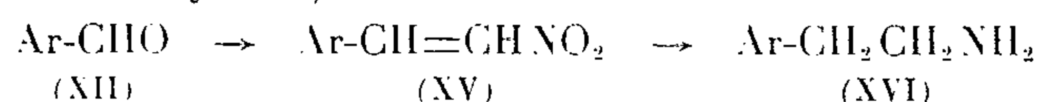
benzènesulfonylé (XI) F 216-218°; aldéhyde (XII), $\acute{E}_1$ 147°, n_D^{20} 1,623, dinitrophénylhydrazone F 205-207°.



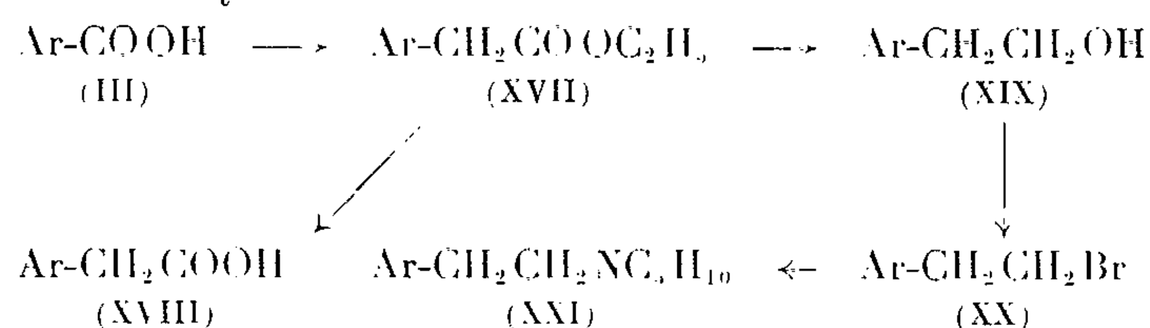
Nous avons préparé ce même aldéhyde (XII) par une voie beaucoup plus directe, en appliquant la méthode de Stiles et Sisti [8] : réaction de Grignard du dérivé iodé (XIII) [9] avec le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde et décomposition de l'alcool secondaire obtenu (XIV) (F 126-128°, Rdt 30 %), par le sel de diazonium de l'acide sulfanilique, en aldéhyde (XII). Les constantes de cet aldéhyde ainsi que de la dinitrophénylhydrazone correspondante, sont en tous points identiques à celles de l'aldéhyde obtenu à partir de l'acide (III). Nous avons opéré sur le dérivé iodé (XIII), le dérivé bromé correspondant ne réagissant pas dans les conditions de la réaction de Grignard. L'obtention de l'aldéhyde (XII) par les deux voies différentes mentionnées, constitue une preuve supplémentaire quant à la structure des composés de cette série.



A partir de l'aldéhyde (XII), nous avons très facilement préparé, par action du nitrométhane et avec un rendement de 70 %, le nitrostyrène (XV) F 102-104°, qui a été réduit en un seul stade, par l'hydrure double de lithium et d'aluminium, en β-(méthoxy-5 biphénylyl-2)-éthylamine (XVI), isolée sous forme de chlorhydrate F 188-189° (Rdt 50 % par rapport au nitrostyrène).



D'autre part, l'acide (III) a été transformé, par la réaction de Arndt-Eistert, en ester éthylique de l'acide homologue (XVII), $\acute{E}_2$ 184°, $n_D^{27,5}$ 1,560, Rdt 58 %. L'acide β-(méthoxy-5 biphénylyl-2)-acétique (XVIII) F 114°, obtenu par saponification de l'ester (XVII), se trouve identique à celui décrit dans la littérature F 115-116° [6]. Nous avons réduit l'ester (XVII) par l'hydrure double de lithium et d'aluminium en alcool (XIX) ($\acute{E}_1$ 160°, $n_D^{32,5}$ 1,590, Rdt 81 %) et transformé ce dernier, par action du tribromure de phosphore, en dérivé bromé (XX) ($\acute{E}_1$ 151°, n_D^{33} 1,600, Rdt 52 %). Enfin, la réaction du dérivé bromé avec la pipéridine en milieu alcoolique, a fourni la N-β-(méthoxy-5 biphénylyl-2)-éthylpipéridine (XXI), isolée sous forme de chlorhydrate F 181-182°.



Les analyses de tous les produits préparés sont en accord avec la théorie. L'étude complète ainsi que les résultats pharmacologiques seront publiés prochainement dans un autre recueil.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) G. Errera et G. La Spada, *Gazz. Chim. ital.*, 35 II, 1905, p. 539; *Zentralblatt*, 1906, I p. 849.
(2) F. Ullmann et H. Bleier, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 35, 1902, p. 4273.
(3) E. H. Huntress et M. K. Seikel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 816.
(4) T. Muroi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 178.
(5) G. W. Kenner, M. A. Murray et C. M. B. Tylor, *Tetrahedron*, 1, 1957, p. 259.
(6) C. K. Bradsher et W. J. Jackson Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4880.
(7) J. S. Mc Fadyen et T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 584.
(8) M. Stiles et A. J. Sisti, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1691.
(9) C. K. Bradsher, F. C. Brown et H. K. Porter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2357.

(*Laboratoire de Chimie pharmaceutique de l'Université d'Athènes, 104, rue Solonos, Athènes-144, Grèce.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrochimiques, à potentiel contrôlé, de quelques nitrobenzènes parasubstitués.* Note (*) de M. **Michel Le Guyader**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre d'une étude systématique de la réduction électrochimique à potentiel contrôlé, en milieu sulfurique et sur cathode de mercure, des dérivés nitrés du benzène (1), nous envisageons ici le cas de quelques nitrobenzènes parasubstitués.

Si la polarographie de tous ces composés laisse apparaître une vague à quatre électrons, l'étude coulométrique montre que certaines réductions s'effectuent en un seul stade à six électrons, alors que d'autres conduisent à la formation de l'hydroxylamine et de l'amine.

Tous les composés ci-dessous donnent lieu aux deux stades habituels de réduction; cependant, il n'a pas été possible, comme dans le cas des nitrobenzènes méta-substitués, d'obtenir la transposition de l'hydroxylamine.

1. *Réduction du parachloronitrobenzène.* — Elle peut conduire :

a. Au *p*-chlorohydroxylaminobenzène : Le potentiel de l'électrode de mercure est maintenu à —350 mV, par rapport à l'électrode de référence au calomel (E. C. S.). Le solvant est H_2SO_4 à 30 % d'éthanol; la température est de 20°.

Cette hydroxylamine, instable, est caractérisée par son dérivé azoxy. Le 4.4'-dichloroazoxybenzène obtenu, fond à 156° (2).

b. A la *p*-chloroaniline : H_2SO_4 N à 30 % d'éthanol; E(E.C.S.) = —900 mV; 20°C.

Cette amine a été caractérisée par son dérivé benzoylé (F 188°) (3).

2. *Réduction du parabromonitrobenzène.* — *a.* En *p*-bromohydroxylaminobenzène : H_2SO_4 N à 30 % d'éthanol; E(E.C.S.) = — 350 mV; 20°C.

Cette hydroxylamine a été caractérisée par son dérivé azoxy. Le 4.4'-dibromoazoxybenzène fond à 173° (4).

b. En *p*-bromoaniline : H_2SO_4 N à 30 % d'éthanol; E(E.C.S.) = —900 mV; 20°C.

Cette amine a été caractérisée sous forme de *p*-bromobenzanilide (F 203°) (5).

3. *Réduction du paraiodonitrobenzène.* — *a.* En *p*-iodohydroxylaminobenzène : H_2SO_4 N à 50 % d'éthanol; E (E. C. S.) = — 400 mV; 25C°.

Cette hydroxylamine a été caractérisée par son dérivé azoxy (F 200°) (6).

b. En *p*-iodoaniline : H_2SO_4 N à 50 % d'éthanol; E(E.C.S.) = —900 mV; 25°C.

Cette amine a été caractérisée à l'état libre (F 63°) (7) et par son dérivé benzoylé (F 222°) (8).

4. *Réduction du paranitrotoluène.* — *a.* En parahydroxylaminotoluène : H_2SO_4 N/2 à 10 % d'éthanol; E (E. C. S.) = — 400 mV; 20°C.

En condensant cette hydroxylamine sur l'aldéhyde benzoïque, on obtient la N-(*p*-toluène)-isobenzaldoxime (F 123°) (9).

b. En *p*-aminotoluène : H_2SO_4 N/2 à 10 % d'éthanol ; E (E.C.S.) = — 900 mV ; 20°C.

Cette amine a été caractérisée par son dérivé benzoylé (F 158°) (10).

5. *Réduction du paranitrobenzoate d'éthyle*. — *a*. En *p*-hydroxylaminobenzoate d'éthyle : H_2SO_4 N à 20 % d'éthanol ; E(E.C.S.) = — 350 mV ; 20°C.

Cette hydroxylamine a été caractérisée par son produit de condensation sur l'aldéhyde benzoïque. La N-(*p*-benzoate d'éthyle)-isobenzaldoxime ($C_{16}H_{15}NO_3$), inconnue à ce jour fond à 139°, après recristallisation dans l'alcool méthylique.

b. En *p*-aminobenzoate d'éthyle : H_2SO_4 N à 20 % d'éthanol ; E (E. C. S.) = — 900 mV ; 20°C.

Cette amine a été caractérisée par son dérivé acétylé (F 105°) (11).

6. *Réduction du paranitrobenzamide*. — *a*. En *p*-hydroxylaminobenzamide : H_2SO_4 N ; E (E. C. S.) = — 400 mV ; 20°C.

Ce composé a été caractérisé par son isobenzaldoxime ($C_{14}H_{12}N_2O_2$) inconnue à ce jour (F 255°).

b. En *p*-aminobenzamide : H_2SO_4 ; E (E. C. S.) = — 900 mV ; 20°C. L'amine obtenue fond à 179° (12).

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) Le Guyader et Mercier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1307.
(2) Zechmeister et Rom, *Lieb. Ann. Chem.*, 468, 1929, p. 130.
(3) Hantzsch, *Ber.*, 24, 1891, p. 56.
(4) Zechmeister et Rom, *Ber.*, 59, 1926, p. 872.
(5) Autenrieth, *Ber.*, 38, 1905, p. 2545.
(6) Suter et Dains, *Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2735.
(7) Baeyer, *Ber.*, 38, 1905, p. 2762.
(8) Chattaway et Constable, *J. Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 278.
(9) Beckmann, *Lieb. Ann. Chem.*, 367, 1909, p. 278.
(10) Slijper, *Z. Krist.*, 45, 1908, p. 408.
(11) Hill et Cox, *Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 3219.
(12) Bogert et Kohnstamm, *Amer. Chem. Soc.*, 25, 1903, p. 483.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences, 1, *quai Dujardin, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les dérivés de l'acide α, α-diphényl α'-chlorosuccinique.* Note (*) de M. **Claude Bobin**, transmise par M. Marcel Delépine.

Obtention et description de quelques dérivés nouveaux de l'acide α, α-diphényl α'-chlorosuccinique.

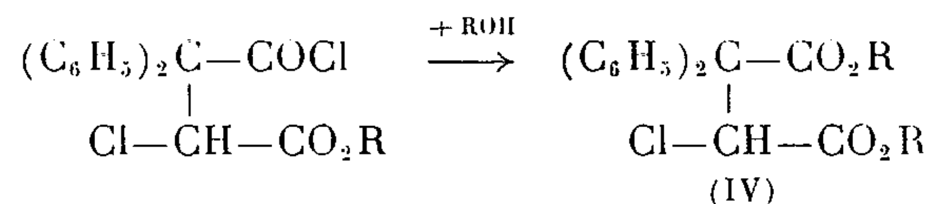
Dans une Communication à la Société Chimique de France ([1]) en collaboration avec F. Salmon-Legagneur, nous avons donné une préparation de l'acide α, α-diphényl α'-chlorosuccinique (I) dont nous avions préparé quelques dérivés. La présente Note a pour but de décrire quelques dérivés nouveaux.

Rappelons que l'action du dichloracétate d'éthyle sur le diphénylacétonitrile sodé ne conduit à l'ester-nitrile α, α-diphényl α'-chlorosuccinique (II), avec un rendement de 60 %, que si le diphénylacétonitrile est sodé par l'alcoolate de sodium. L'utilisation de l'amidure de sodium entraîne la formation quasi totale du dinitrile tétraphénylsuccinique



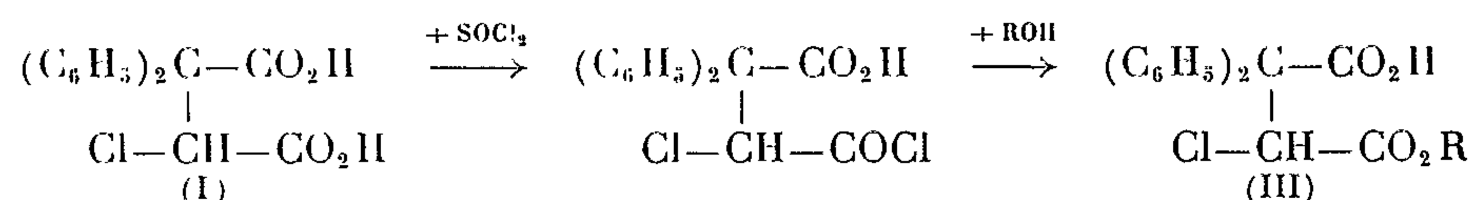
D'autre part, pour préparer directement l'ester-nitrile méthylique, $C_{17}H_{14}O_2NCl$, F 112°, par le dichloracétate de méthyle, il est nécessaire d'utiliser le méthylate de sodium, l'ester méthylique étant transformé par alcoolyse en ester éthylique. Enfin, notons que l'anhydride α, α-diphényl α'-chlorosuccinique n'est pas stable; il redonne peu à peu à l'air le diacide.

Nous n'avons pu préparer les esters-acides et les diesters par estérification directe de façon convenable. En effet, si les α-acide β-méthylester et α-acide β-éthylester de formule (III) peuvent encore être obtenus par estérification directe, mais avec de moins bons rendements, il est impossible d'utiliser les sulfates d'alcoyle pour obtenir les diesters de formule (IV), car il y a rupture de la molécule avec formation d'esters diphénylacétiques. Il devient alors nécessaire de faire les chlorures d'acide (par action du chlorure de thionyle sur les acides-esters) et de les mettre à réagir avec les alcools absolus correspondants :



Cette méthode peut être utilisée avec plus de succès que l'estérification directe pour la préparation de l'α-acide β-éthylester et de l'α-acide β-méthylester à partir du diacide car l'action de $SOCl_2$ sur ce dernier conduit non

à l'anhydride, mais au β-monochlorure d'acide



Le tableau suivant donne les esters du type (III) et (IV), avec leur point de fusion :

		R.	F (°C).
α-acide β-méthylester (III)........	$C_{17}H_{15}O_4Cl$	CH_3	158
α-acide β-éthylester (III).........	$C_{18}H_{17}O_4Cl$	C_2H_5	124
Diméthylester (IV)..............	$C_{18}H_{17}O_4Cl$	CH_3	137
Diéthylester (IV)................	$C_{20}H_{21}O_4Cl$	C_2H_5	Huileux

Les dérivés amidés de formule (V) sont obtenus par hydratation tiède à l'acide sulfurique à 85 % des esters-nitriles du type (II) et donnent les points de fusion suivants :

		R.	F (°C).
α-amide β-méthylester...........	$C_{17}H_{16}O_3NCl$	CH_3	150
α-amide β-éthylester............	$C_{18}H_{18}O_3NCl$	C_2H_5	136

A côté de ces esters-amides, il se forme de l'imide (VI) $C_{16}H_{12}O_2NCl$, F 140°, qu'on sépare par l'éther dans lequel il est plus soluble :



Il s'obtient également, comme dans la série α, α-diphénylsuccinique ([2]) et la série α, α-dipara anisylsuccinique ([3]), par action ménagée de la soude étendue sur un des esters-amides du type (V). Enfin, l'action successive de $SOCl_2$ et de NH_4OH sur les acides-esters du type (IV) donne davantage d'imide que d'esters-amidés (V) attendus.

L'α-nitrile β-amide (VII), $C_{16}H_{13}ON_2Cl$, F 230°, est obtenu facilement par l'action de NH_4OH sur le chlorure de l'acide-nitrile :



Par traitement à l'anhydride acétique de ce nitrile-amide, on arrive à obtenir le dinitrile (VIII), $C_{16}H_{11}N_2Cl$, F 126°.

Enfin, notons que l'acide-amide du type (V), où R = H, n'a pas pu être obtenu. Le traitement à H_2SO_4 de l'acide-nitrile ou l'action successive de $SOCl_2$ et de NH_4OH sur ce même acide-nitrile, semble conduire à une diamide $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$ souillée d'amide diphénylacétique.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

([1]) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. BOBIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1487.

([2]) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1057; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6e série, 1952, p. 580.

([3]) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. BOBIN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1810.

(*Laboratoire de Chimie I, Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de diméthoxyalcadiènediynes non ramifiés, éthers d'énol d'ω-dialdéhydes β, β'-diacétyléniques.* Note (*)

de M. René R. Durand, Mlle Micheline Lorjou et M. Léon Piaux, présentée par M. Georges Champetier.

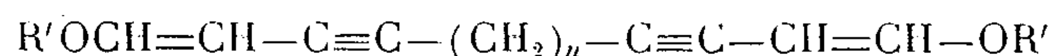
On prépare par réaction d'ω-dibromoalcanes linéaires avec le méthoxy-1 butène-1 yne-3 sodé par l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide des diméthoxyalcadiènediynes nouveaux de formule générale :



$$CH_3OCH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_n{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CHOCH_3,$$

avec $n = 4$, 5, 6, 8 et 10. On donne leurs constantes et les positions des bandes caractéristiques en infrarouge et en R. M. N.

Il semble qu'à l'exception du premier terme ($n = 0$, $R' = CH_3$) aucun dialcoxyalcadiènediyne, éther d'énol d'ω-dialdéhydes β, β'-diacétyléniques de formule générale



$$R'OCH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_n{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}OR'$$

n'ait été préparé jusqu'ici.

En effet, le diméthoxy-1.8 octadiène-1.7 diyne-3.5 fut d'une part simplement cité en 1958 par Franke et coll. [1] dans la synthèse du tétraméthoxy-1.1.8.8 octadiyne-3.5 et d'autre part obtenu comme produit secondaire en 1962 par Baganz et Praefcke [2] dans la réaction du dichloro-1.2 diéthoxy-1.2 éthane sur le méthoxy-1 butène-1 yne-3 lithié.

Récemment, une méthode de préparation simple de méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 à partir du méthoxy-1 butène-1 yne-3 a été mise au point [3]. Il nous a semblé intéressant de tenter de l'étendre aux diméthoxyalcadiènediynes en utilisant les ω-dibromoalcanes $Br(CH_2)_nBr$ dans les cas où la réaction de substitution l'emporte sur la réaction d'élimination de HBr c'est-à-dire pour $n \geq 4$.

Nous avons utilisé la fraction $É_{23}$ 37-38°C, qui est relativement la plus abondante, d'un méthoxy-1 butène-1 yne-3 obtenu après distillation soignée du produit commercial. Le dosage des protons *cis* et des protons *trans* par spectrographie de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) [4] montre que cette fraction contient 6 % de forme *trans* et 94 % de forme *cis*.

La sodation par l'amidure de sodium au sein de l'ammoniac liquide à l'ébullition est effectuée de façon classique [5] et l'addition de 1 mol d'ω-dibromoalcane à 2 mol de méthoxy-1 butène-1 yne-3 sodé fournit après un temps d'agitation variable de 25 à 60 h suivant la longueur de la chaîne méthylénique les diméthoxyalcadiènediynes avec un rende-

ment de 50 %. L'accroissement de la proportion de méthoxy-1 butène-1 yne-3 par rapport à l'ω-dibromoalcane, augmente la quantité de résidu indistillable et en définitive diminue le rendement.

Contrairement à ce qui avait été remarqué dans la simple alcoylation du méthoxy-1 butène-1 yne-3 ([6]), il se produit ici dans la plupart des cas une légère isomérisation *cis-trans* au cours des préparations. Seul le diméthoxy-1.12 dodécadiène-1.11 diyne-3.10 a pu être obtenu directement pur sous la forme *cis-cis*. Pour les autres produits la réaction donne un mélange qui se révèle en spectrographie R. M. N. être composé de 80 à 95 % de forme *cis* et 5 à 20 % de forme *trans* suivant les cas.

Les constantes de ces produits sont les suivantes :

Diméthoxy-1.12 dodécadiène-1.11 diyne-3.10 : F 52°; $É_{0,8}$ 165°. Analyse : calculé %, C 77,03; H 8,31; trouvé %, C 76,94; H 8,43.

Diméthoxy-1.13 tridécadiène-1.12 diyne-3.11 : $É_{0,6}$ 158-159°, n_D^{25} 1,5316; d_4^{25} 0,9978; R. M., trouvé, 72,1; calculé, 70,5; $\Delta R_M = 1,6$. Analyse : calculé %, C 77,55; H 8,68; trouvé %, C 77,61; H 8,53.

Diméthoxy-1.14 tétradécadiène-1.13 diyne-3.12 : $É_{0,15}$ 156°; n_D^{25} 1,5279; d_4^{25} 0,9965; R. M., trouvé, 76,1; calculé, 75,15; $\Delta R_M = 0,95$. Analyse : calculé %, C 78,01; H 8,90; trouvé %, C 77,68; H 9,13.

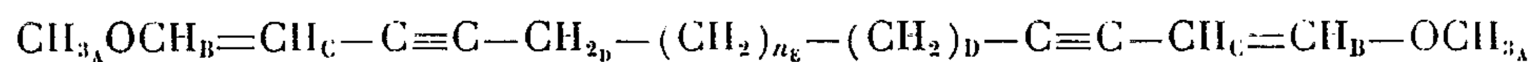
Diméthoxy-1.16 hexadécadiène-1.15 diyne-3.14 : $É_{0,35}$ 178°; n_D^{25} 1,5200; d_4^{25} 0,9949; R. M., trouvé, 83,85; calculé, 84,45; $\Delta R_M = -0,6$. Analyse : calculé %, C 78,79; H 9,55; trouvé %, C 78,94; H 9,65.

Diméthoxy-1.18 octadécadiène-1.17 diyne-3.16 : F 28°,5; $É_{0,35}$ 206°. Analyse : calculé %, C 79,42; H 10,00; trouvé %, C 79,31; H 10,14.

Ces produits peuvent se conserver plusieurs mois sans altération notable. Néanmoins les solides recristallisés ne peuvent être conservés sous forme divisée au contact de l'air. En particulier le diméthoxy-1.12 dodécadiène-1.11 diyne-3.10 donne en quelques jours une masse gommeuse.

Leurs spectres infrarouges ([4]) montrent un doublet acétylénique très net bien que faible à 2 210 et 2 085 cm^{-1} et une bande éthylénique à 1630 cm^{-1} présentant des épaulements légers pour des fréquences inférieures et supérieures. On remarque également une bande faible à 1802 cm^{-1} dans tous les spectres.

En spectrographie R. M. N. ([4]) (solution à environ 30 % dans CCl_4, avec le tétraméthylsilane comme référence interne) on retrouve pour les divers protons des produits de cette série :



des signaux dont les positions données (ci-après en parties par million) sont sensiblement les mêmes que celles des protons correspondants des méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 ([6]) : H_A (*cis*) : 3,64 à 3,7; H_A (*trans*) : 3,50 à 3,53; H_B (*cis*) 6,02 à 6,10; H_B (*trans*) : 6,60 à 6,69; H_C (*cis*) 4,27 à 4,35; H_C (*trans*) 4,66 à 4,80; H_D : 2,23 à 2,32; H_E : 1,30 à 1,64.

Néanmoins, pour la série des méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 présentant une condensation en carbone équivalente, l'éventail de dispersion des valeurs en fonction de la longueur de la chaîne méthylénique est moins ouvert que pour la série des diméthoxyalcadiènediynes ci-dessus.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) W. Franke, W. Strumf et H. Schlüter, Brevet allemand n°.1.025.866 du 13 mars 1958.

(2) H. Baganz et K. Praefcke, *Ber.*, 95, 1962, p. 1566-1568.

(3) René R. Durand, L. Piaux et S. Travers, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1554.

(4) Les spectres R. M. N., ont été effectués sur appareil Varian A 60 et les spectres infrarouges sur appareil Perkin 21.

(5) *Organic Reactions*, V, p. 48-49.

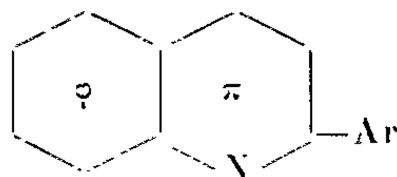
(6) René R. Durand, L. Piaux et S. Travers, XIXe Congrès I. U. P. A. C., Londres, juillet 1963.

(Laboratoire de Chimie des Composés non saturés, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris.)

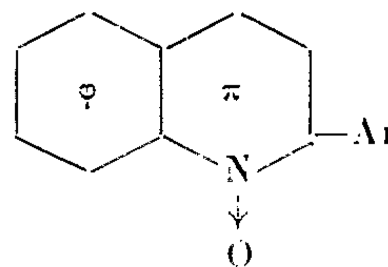
CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques aryl-2 quinoléines et de leurs dérivés.* Note (*) de MM. **Charles Prévost**, **Jean Filippi** et **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

La phénylation-2 de la quinoléine, la carboxylation-4 de la phényl-2 quinoléine, la N-oxydation de la phényl-2 carboxy-4 quinoléine et les substitutions effectuées sur le phényle de la phényl-2 carboxy-4 quinoléine sont traduites par des effets spectraux analogues à ceux accompagnant les mêmes substitutions pratiquées sur des composés spectralement apparentés au benzène.

Au cours des recherches chimiques et physiques systématiques sur les dérivés de la quinoléine ([1]), nous sommes conduits à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques dérivés de la phényl-2 quinoléine (I) et de son N-oxyde (II) :



(I)



(II)

La présente Note expose quelques résultats concernant l'absorption ([2]) des solutions dans l'alcool à 95 % ([2]) des composés suivants : *phényl-2 quinoléine* (F 81°), phényl-2 carboxy-4 quinoléine [F 210° ([3])] et de son N-oxyde (F 260°); produits de remplacement des différents hydrogènes du phényl de la phényl-2 carboxy-4 quinoléine par les groupements : méthyl-3 (F 172°), *méthyl-4* (F 210°), diméthyl-3.4 (F 212°), *diméthyl-2.5* (F 215°), *diméthyl-2.4* (F 201-202°), *triméthyl-2.4.5* (F 190°), *chloro-2* (F 265°), *chloro-3* (F 210°), *chloro-4* (F 240°), *hydroxy-2* (F 241°), *hydroxy-4* (F 320°).

Les aryl-2 carboxy-4 quinoléines ont été synthétisées, d'après Pfitzinger ([4]), par chauffage à l'ébullition pendant plusieurs heures d'une solution hydro-alcoolique de quantités équimoléculaires d'isatine et de dérivés de l'acétophénone en présence de potasse. Le N-oxyde de la phényl-2 carboxy-4 quinoléine a été préparé par traitement à l'eau oxygénée en présence d'acide acétique, et la phényl-2 quinoléine par décarboxylation de son dérivé carboxylé-4 (chauffage à 200-240° en milieu quinoléinique en présence de poudre de cuivre).

L'examen de l'absorption des composés quinoléiniques étudiés montre que les principales relations qualitatives entre les effets spectraux des différentes substitutions effectuées sur le noyau quinoléinique sont, généralement, en accord avec celles des mêmes substitutions opérées sur le benzène et les composés spectralement apparentés.

Plus précisément, la phénylation-2 de la quinoléine se traduit par un effet bathochrome faible sur la bande la plus proche du visible A (3 000-3 200 Å) et par un effet hypsochrome sur les bandes suivantes B (2 400-2 600 Å) et C (au-delà de 2 300 Å), et, en plus, par un effet hyperchrome croissant sur ces bandes suivant l'ordre $C < A \ll B$.

La carboxylation-4 de la phényl-2 quinoléine se manifeste surtout par un effet bathochrome sur les bandes A et B, comme pour l'*o*-carboxylation de quelques benzènes monosubstitués [aniline ([5]), etc.] (*fig.* 1).

A la N-oxydation de la phényl-2 carboxy-4 quinoléine correspond un déplacement très fort vers le visible de toutes les bandes d'absorptions A, B et C et une augmentation de leur intensité, excepté de celle de la

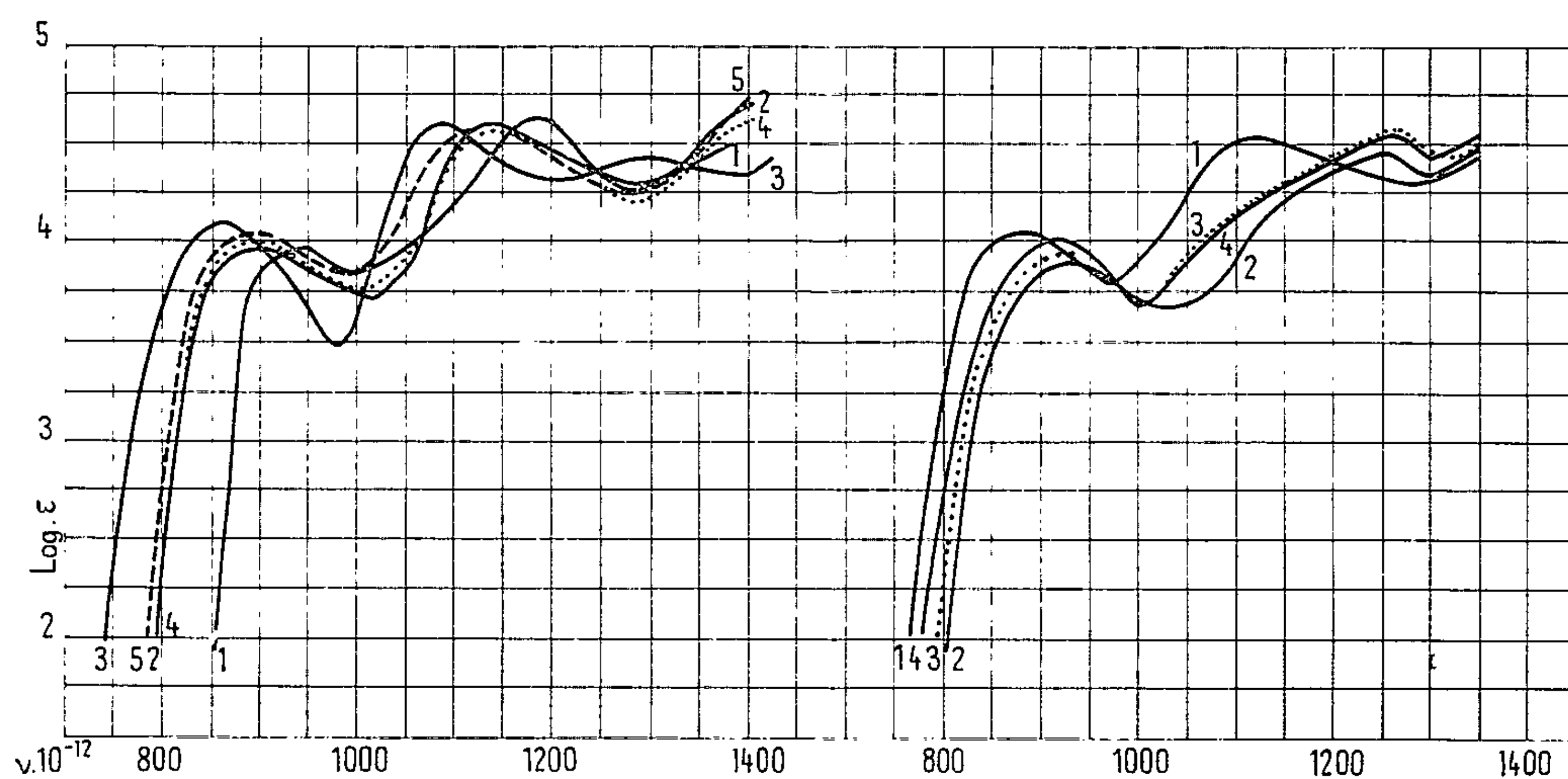


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — 1. ——— phényl-2 quinoléine;
2. -·-·-·- phényl-2 carboxy-4 quinoléine;
3. —·—·— N-oxyde de la phényl-2 carboxy-4 quinoléine;
4. ...... (méthyl-3 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine;
5. - - - - - (méthyl-4 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine.

Fig. 2. — 1. —·—·— (diméthyl-3.4 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine;
2. -——— (diméthyl-2.4 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine;
3. ...... (diméthyl-2.5 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine;
4. ——— (triméthyl-2.4.5 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine.

bande C (*fig.* 1). Ces résultats sont en accord avec les relations spectrales entre les arylaldimines N-substituées et les arylaldoximes N-substituées correspondantes ([6]) et, plus généralement, avec la règle concernant les principales relations qualitatives entre les effets spectraux des N-substitutions analogues pratiquées sur un azote intra- et juxta-nucléaire, le noyau étant spectralement apparenté au noyau benzénique ([7]).

Les principales relations qualitatives entre les effets spectraux des différentes substitutions (méthylation, chloration, hydroxylation, méthoxylation) faites sur le phényle de la phényl-2 carboxy-4 quinoléine sont

analogues à celles observées pour les mêmes substitutions effectuées sur le phényle des benzènes monosubstitués ([8]) ($C_6H_5CONHAr$, $C_6H_5N\langle^R_R$, etc).

Ainsi on constate que :

1° la chloration-2 (et la méthylation-2) du phényle de la phényl-2 carboxy-4 quinoléine s'accompagnent d'un déplacement important vers les grandes fréquences des bandes A et B et, en plus, d'une diminution de l'intensité de leurs maximums, les chlorations et les méthylations dans les autres positions se traduisant par des effets spectraux beaucoup moins

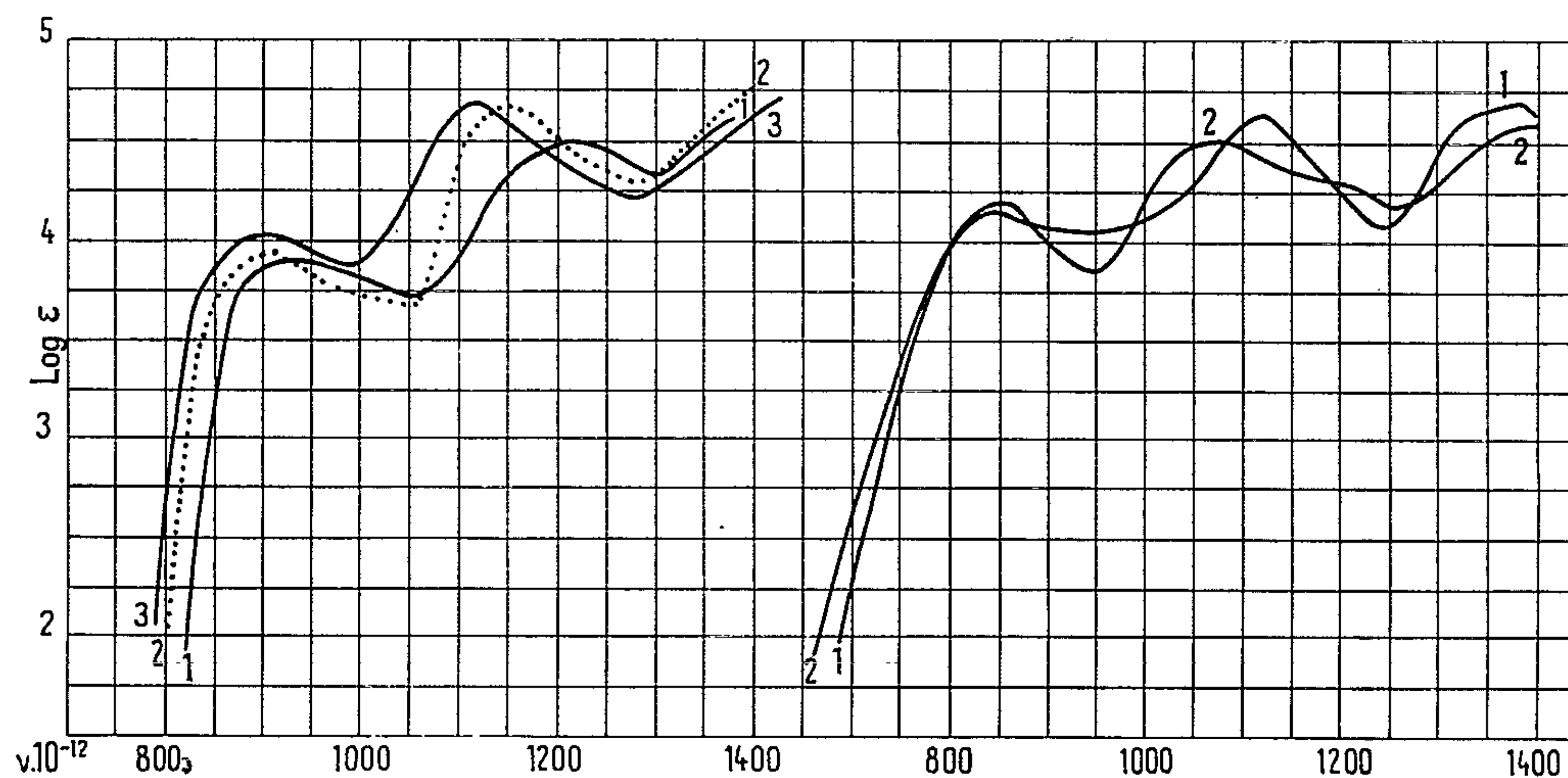


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — 1. ——— (chloro-2 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine;
2. ...... (chloro-3 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine;
3. ——— (chloro-4 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine.

Fig. 4. — 1. ——— (hydroxy-2 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine;
2. ——— (hydroxy-4 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine.

importants. Dans le cas de di- et tri-méthylation du phényle de la phényl-2 carboxy-4 quinoléine, l'effet spectral de la méthylation-2 est prépondérant (*fig.* 1, 2 et 3).

2° Les hydroxylation-2 et -4 de la phényl-2 carboxy-4 quinoléine produisent, entre autres, des déplacements des bandes A et B vers le visible plus forts que ceux dus aux alcoylations et chlorations correspondantes. Le passage de l'(hydroxy-2 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine à son isomère (hydroxy-4 phényl)-2 carboxy-4 quinoléine se manifeste, comme pour les dérivés *o*-hydroxylés des benzènes monosubstitués, par un fort déplacement vers le visible de la bande B, et par le faible déplacement de la bande A vers les grandes fréquences (*fig.* 4).

Nous poursuivons ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des résultats obtenus.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) P. Grammaticakis, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3719.

(2) Aux concentrations N/3 000 et N/4 000.

(3) Ces produits cristallisés dans l'alcool (excepté le N-oxyde qui a été cristallisé dans le chloroforme) se présentent sous forme d'aiguilles presque incolores. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord parfait avec leur formule.

(4) *J. prakt. Chem.*, (2), 56, 1897, p. 283.

(5) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 93.

(6) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, p. 38 et 427.

(7) P. Grammaticakis, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 501.

(8) P. Grammaticakis, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1458; *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 862.

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des produits de condensation du trifluoro-acétaldéhyde avec l'acétylacétanilide.* Note (*) de M[lle] **Simone Vergnaud** et M. **Paul Pastour**, transmise par M. Georges Champetier.

Structure des composés résultant de la condensation d'une mol de trifluoro-acétaldéhyde avec 2 mol d'acétylacétanilide, qui constituent une voie d'accès aux dérivés de l'acide trifluorométhyl-3 glutarique.

L'un de nous a signalé, dans une Note précédente ([1]), que l'hydrate de trifluoroacétaldéhyde condensé avec des composés à méthylène actif dans les mêmes conditions que le chloral donne presque toujours, contre toute attente et en général comme les aldéhydes aliphatiques, des composés résultant de la condensation de 1 mol d'aldéhyde avec 2 mol de produits à hydrogène mobile; le chloral permet, par contre, de préparer dans tous les cas étudiés, des produits d'addition.

Nous avions souligné que, s'il est possible d'isoler l'alcool résultant de l'addition du trifluoroacétaldéhyde et de l'acétylacétanilide, on obtient aussi, en variant les conditions expérimentales, des produits de condensation de 2 mol d'acétylacétanilide avec une de trifluoroacétaldéhyde, ce qu'on n'observe pas, toutes choses égales d'ailleurs, avec le chloral.

Nous nous proposons de préciser l'obtention et la structure de ces composés de condensation ainsi que celles de certains de leurs dérivés.

Le tableau de la page suivante résume les principales réactions effectuées.

A. Préparation et principaux dérivés du trifluoroéthylidène bis-acétylacétanilide (I). — Ce composé est obtenu en condensant dans 400 ml d'éthanol à 95 % 1 mole de trifluoroacétaldéhyde avec 2 moles d'acétylacétanilide en présence de 1 mole de pipéridine (*a*).

La solution est abandonnée à la température de la salle.

Le lendemain, on observe un abondant précipité qu'on sépare. Il s'agit de (I). Pendant quelques jours, (I) précipite encore régulièrement jusqu'à ce qu'on observe la formation du trifluorométhyl-2 dicarboxyanilide-1.3 méthyl-4 cyclohexanol-4 one-6 (II). (I) est isolé avec un rendement de 65 %; (II) de 22 %.

Analyse de (I) : $C_{22}H_{21}F_3N_2O_4$, calculé %, C 60,84; H 4,84; N 6,45; trouvé %, C 60,80; H 4,85; N 6,60.

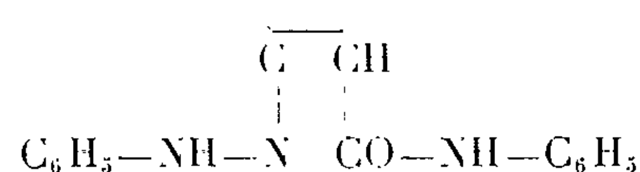
(I) fond avec décomposition à 215-216°C et se présente sous forme de cristaux incolores.

On l'obtient également en faisant agir de l'acétylacétanilide sur une solution éthanolique de trifluoroéthylolacétylacétanilide en présence de pipéridine (*b*) mais, en ce cas, (II) est le produit principal de la réaction.

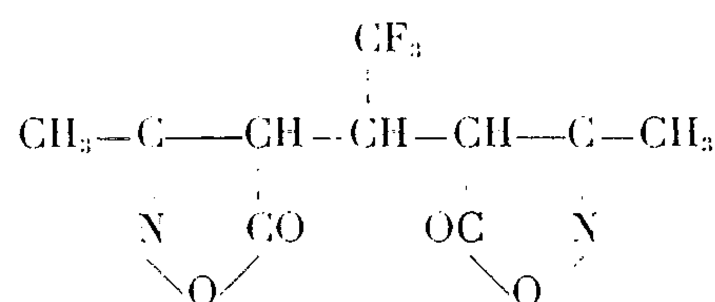
Dérivés : 1° *Bis-phénylhydrazone de* (I). — Cristaux incolores jaunissant à l'air. F 149°C avec décomposition.

Analyse : $C_{34}H_{33}F_3N_6O_2$, calculé %, C 66,43; H 5,38; N 13,68; trouvé %, C 66,3; H 5,8; N 13,9.

Ce corps est soluble en violet foncé dans l'acide sulfurique concentré. L'un de nous a montré (²) que cette coloration est caractéristique du groupement



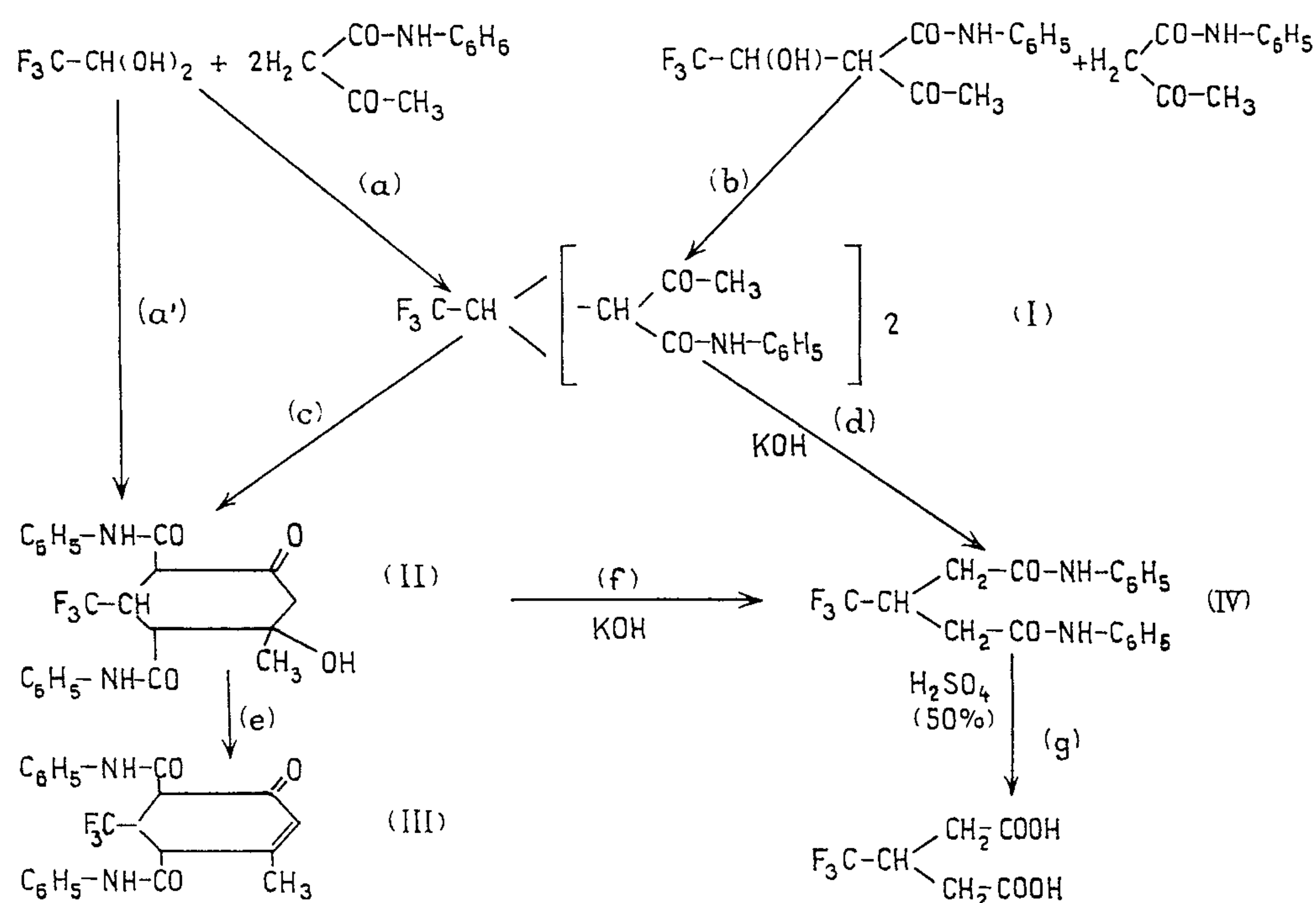
2° *Action de l'hydroxylamine sur* (I). — On n'isole pas la dioxime mais le trifluoroéthylidène bis-méthylisoxazolone, composé non encore décrit :



qui résulte de la dioxime par cyclisation. Cristaux incolores. F 190°C avec décomposition.

Analyse : $C_{10}H_9F_3N_2O_4$, calculé %, C 43,16; H 3,24; N 10,08; trouvé %, C 42,88; H 3,24; N 10,53.

Cette structure est confirmée par identification avec le produit résultant de la condensation de 1 mol de trifluoroacétaldéhyde avec 2 mol de méthylisoxazolone.



3° *Dégradation de* (I) *par la potasse* (*d*). — Traité à l'ébullition par la potasse alcoolique, (I) se dégrade en donnant le dianilide de l'acide trifluorométhyl-3 glutarique (IV) et de l'acétate de potassium.

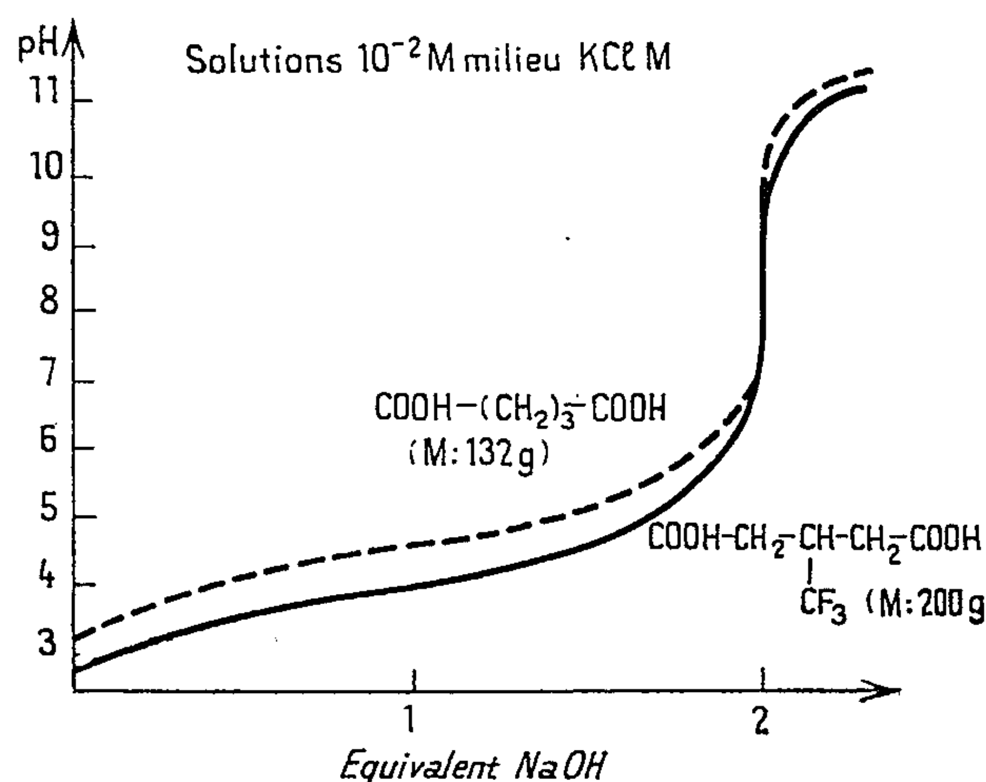
(IV) se présente en fines lamelles incolores fondant à 238°C.

Analyse : $C_{18}H_{17}F_3N_2O_2$, calculé %, C 61,71 ; H 4,86; N 9,00; trouvé %, C 61,30; H 5,18; N 8,83.

4° *Hydrolyse de* (IV) (*g*). — (IV) est hydrolysé à l'ébullition par l'acide sulfurique à 50 % (5 g de dianilide pour 20 g d'acide); on obtient l'acide trifluorométhyl-3 glutarique (V) qui se présente en cristaux incolores fondant à 104°C.

Analyse : $C_6H_7F_3O_4$, calculé %, C 36,00; H 3,50; trouvé %, C 36,1 ; H 3,7.

On a tracé la courbe de salification de cet acide à 20°C et on l'a comparée à celle de l'acide glutarique. Comme il fallait s'y attendre, l'acidité de (V) est supérieure à celle de l'acide glutarique (*figure*).



B. Préparation du trifluorométhyl-2 dicarboxyanilide-1.3 méthyl-4 cyclohexanol-4 one-6 (II) et de ses principaux dérivés (*a'*). — On a vu comment la réaction (*a*) conduit à une certaine quantité de (II). Cependant, si on utilise une faible proportion de pipéridine, soit 1/20 de mole pour une d'aldéhyde et deux d'acétylacétanilide, on n'observe une précipitation que vers le 5e jour (*a'*). On extrait en définitive (II) avec un rendement de l'ordre de 85 %. Cristaux incolores. F 258-259°C avec décomposition.

Analyse : $C_{22}H_{21}F_3N_2O_4$, calculé %, C 60,84; H 4,84; N 6,45; trouvé %, C 60,60; H 4,95; N 6,60.

Dans le cas de la réaction (*a*), la vitesse de formation de (I) est supérieure à ce qu'elle est selon (*a'*) en raison de l'influence d'une plus grande masse de catalyseur. Ainsi (I) sort de l'équilibre avant sa cyclisation en (II). On peut passer directement de (I) à (II), (*c*) : (I) est solubilisé dans l'éthanol

(10 g dans 100 ml) en présence de 15 g de pipéridine. On laisse reposer et au bout de 20 jours, on acidifie par l'acide acétique. (II) précipite alors.

DÉRIVÉS : 1° *Monophénylhydrazone.* — Cristaux incolores. F 208°C; soluble en violet dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse : $C_{28}H_{27}F_3N_4O_3$, calculé %, C 64,12; H 5,15; N 10,68; trouvé %, C 64,32; H 5,40; N 10,6.

2° *Paranitrophénylhydrazone.* — Cristaux jaunes. F 227°C.

Analyse : $C_{28}H_{26}F_3N_5O_5$, calculé %, C 59,05; H 4,57; N 12,30; trouvé %, C 58,67; H 4,60; N 11,90.

3° *Dégradation par la potasse* (I). — On accède, comme à partir de (I), au dianilide de l'acide trifluorométhyl-3 glutarique.

4° *Déshydratation.* — Sous l'action de l'acide chlorhydrique (II), en solution éthanolique portée au reflux, se déshydrate en trifluorométhyl-2 dicarboxyanilide-1.3 méthyl-4 cyclohexène-4 one-6 (III). Cristaux incolores. F 283°C.

Analyse : $C_{22}H_{19}F_3N_2O_3$, calculé %, C 63,46; H 4,56; N 6,73; trouvé %, C 63,22; H 4,62; N 6,90.

(Les points de fusion sont pris au bloc Kofler).

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) H. GOURLAOUEN et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3319.

(2) P. PASTOUR, *Thèse*, Paris, 1956.

(*Institut National Supérieur de Chimie industrielle,*
et Faculté des Sciences de Rouen,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

MINÉRALOGIE. — *Observations sur le degré de cristallinité des fire-clays des régions de Provins et des Charentes.* Note (*) de Mme **Alice Fleurence** et M. **Jean Nicolas**, présentée par M. Jean Wyart.

La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence des divergences dans l'état de désordre cristallin des fire-clays des régions de Provins et des Charentes et d'établir un classement de certains minéraux du groupe de la kaolinite suivant leur degré de perfection cristalline.

Bien qu'ayant des formules identiques et des structures semblables et bien définies, certains silicates naturels présentent des degrés variés de cristallinité. Les minéraux du groupe de la kaolinite en offrent un bel exemple.

La diffraction des rayons X, qui permet dans une certaine mesure, et avec une plus ou moins grande sensibilité, de mettre en évidence les différents états d'ordre ou de désordre des phases cristallines a été utilisée comme moyen d'investigation. C'est un diffractomètre à compteur Geiger-Müller qui a fourni les enregistrements des essais que nous avons entrepris avec le rayonnement filtré K_{α} du cuivre. Cette technique ne fournit pas de notions précises sur la nature d'un désordre, mais autorise la mise en évidence de son existence et c'est sur celle-ci que nos observations se sont concentrées.

De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine, en particulier par H. H. Murray et S. C. Lyons [1] et G. W. Brindley [2] qui présentent une étude très approfondie des minéraux du groupe de la kaolinite. Ces auteurs ont dressé une liste de douze diagrammes de diffractométrie X des kaolinites, depuis la kaolinite vraie, bien cristallisée, jusqu'à l'halloysite $2H_2O$. D'après eux le désordre cristallin des minéraux évoluerait d'une manière continue depuis la kaolinite vraie jusqu'à l'halloysite $2H_2O$ et ce désordre qui correspond à des empilements irréguliers des feuillets de la kaolinite parallèlement à l'axe b, se reflète sur les diagrammes de diffractométrie X par l'apparition de bandes de diffusion dont la plus importante se situe au niveau des réflexions 020, 110, $11\bar{1}$.

Nous avions nous-mêmes établi une série de profils analogues avec des minéraux du groupe de la kaolinite présentant des degrés décroissants de cristallinité. Cette série constituait, en quelque sorte, la liste des minéraux étalons qu'un expérimentateur pourrait utiliser pour « classer » une « kaolinite » présente dans une argile à étudier.

Depuis, l'observation plus détaillée des argiles sédimentaires kaoliniques de deux grands bassins de France, le bassin de Provins et le bassin des Charentes nous a amené à distinguer plusieurs degrés de cristallinité ou états de cristallinité du minéral fire-clay. Généralement, on admet que chez les minéraux du groupe de la kaolinite le désordre cristallin est caractérisé sur les diagrammes de diffractométrie X par la bande

de diffusion 02 comprise dans le domaine angulaire $\theta = 9^o$ à $\theta = 12^o$ et par l'élargissement et la diminution d'intensité de toutes les autres réflexions.

L'observation attentive des diagrammes de nombreuses argiles des bassins de la région environnant la ville de Provins et de celui s'étendant au Sud-Ouest du Massif Central, dans la région des Charentes et de la Dordogne, a conduit aux résultats suivants (*fig.* 1) :

a. Dans chaque bassin il semble exister deux groupes d'argiles kaoliniques, ayant des profils distincts.

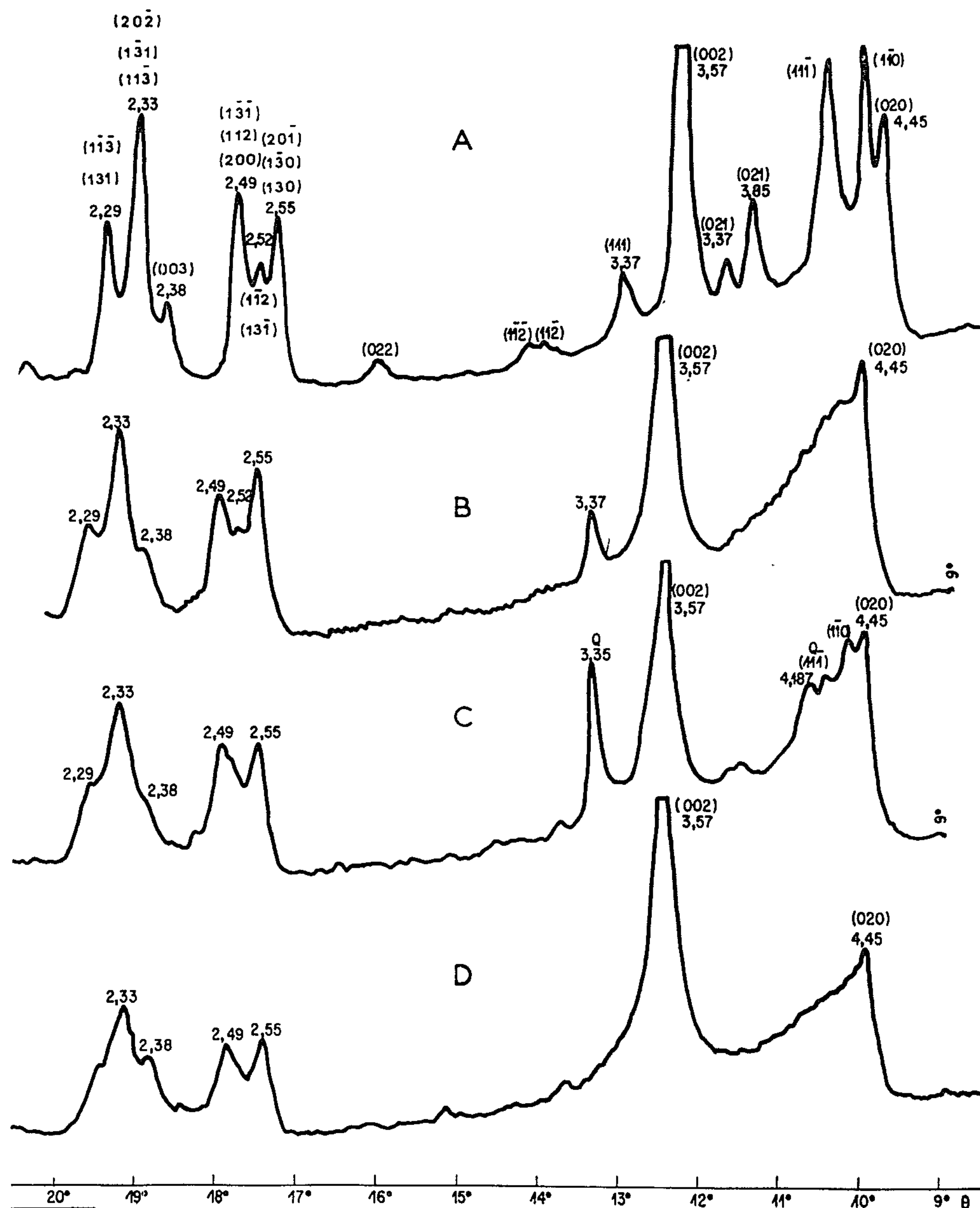


Fig. 1.

b. Les profils des argiles des deux bassins ne s'identifient pas en totalité à ceux publiés par G. W. Brindley ([2]).

Parmi les deux diagrammes types d'argiles kaoliniques du bassin de Provins (*fig.* 1, diagrammes C et D), celui qu'on obtient le plus souvent présente les caractéristiques suivantes :

Dans le domaine angulaire $\theta = 9^o$ à $\theta = 12^o$ la bande de diffusion 02 est évidente, mais les réflexions 110 et $11\bar{1}$ sont nettement dessinées et peuvent être indiquées avec exactitude. Par contre dans le domaine angulaire de $\theta = 17^o$ à $\theta = 20^o$ les réflexions sont très émoussées et aux lieux et place des triplets apparaissent un doublet et une raie très élargie à sa base.

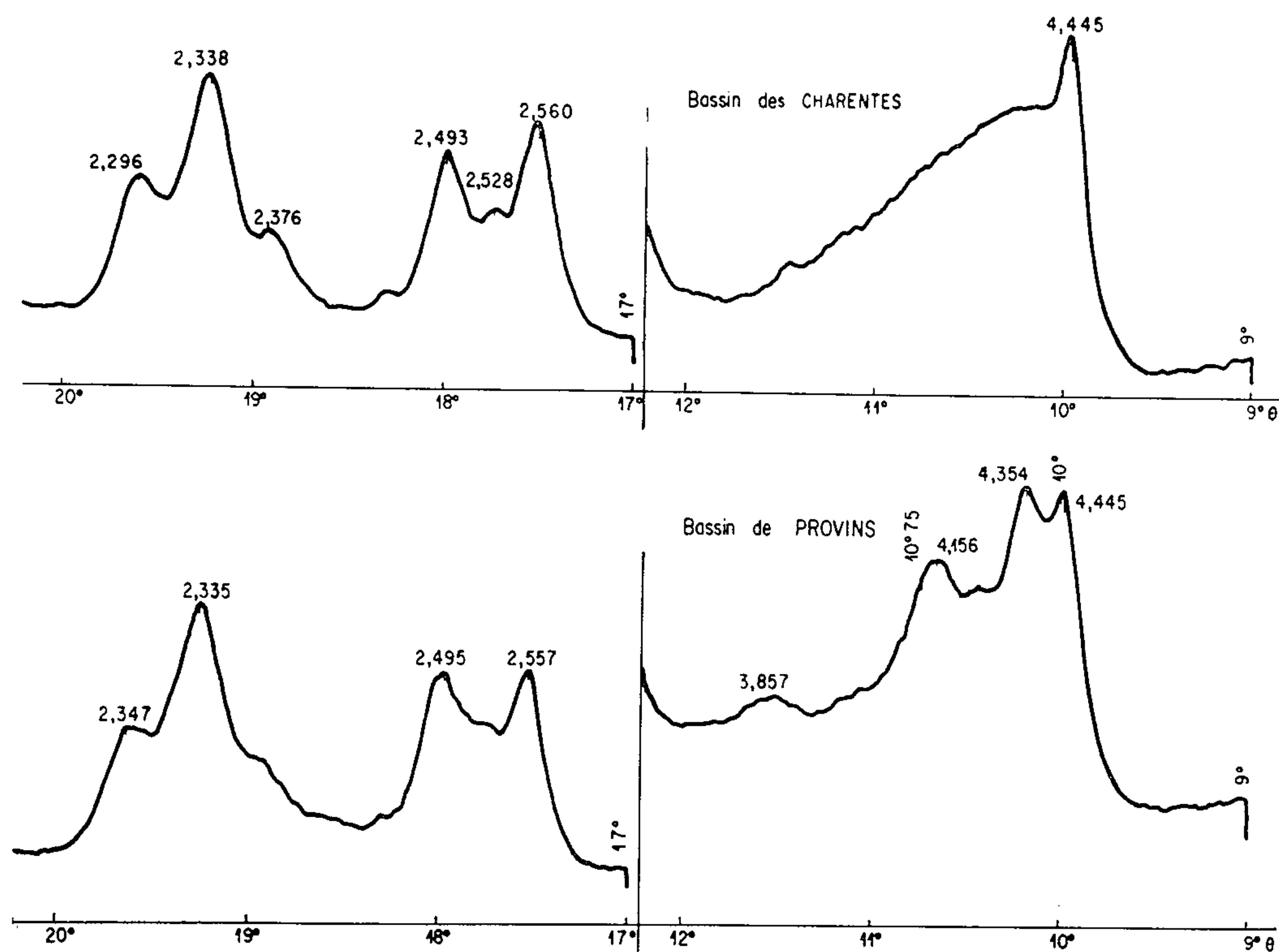


Fig. 2.

Sur le deuxième type de diagramme rencontré pour les argiles de ce bassin, la bande 02 à $\theta = 9^o$ est plus diffuse que dans le cas des diagrammes décrits précédemment, les réflexions 110 et $11\bar{1}$ ont disparu, et les raies de $\theta = 17^o$ à $\theta = 20^o$ sont très faibles et très élargies.

Il faut noter également que pour les deux espèces de profils de ces diagrammes, les raies de base 001 et 002 ont des intensités beaucoup plus faibles que celles des kaolinites bien cristallisées.

Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes possèdent des diagrammes de diffractométrie X quelque peu différents (*fig.* 1, diagrammes A et B). Pour quelques-unes d'entre elles, les profils des diagrammes correspondent

à celui d'une kaolinite bien cristallisée; d'autres, dont le nombre est beaucoup plus important correspondent à des profils présentant une bande de diffusion 02 très nette et des raies de diffraction plus intenses et moins élargies de $\theta = 17^{\circ}$ à $\theta = 20^{\circ}$ que celles observées dans le même domaine angulaire sur les diagrammes d'argiles de Provins. Les détails des diagrammes B et C de la figure 1 sont représentés sur la figure 2.

Il apparaît donc qu'un désordre cristallin général est plus évident chez les fire-clays de Provins que chez les fire-clays des Charentes mais que les premiers conservent un ordre partiel au niveau des empilements de feuillets le long de l'axe *b*. Ceci est mis en évidence par la présence des deux réflexions $1\bar{1}0$ et $11\bar{1}$ dans le fire-clay de Provins. Il ne faut donc pas s'appuyer sur la seule considération des réflexions du domaine angulaire $\theta = 9^{\circ}$ à $\theta = 12^{\circ}$ des diagrammes de diffractométrie X pour déterminer la cristallinité d'une argile kaolinique. C'est de l'observation de tout le diagramme ou au moins jusqu'à $\theta = 20^{\circ}$ qu'un expérimentateur pourra juger du degré d'ordre de la kaolinite qu'il doit étudier.

Parmi les quatre types d'argiles examinés, nous proposons le classement suivant par degré de cristallinité décroissant :

— kaolinite bien cristallisée du bassin des Charentes;
— fire-clay du bassin des Charentes;
— fire-clay du bassin de Provins;
— argiles kaoliniques mal cristallisées du bassin de Provins.

Il paraît donc exister d'autres intermédiaires entre une véritable kaolinite et une halloysite $2H_2O$ que ceux proposés dans la classification de H. H. Murray et S. C. Lyons et G. W. Brindley.

Les présentes observations ont pour objet de contribuer à la reconnaissance de ces minéraux, reconnaissance nécessaires si l'on désire les étudier en liaison avec leurs conditions de genèse et leurs propriétés industrielles.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(¹) H. H. Murray et S. C. Lyons, *Degree of crystal perfection of kaolinite* (*Clays and clay minerals*, New-York, 1956, p. 31).

(²) G. W. Brindley *in* G. Brown, *The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals*, Londres, 1961, p. 51.

(*Laboratoire de la Société française de Céramique et Laboratoire de Géologie appliquée de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Présence du Sidérolithique dans le bassin d'Ébreuil (Allier) et dans la région de Lisseuil (Puy-de-Dôme).* Note (*) de MM. **Jacques Grolier** et **Marc Deschamps**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A l'occasion des levers effectués par l'un de nous sur la feuille Gannat et les feuilles voisines au 50 000e, nous avons été amenés, d'une part à préciser certains caractères des formations de base de la série sédimentaire du bassin d'Ébreuil, d'autre part à examiner un affleurement nouveau de Sidérolithique situé dans la région de Lisseuil.

Dans les deux cas, le socle est constitué par des formations qui appartiennent à la « série cristallophyllienne renversée de la vallée de la Sioule » ([1]).

1. *Observations sur les formations de base de la série d'Ébreuil.* — La stratigraphie du bassin d'Ébreuil, établie par J. André, est la suivante ([2]) :

Stampien supérieur : Calcaires à *Helix ramondi*;

Stampien moyen : Marnes à *Cypris*;

Stampien inférieur : Niveau à *Potamides*. Formations rouges de base (argiles sableuses).

J. André écrit à propos de ces formations détritiques de base, généralement rouges et quelquefois bariolées, qu'il attribue au Stampien inférieur : « les conditions de leur gisement et leurs caractères font considérer ces argiles rouges comme le colmatage d'un fond de bassin par le lessivage de la croûte latéritique qui recouvrait la pénéplaine éogène ».

Au Sud de Saint-Quintin-sur-Sioule, le passage du socle cristallin au sédimentaire d'Ébreuil n'est la cause d'aucune érosion différentielle; au contraire un glacis en pente douce mène des hauteurs cristallines du Poux au plateau sédimentaire de Saint-Quintin situé en contre-bas. C'est dans ce paysage, occupé de cultures, qu'affleurent en alternance les formations sédimentaires et le socle. Celui-ci est composé de gneiss à biotite et sillimanite qu'accompagne un petit massif de granite laminé identique au granite de Chantelle. Il est traversé en outre de filons microgranitiques.

L'aménagement tout récent des voies d'accès aux champs cultivés a considérablement amélioré les conditions d'observation. Tantôt c'est le cristallin qui apparaît à nu, tantôt c'est sa couverture sédimentaire. A l'entrée d'un chemin à droite, en face de Saint-Quintin et à mi-distance environ entre ce village et le hameau du Poux, on peut même voir les sables argileux et caillouteux reposer sur le granite.

Cette formation détritique renferme de très nombreux galets ferrugineux, chez lesquels, on retrouve à l'état résiduel une foliation et même quelques micas du gneiss ou du micaschiste dont ils dérivent.

Ce sont des rognons assez bien roulés de 1 à 10 cm de diamètre (indice d'émoussé, compris entre 0,16 et 0,30; indice d'aplatissement compris

entre 1,12 et 2,9). Leur nature pétrographique est identique à celle des micaschistes à muscovite. Chacun d'eux comporte (du centre vers la périphérie) (*fig.* 1) :

I. une zone schisto-cristalline conservée à quartz mono- ou polycristallins en bon état, seulement traversés par des microfissures à remplissage opalo-calcédonitique;
II. une zone gœthito-opalifère et phyllito-micacée (substitution de l'opale et de la gœthite au quartz avec tendance à l'isotropie et à l'opacité);
III. une zone d'attaque des quartz et à vermicules avec rupture quasi totale de la texture cristallophyllienne (quartz microdivisés, flammulés de 1 à 5 μ);
IV. une zone concrétionnée gœthito-hématitique (induration, opalisation, authigénisation).

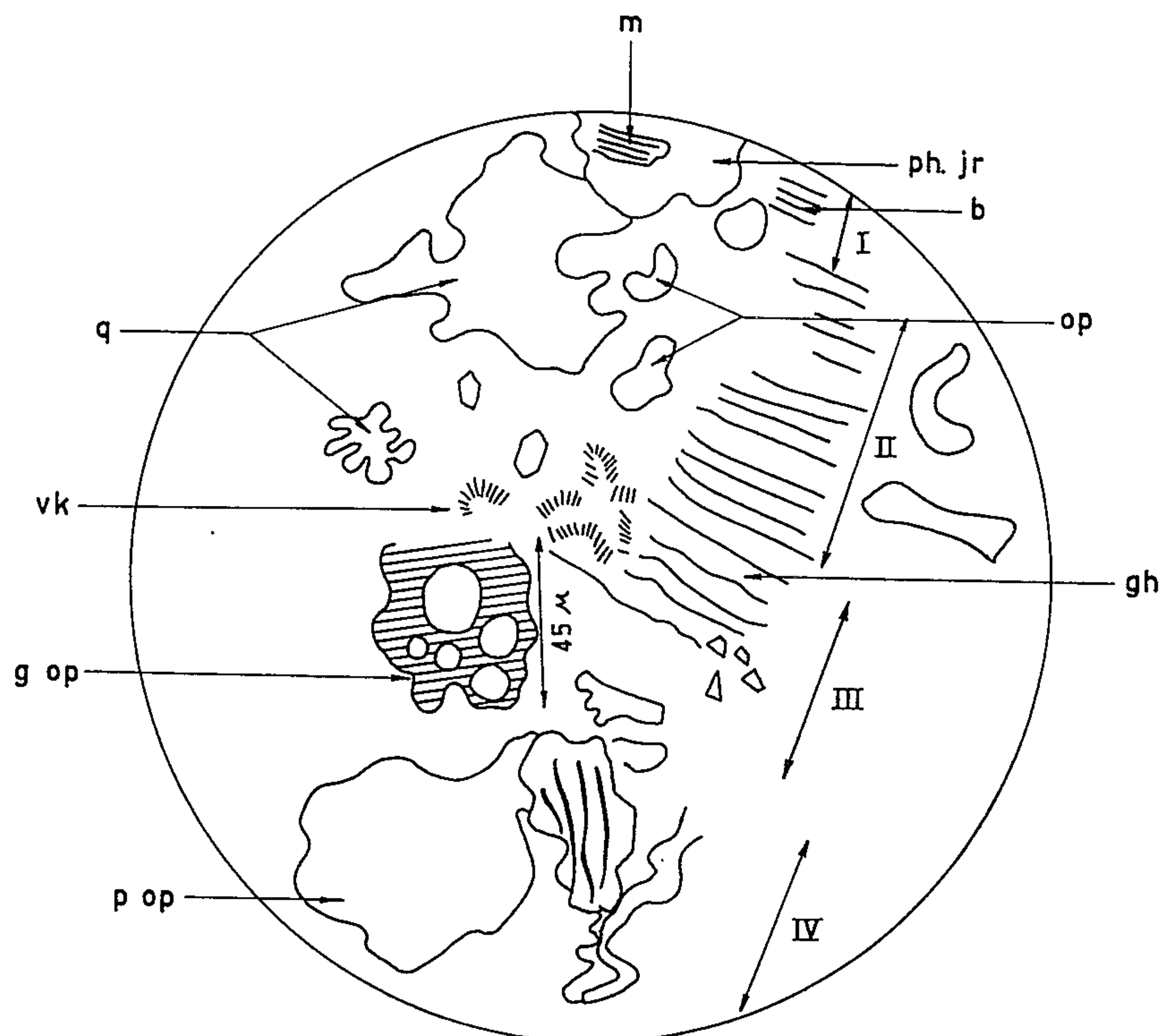


Fig. 1.

m, muscovite; ph. jr, phyllites jaunes et rouges; b, biotite; op, opale hyaline; gh, gœthite et hématite; p. op, plage d'opale; vk, vermicules de kaolinite; q, quartz à extinction onduleuse.

Ces galets ferrugineux se trouvent en grande quantité, mêlés à la terre arable sur tout le glacis au Sud de Saint-Quintin où ils sont éparpillés sur plusieurs hectares. Ce glacis, penté vers le Nord, se présente ainsi comme une aire d'épandage de tous ces galets, qui résultent du déblayage de paléosols kaoliniques à profils latéritoïdes.

Il est intéressant de rapprocher ces observations de la tradition rapportée par la littérature (3) selon laquelle un gîte de minerai de fer se trouverait dans la région d'Ébreuil, précisément sur le domaine des Chiliens situé à 5 km à l'Est de Saint-Quintin. Ce gîte n'a jamais été retrouvé malgré

les recherches des prospecteurs et les travaux effectués dans cette région par les géologues, L. de Launay, G. Garde, J. Richard et J. André. Or les galets ferrugineux que nous signalons, ont fort bien pu constituer un minerai de fer et leurs conditions de gisement expliquent aisément qu'on n'ait jamais su la localisation exacte du gîte. Autrefois les galets ferrugineux étaient vraisemblablement l'objet d'un ramassage artisanal. On devait les transporter ensuite sur la colline boisée des Chiliens pour le traitement métallurgique.

Nous avons retrouvé ces galets ferrugineux en place, toujours associés aux sables argileux rouges : à la sortie ouest de Saint-Quintin, sur la petite route de Marcillat et sur l'autre rive de la Sioule, dans un chemin creux, à 400 m au Sud - Sud-Ouest du château de la Grave.

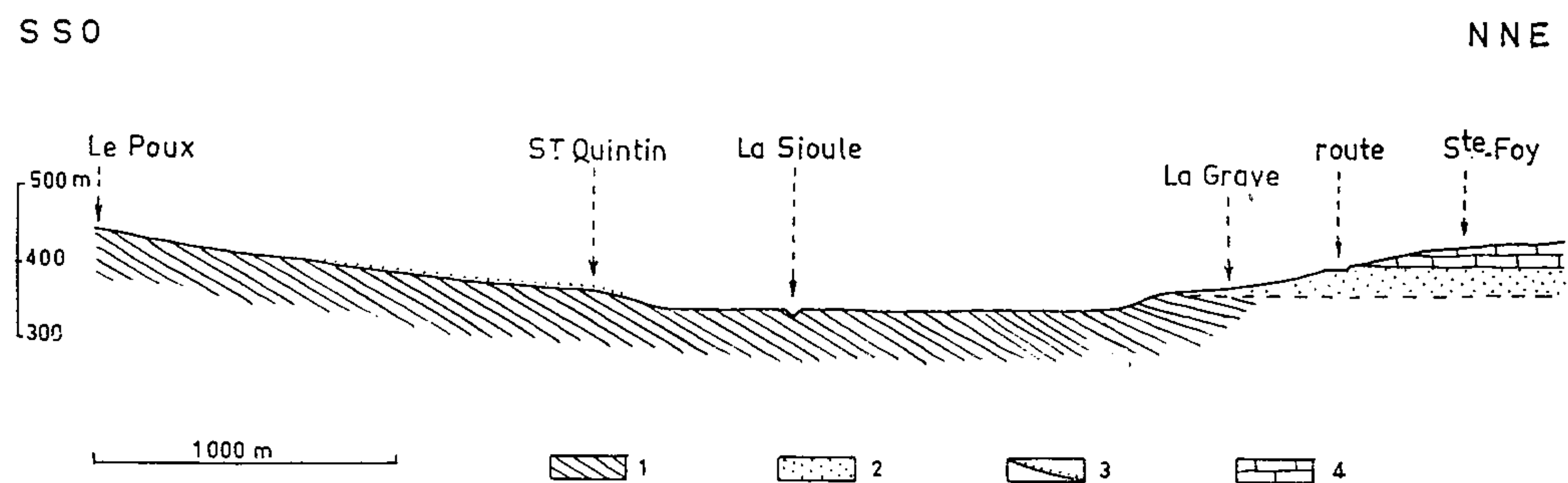


Fig. 2.

1. Gneiss à biotite et sillimanite de la série cristallophyllienne de la Sioule. — 2. Formation rouge de base de la série d'Ébreuil à la butte de Sainte-Foy. — 3. Formation à galets ferrugineux du plateau de Saint-Quentin. — 4. Niveau à Potamides, marnes à cypris et calcaires à *Helix ramondi*.

Ce dernier affleurement montre par sa situation au pied de la butte-témoin de Sainte-Foy (*fig.* 2) que les galets ferrugineux appartiennent bien aux formations rouges de base de la série d'Ébreuil et en particulier aux niveaux les plus inférieurs. En effet, les niveaux supérieurs de cette même formation de base, par exemple au carrefour de la route Ébreuil-Mercurol, avec la route qui monte à Sainte-Foy renferment des fragments ferrugineux, dont la taille ne dépasse guère le centimètre.

En définitive, on retrouve près d'Ébreuil certains caractères déjà reconnus dans le Sidérolithique du Massif Central ([4]).

2. *Existence d'un affleurement de Sidérolithique près de Lisseuil.* — Sur le plateau, qui domine à sa rive nord le ruisseau des Fougères, petit affluent rive droite de la Sioule, se trouve, à 500 m au Sud - Sud-Ouest de la ferme de Gercueil, un lambeau conglomératique. Il s'agit d'un conglomérat polygénique qui renferme des galets de tufs anthracifères, de porphyres à quartz globulaires, de micaschistes sériciteux, de quartzites et d'aplites. Il contient en outre des minéraux isolés : muscovites bien conservées, biotites avec inclusions, quartz en phénocristaux anguleux et fracturés,

plagioclases automorphes avec développement de séricite et silice de substitution. Enfin, le ciment forme un fond jaune isotrope, séricito-phylliteux avec des vermicules de matière argileuse, et une extension assez grande de plages de sillimanite interrompues souvent par de l'hématite en masses ou en granules.

3. *Conclusion.* — Les observations rapportées ci-dessus montrent que les témoins de Sidérolithique qui subsistent dans la région, se présentent avec des caractères assez divers. Nous attirons l'attention sur ces galets ferrugineux dont la présence dans les sédiments rouges de base et dans les formations infra-stampiennes d'Ébreuil confirme l'hypothèse envisagée par J. André d'une génèse de ces matériaux par démantèlement d'une croûte hémato-gœthitique; ceux-ci ont été soumis, après extraction, à un transport très important qui leur confère la forme bien arrondie que nous avons observée. Le lambeau conglomératique de Gercueil près de Lisseuil, représente un faciès, qui, par sa présence, est intéressant dans un secteur où le Sidérolithique était inconnu jusqu'alors.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) J. Richard, *Rev. Sc. Nat. d'Auvergne*, 4, n° 1, 1938.

(2) J. André, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 239, LI, p. 347.

(3) C. Boulanger, *Statistique géologique et minéralogique du département de l'Allier*, 1844, p. 338.

(4) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 464.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie,*
Faculté des Sciences, Lille
et *Laboratoire S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Grandes lignes structurales du Sahara central au Nord des Pays prétassiliens : le bassin des Chaambas à l'aurore des temps secondaires.* Note (*) de M. **Jean-Philippe Lefranc**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Pour le Nord du Sahara central, le canevas structural qui interviendra pendant toute la durée des temps secondaires a été mis en place par l'orogenèse hercynienne : il se compose du bassin des Chaambas et des zones hautes édifiées à sa périphérie.

Au Primaire, le massif central saharien fut ceinturé par les dépôts, surtout marins, de la *Couverture tassilienne* et des *Séries post-tassiliennes* [1]. Les terrains paléozoïques furent déformés et exondés lors des mouvements hercyniens modérés du milieu du Carbonifère. Leur ultime déformation date de la limite Primaire-Secondaire [2].

A l'aurore des temps secondaires, à ne considérer que le Nord du Sahara central, zone de la Plate-forme saharienne comprise entre les Pays prétassiliens [3] et la Zone atlasique [zone où s'articulent Berbérie et Plate-forme saharienne, et où apparaîtra la Flexure sud-atlasienne [4]], on peut dresser le bilan de la tectonique hercynienne grâce aux forages. Il s'agit de groupes d'anticlinaux et de massifs, demeurés encore aujourd'hui en relief, et disposés autour d'une région quadrangulaire déprimée en bassin. On considérera successivement la bordure méridionale du bassin, ses limites occidentale et orientale et son bord septentrional, puis le bassin proprement dit.

1. Bordure méridionale. — Elle est constituée par les Pays prétassiliens s'enfonçant doucement vers le Nord. Les terrains paléozoïques y sont déformés en anticlinaux étroits, longs de 25 km pour la plupart, orientés Nord-Sud et groupés en zones hautes à direction Nord-Sud également. Ces zones correspondent aux grands accidents du socle précambrien, d'axe général identique. Elles sont, en somme, les digitations septentrionales du massif central saharien, parvenant à hauteur du 28e parallèle. On peut citer les zones hautes suivantes :

— de l'*Ahnet*, allant de l'In Semmen jusqu'au-delà d'In R'ar;

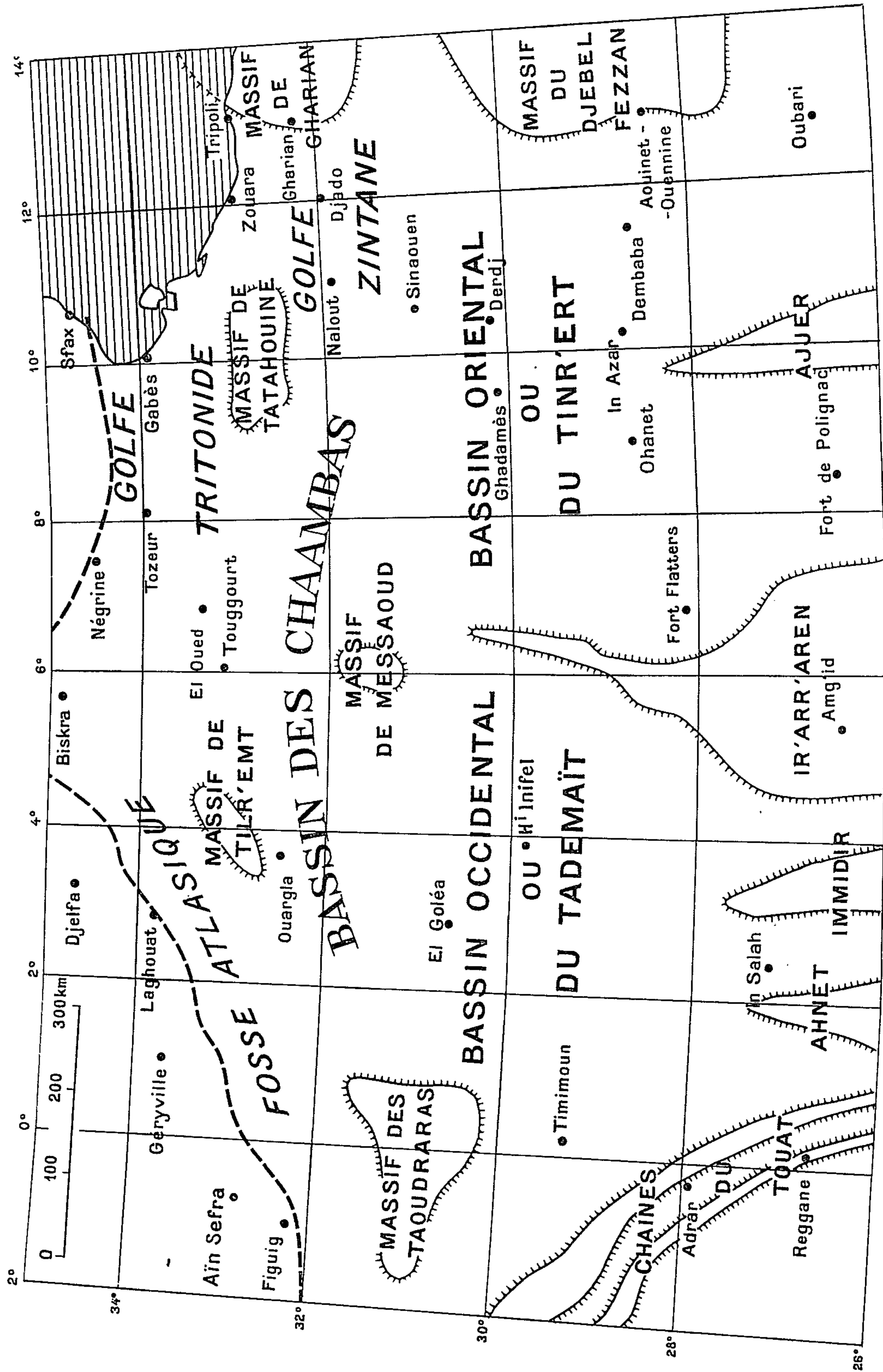
— de l'*Immidir*, allant de l'Ouest d'Arak jusqu'à l'Ig'eran et au-delà;

— de l'*Ir'arr'aren* ou d'Amg'id, allant du R'aris au Guehhad et au-delà, jusqu'au 31e parallèle;

— de l'*Ajjer*, allant de Djanet au Tihemboka et à l'Eg'élé In Azaoua.

2. Limite occidentale. — Elle est formée d'un double alignement d'anticlinaux étroits, dirigés Nord-Nord-Ouest, puis Nord-Ouest, s'enfonçant lentement au Nord-Est. On compte successivement :

— la *chaîne occidentale du Touat*, allant du Sud-Ouest d'Ouallen, au Sud-Ouest d'Adrar, à l'Heiran et au Kahal Tabelbala;



Grandes lignes structurales du bassin des Chaambas à l'aurore des temps secondaires. (Le tracé de la future Flexure sud-atlasienne a été représenté par une ligne de tirets.)

— la *chaîne orientale du Touat*, allant de l'Ouest d'Ouallen au Bled el Mas, au Nord-Ouest d'Adrar et aux Monts d'Ougarta.

3. LIMITE ORIENTALE. — Elle est représentée par deux massifs, peut-être unis en un vaste môle. On a, du Sud au Nord :

— le *massif du djebel Fezzan*, s'étendant considérablement au Nord;

— le *massif de Gharian*, s'étalant autour de la localité de Gharian surtout au Nord et au Sud-Est.

4. BORD SEPTENTRIONAL. — Il reste mal connu car aucun forage n'a pu y atteindre le toit du Paléozoïque. Sur le futur emplacement de la Flexure sud-atlasienne semble exister, dès cette époque, une fosse longue et étroite d'axe général Est-Ouest.

5. BASSIN PROPREMENT DIT. — Très étendu (720 000 km^2), il forme une vaste cuvette au cœur du dispositif qui vient d'être décrit. Sa position au bord de la Plate-forme saharienne et son approfondissement graduel à l'opposé du massif central saharien en font un bon exemple de bassin épicontinental à partir du début du Secondaire. Je le nomme *Bassin des Chaambas*, du nom d'une importante tribu nomade du Nord du Sahara. La zone haute d'Ir'arr'aren le divise en deux demi-bassins :

— le *bassin occidental* ou *du Tademaït*, où apparaissent les massifs des Taoudraras, de Tilr'emt et d'Hassi Messaoud;

— le *bassin oriental* ou *du Tinr'ert* qui, de part et d'autre du massif de Tatahouïne, s'ouvrira sur la Téthys des temps mésozoïques par deux golfes : l'un à l'emplacement du djebel Nefousa (Tripolitaine) et je l'appellerai *golfe Zintane*, du nom d'une tribu nomade de Tripolitaine; l'autre à la place du Chott Djerid (Sud Tunisien), le lac Triton des Anciens, et il prendra le nom de *golfe Tritonide.*

Telles sont les grands lignes structurales du bassin des Chaambas à l'aurore des temps secondaires. L'histoire du Nord du Sahara central va se tracer sur ce canevas, du début du Secondaire à nos jours.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) C. KILIAN, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 569; *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1931, p. 109; *Chronique des Mines coloniales*, Paris, 1937, p. 21; *Géologie africaine*, in *Titres et Travaux*, Paris, 1937.

(2) G. MATHIEU, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 69 et 122; *Annales des Mines et de la Géologie*, n° 4, Tunis, 1949; J.-P. LEFRANC, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2345.

(3) C. KILIAN, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1923, p. 71.

(4) N. MENCHIKOFF, *Revue de Géographie physique et de Géologie dynamique*, Paris, (2), 1, 1957, p. 37.

(*Centre de Recherches sur les Zones arides, C. N. R. S., Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte de paléosols de type podzol au sommet de l'Auversien (Bartonien inférieur) de Moisselles (Seine-et-Oise).* Note (*) de M. **Charles Pomerol**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Depuis longtemps divers auteurs avaient signalé des formations dites « ligniteuses » et, en particulier, des grès à racines au sommet des sables de Beauchamp. Plus récemment, H. Alimen et M. Mercier ([1]) pour les grès bartoniens du Tardenois, et R. Balland et A. Cailleux à propos de l'humus des sables auversiens d'Ezanville ([2]) avaient émis l'hypothèse d'actions pédologiques.

J'ai moi-même observé ([3]) des sables et grès humifères à racines dans de nombreuses carrières du Valois et du Tardenois, dans la localité même de Beauchamp, à l'occasion d'une fouille aujourd'hui oblitérée, et enfin dans de nouvelles exploitations bartoniennes à Ronquerolles (1962) et à La Chapelle-en-Serval (1963).

Mais, le plus souvent, mise à part la teneur en matière organique et la présence d'empreintes radiculaires, il est difficile de caractériser, à proprement parler, un « paléosol ». Or une nouvelle carrière ouverte dans le Bartonien, à Moisselles ($X = 599,7$; $Y = 150,1$), dont l'étude géologique est en cours, montre un profil avec horizons de lessivage et d'accumulation (*fig.* 1) témoins incontestables de deux paléosols.

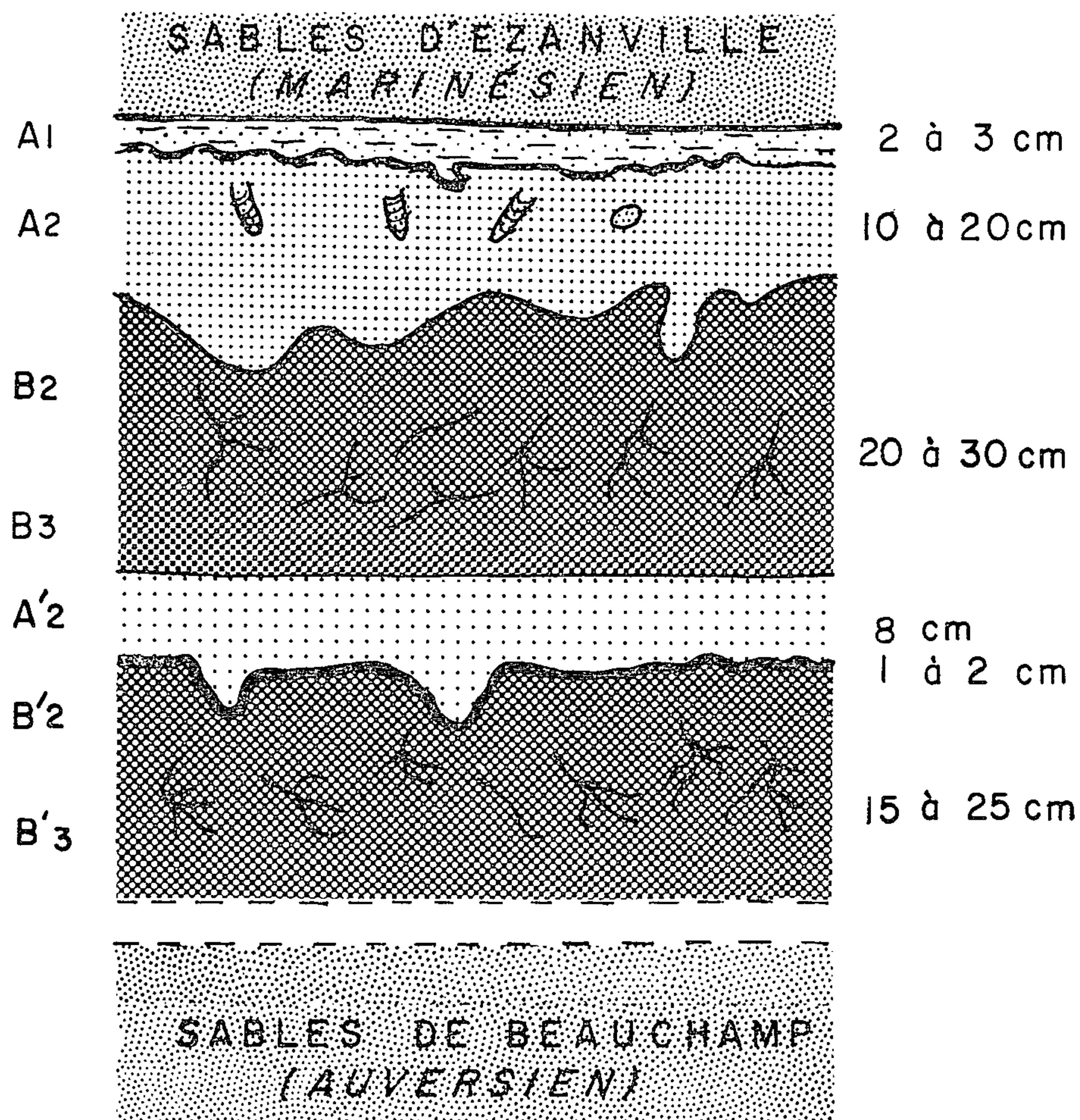
L'horizon supérieur semble figurer les vestiges de l'horizon d'infiltration humifère A_1. Il renferme de la matière humique très noire, disposée en taches, surmontée par un niveau ferrugineux provenant vraisemblablement du lessivage des sables d'Ezanville sus-jacents.

L'horizon A_2 est gris cendreux clair, d'épaisseur variable (entre 10 et 20 cm). De place en place apparaissent des bioturbations emplies de sable verdâtre. Elles sont dues à des animaux fouisseurs qui vivaient dans les lagunes marinésiennes où se sont déposés les sables d'Ezanville, dans lesquels pullulent *Bayania hordacea* (Lmk.), *Potamides scalaroides* (Desh.), *Cerithium crenulatum* (Desh.), et *Batillaria bouei* (Desh.) var. *coronata* (Desh.).

L'horizon B_2 brun noir, festonné à la partie supérieure, est surtout humique et très peu ferrugineux. Il est généralement grésifié et passe insensiblement à un horizon B_3 plus clair et perforé de multiples canaux radiculaires.

Immédiatement au-dessous, on observe un second paléosol marqué par un horizon A'_2 lessivé, jaunâtre clair, épais d'une dizaine de centimètres, qui repose sur un microhorizon d'accumulation B'_2, brun noir, très caractéristique, épais de 1 à 2 cm et passant à une zone grésifiée humifère à racines, pouvant figurer un horizon B'_3.

Ces deux paléosols superposés font immédiatement penser à des podzols. Toutefois il faut remarquer la faible épaisseur des niveaux lessivés A_2 et A'_2, la faible charge en composés ferreux des horizons B_2 et B'_2 et, par contre, la forte teneur en matière organique des sables et des grès humifères. D'autre part, le climat de l'Éocène supérieur était probablement tropical et, pendant longtemps, les podzols ont été considérés comme des sols formés en climat boréal ou atlantique.



Coupe des paléosols de la carrière de Moisselles,
dans les sables de la partie supérieure de l'Auversien (explication dans le texte).

Toutefois, des observations récentes faites en Afrique équatoriale par les pédologues de l'Institut national pour l'étude agronomique du Congo [4] et, en particulier, par M. Jamagne [5] ont révélé des profils analogues où, justement, la teneur en matière humique est bien supérieure à la teneur en fer. (Il est d'ailleurs probable que la végétation des sables de Beauchamp se développait sur un sol sableux blanc, très pauvre, où les sources de fer étaient très limitées.) D'autre part, dans les podzols africains,

M. Jamagne a remarqué une tendance à la grésification des horizons B, qui n'est qu'un cas particulier des silicifications subaériennes fréquentes en pays tropicaux, comme l'ont souligné G. Millot et son école (6).

On peut donc penser que des conditions analogues de podzolisation ont été réunies à la fin de l'Auversien et que les grès humifères à racines qui subsistent seuls, généralement, représentent des horizons d'accumulation. Par contre, les horizons A_1 et A_2, toujours meubles, ont été le plus souvent détruits par les formations transgressives, et il est exceptionnel de pouvoir en observer.

Leur préservation à Moisselles tient à deux circonstances favorables : la protection de l'horizon A'_2, par les horizons B grésifiés d'un paléosol superposé et l'ennoyage progressif des horizons A_1 et A_2 du paléosol supérieur par les lagunes extrêmement calmes du faciès d'Ezanville, sans aucun « ravinement », comme en témoignent d'ailleurs la succession des microfaciès et la disposition des fossiles de cette formation.

La constance d'horizons humifères généralement grésifiés et présentant localement les caractères de paléosols de type podzol tropical, à la partie supérieure des sables de Beauchamp, confirme la proposition faite dans ma thèse (3) et au Colloque sur le Paléogène (Bordeaux, 1962), de considérer dans le bassin de Paris cet épisode continental comme la limite entre le Bartonien inférieur ou Auversien et le Bartonien moyen ou Marinésien.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) H. Alimen et M. Mercier, *Proc. Third Intern. Congr. Sédim.*, 1951, p. 25-41.

(2) R. Balland et A. Cailleux, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1951, p. 192-194.

(3) Ch. Pomerol, *Les sables de l'Éocène supérieur (étages Lédien et Bartonien) des bassins de Paris et de Bruxelles (Mém. Expl. Carte géol. dét. France)* (sous presse).

(4) C. Sys et coll., *La cartographie des sols au Congo*, Publ. de l'I.N.E.A.C., 1961, série technique n° 66.

(5) M. Jamagne, *Contribution à l'étude des sols au Congo oriental (Bull. Soc. Belge Pédologie*, 1963, fasc. 2) (sous presse).

(6) *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, 12, 1959, fasc. 2, p. 3-14.

(Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.)

GÉOLOGIE. — *Mise en évidence de mouvements taconiques dans le Sud-Est de la Sierra Morena (Espagne).* Note (*) de M. **Guy Tamain**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une transgression du Llandovery moyen-supérieur sur l'Ordovicien a été mise en évidence dans la zone de « El Centenillo »; elle nous amène à reconsidérer l'évolution paléogéographique de toute une partie du rebord méridional de la Meseta ibérique.

La zone étudiée se situe sur le versant méridional de la Sierra Morena, dans sa partie sud-orientale (province de Jaén, Espagne); elle comprend essentiellement le secteur minier de El Centenillo et limite au Nord-Ouest la zone de Los Guindos ([1]).

Le Silurien (= Gothlandien) s'y rencontre sous son faciès, très classique, de schistes noirs à Graptolites, qui dessinent dans la topographie de très faibles reliefs contrastant singulièrement avec ceux souvent abrupts de l'Ordovicien et ceux, par trop monotones, du Culm.

Ces schistes tendres, gris bleuté à l'affleurement, se délitent le plus souvent en très fines plaquettes. Ils contiennent localement, dans leur partie inférieure, des nodules dont la constitution passe du microquartzite au grès limonitique pulvérulent et qui peuvent renfermer des fossiles (Graptolites, rares Orthocères, etc.). Plus haut dans la série, apparaissent de petits bancs gréseux se terminant en biseau et passant latéralement aux schistes.

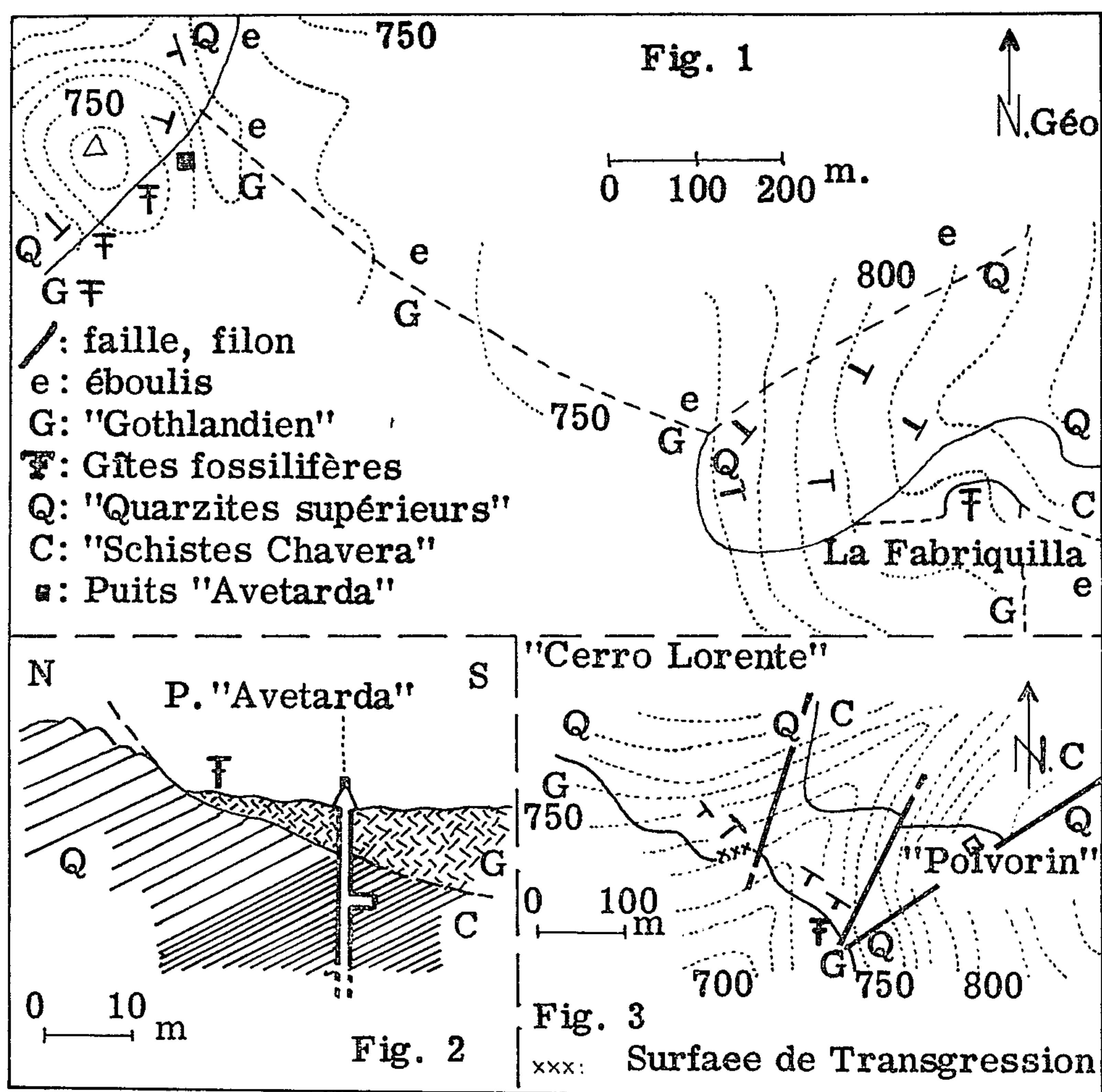
Les Graptolites rencontrés dans ces schistes sont principalement des Monograptidés. On doit à R. Hundt ([2]) une première détermination de tels fossiles récoltés à Los Guindos, dans des gisements identiques aux nôtres; cet auteur crut y reconnaître des espèces caractéristiques des étages : Llandovery supérieur-Tarannon-Wenlock. Dès 1931, E. Haberfelner ([3]), reprenant la détermination des mêmes exemplaires, ramena les diverses formes à des espèces du seul Llandovery moyen-supérieur.

A la faveur d'un lever géologique détaillé de la zone de El Centenillo (1960-1962), nous avons pu clairement démontrer que tous les gisements fossilifères du Silurien (= Gothlandien) actuellement connus, se situent *toujours très près* du contact des schistes noirs avec l'Ordovicien, confirmant ainsi les premières observations de W. Henke (1923-1926) ([4]) à Los Guindos.

Dès 1961, nous dûmes réenvisager le problème de la position des schistes à Graptolites par rapport à l'Ordovicien et ce fut notamment à la suite de plusieurs « courses » sur le terrain en compagnie de M. J. Hallemans, chef du Service géologique de la S. M. M. Peñarroya (Espagne), que se dégagea l'idée d'une transgression de la mer à Graptolites sur le substratum.

En effet, le Llandovery fossilifère repose le plus souvent sur les « Quartzites supérieurs » ([4]), mais :

— à quelque 430 m au Sud - Sud - Ouest du puits « Lopez », un minuscule affleurement de « Quartzites supérieurs » horizontaux émerge du Gothlandien métamorphisé; il s'agit d'un véritable îlot aux contours soigneusement érodés, comme polis, sur lequel le Llandovery, plus détritique qu'à l'accoutumée, est nettement discordant;



— sur le versant méridional du « Cerro Lorente », à l'Ouest du passage du filon « Croiseur Nord-Sud », on observe dans les « Quartzites supérieurs » (avant qu'ils ne plongent sous les schistes à Graptolites) une surface (xxx de la figure 3) irrégulière, recouverte d'un microconglomérat, quasi parallèle à la direction de pendage des bancs de quartzite et normale à leur stratification (*fig.* 3);

— au puits « Avetarda », les « Quartzites supérieurs » (pendant de 30° au N. 300°) sont brusquement coupés suivant une surface très lisse, courbe; en contrebas, affleurent des schistes à Graptolites. Le puits, d'abord

creusé dans ces schistes, entre aussitôt (— 5 m) dans les « Schistes Chavera » (*fig.* 1 et 2);

— à l'emplacement de l'antique fonderie romaine de « La Fabriquilla » (*fig.* 1), le Gothlandien fossilifère repose indifféremment sur les « Quartzites supérieurs » et sur les « Schistes Chavera »; au contact même, il se présente sous un faciès plus détritique que celui, habituel, des schistes à Graptolites (qui, eux, affleurent très largement à quelques mètres de là);

— au bord de la route allant à La Carolina, au Sud-Ouest de la « Casa de Aguas », le Gothlandien métamorphisé (schistes à andalousite, var. chiastolite) repose, là aussi, à la fois sur les « Quartzites supérieurs » et sur les « Schistes Chavera »;
etc.

La discontinuité ainsi observée entre les schistes à Graptolites et les formations sous-jacentes, est l'expression de *mouvements taconiques* : émersion à la fin de l'Ordovicien et trangression du Llandovery moyen, au cours de laquelle des reliefs ordoviciens, alors faibles, ont été lentement envahis par une mer calme, aux algueraies à Graptolites flottant près des rivages.

Nous avons pu suivre, sur quelque 8 km, cette discontinuité, qui a été retrouvée, par la suite (été 1962), au Nord-Ouest de la zone étudiée ici ([5]).

Selon M. J. Carrington da Costa ([6]), aucune discordance angulaire n'a pu être mise en évidence dans le Silurien (*s. l.*) de la région marianique. Il conviendrait de réenvisager dès maintenant, et sous un aspect nouveau, le problème des phases paléo-calédoniennes dans tout le Sud-Est de la Sierra Morena ([7]).

(*) Séance du 6 janvier 1964.

([1]) W. Henke, *Abhandl. der Senckenberg. Naturf. Gesells.*, 39, n° 2, 1926.

([2]) W. Henke et R. Hundt, *Ibid.*, 39, n° 2, 1926.

([3]) E. Haberfelner, *Ibid.*, 43, n° 2, 1931.

([4]) Appellation locale de niveaux gréso-quartzitiques couronnant l'Ordovicien et reposant sur des schistes azoïques (dits « Chavera »).

([5]) Au Nord-Ouest de notre zone, le Gothlandien reposerait même directement sur des assises sous-jacentes aux « Schistes Chavera » (Renseignement oral communiqué par notre collègue Y. Mainguet-Suarès, de la S. M. M. P.).

([6]) J. Carrington da Costa, *Boletim da Sociedade Geologica de Portugal*, 10, Porto, 1952, p. 1-12.

([7]) Au cours de ce travail, mon aîné, M. A. Ovtracht, m'a constamment guidé de son expérience et de ses conseils.

(*Laboratoire de Géologie structurale,*
Géologie des Grandes Régions du Globe, Université de Paris.)

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur l'évolution morphologique de l'île de Minorque depuis le Pliocène supérieur.* Note (*) de M. **Robert Bourrouilh**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Introduction. — L'île de Minorque est composée de deux ensembles géologiques qui affleurent de part et d'autre d'une ligne passant par Mahón, Ferrerias et la Cala Codola. Au Sud de cette ligne, des assises miocènes tabulaires forment un vaste plateau où des rivières ont développé un réseau hydrographique dendriforme. Les vallées, qui s'encaissent progressivement de l'amont vers l'aval, laissent déverser leurs eaux sur la côte Sud. Celle-ci, à peu près rectiligne, est formée par une falaise continue atteignant parfois 139 m d'altitude (Cabo Dartuch). Elle s'échancre au débouché des rivières. Au Nord, le Paléozoïque et le Secondaire, affectés par une tectonique complexe, donnent un paysage de collines molles ou de plateaux ceinturés de falaises : le réseau hydrographique y est inexistant. La côte Nord, à la différence de la côte méridionale, est une côte toujours très découpée, la structure tectonique facilitant l'installation de vastes baies (Fornells, Addaya), de rades (Mahón) ou de lagunes (la Albufera). P. Fallot [(1), p. 426] admettait généralement que ces grandes baies étaient des rias, ce qui impliquait que la morphologie actuelle de Minorque était due à des phénomènes de submersion. Des observations nouvelles conduisent à reconsidérer cette hypothèse.

Rappel de quelques notions classiques. — L'action de la mer sur le littoral détermine trois zones d'érosion différentes (2) : 1, une zone « supra-littorale » soumise à une érosion alvéolaire évoluant vers des lapiez; 2, une zone d'affouillement ayant l'aspect d'une encoche concave; 3, une zone « mésolittorale » ou glacis, grossièrement plane.

Observations. — 1. *La rade de Mahón.* — L'une des plus sûres de la Méditerranée occidentale, elle fit l'objet de batailles âpres dont les ruines du fort Saint-Philippe témoignent encore. Elle a pour nous la particularité d'être curieusement installée à la limite exacte de la masse du Miocène et du Paléozoïque. Dès l'entrée, l'opposition des deux rivages est frappante. Au Nord ce sont des collines arrondies et molles de Paléozoïque, plongeant doucement vers la baie. Au Sud, au contraire, le Miocène constitue d'emblée une falaise dont le sommet croît progressivement en altitude jusqu'à Mahón où il avoisine 35 m. Au pied de la falaise, la mer actuelle creuse une encoche plus ou moins continue, les lapiez de la zone supra-littorale se développent immédiatement au-dessus, le glacis est réduit. En progressant vers Mahón, on constate que, bientôt, cette ligne de rivage « se dédouble », en laissant au-dessus d'elle une ligne de rivage « fossile », où l'on reconnaît bien la zone supralittorale et surtout l'encoche marquée de grottes. L'ancien glacis est repris par l'érosion alvéolaire de la zone

supralittorale actuelle. Ce niveau marin fossile monte lentement vers l'Ouest. Un peu plus en avant dans la baie de Mahón, on constate qu'il se dédouble une nouvelle fois. A Mahón même, les falaises surplombant le môle d'amarrage montrent nettement ces deux niveaux fossiles.

2. *Route Mahón-Villa Carlos.* — Au point de coordonnées $x = 1279,8$ et $y = 617,7$ (carte au 50 000e, Mahón, n° 647), il existe une ancienne carrière. Elle entaille perpendiculairement une petite falaise de Miocène qui montre, de haut en bas (*fig.* 1) : une zone supérieure, où la calcarénite miocène est érodée en lapiez dont les alvéoles sont actuellement encroûtées de lichen; une encoche concave, dont certaines parties sont remarquable-

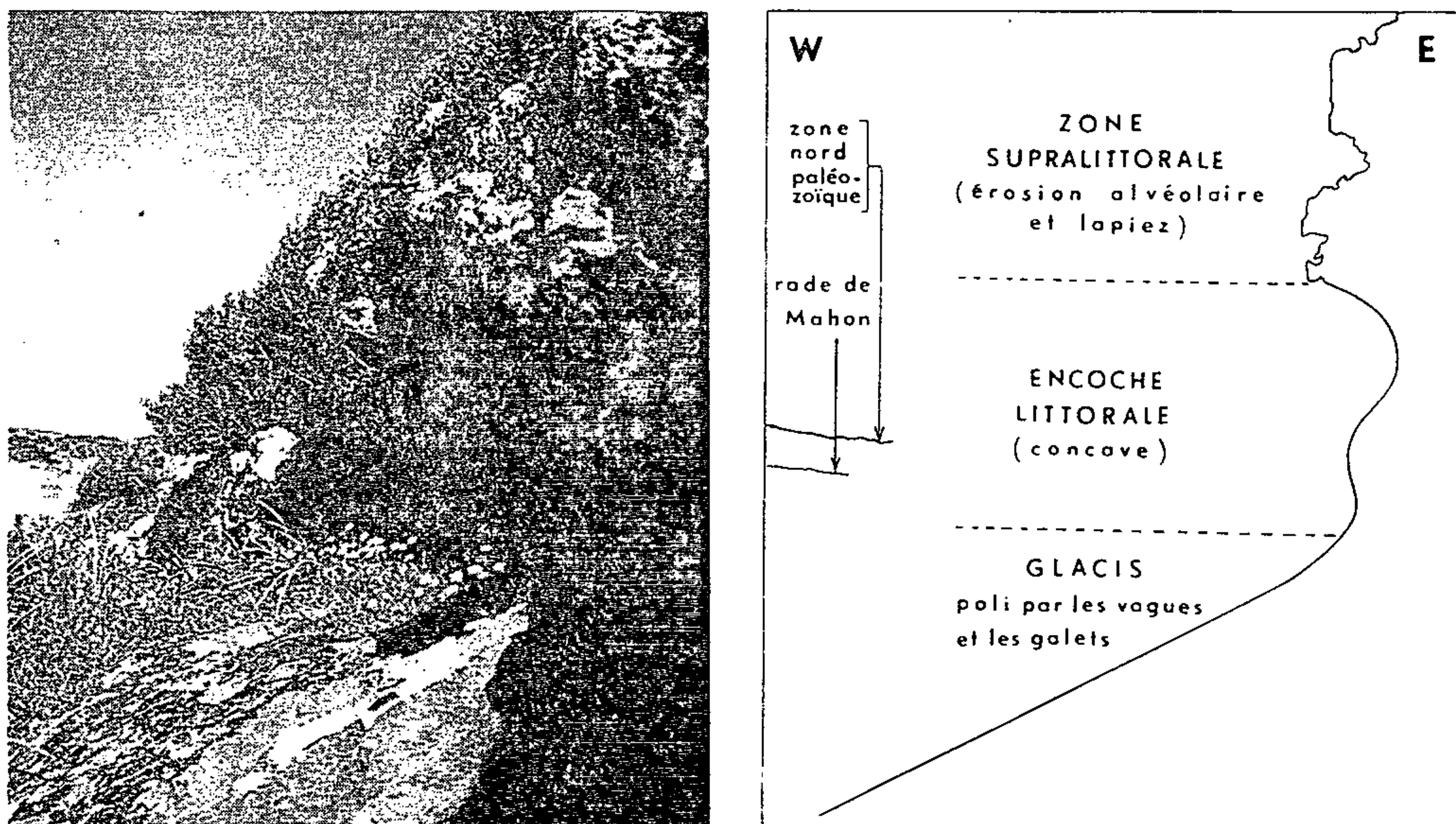


Fig. 1. — Détail du rivage fossile de la route Mahón-Villa Carlos.

ment polies et qui est surplombée par la zone précédente; se raccordant à l'encoche, un plan incliné à 30° environ, très régulier et poli, également encroûté de lichens. Ces niveaux d'érosion différente se poursuivent à la même altitude, tout autour d'une butte. Manifestement, il s'agit là d'un ancien littoral, situé à 30 m d'altitude, donc au-dessus des deux niveaux littoraux fossiles de la baie de Mahón.

3. *Limite Miocène-« Zone Nord ».* — L'observation des littoraux fossiles de la rade de Mahón m'a incité à rechercher leur extension possible à l'intérieur de l'île. D'une façon constante, et sans vouloir reprendre le détail des observations précédentes, j'ai constaté qu'ils entaillent la limite septentrionale d'affleurement des assises miocènes qui se présente comme une falaise, parfois abrupte, dont le sommet a une altitude avoisinant fréquemment 60 m. Cette falaise, qui n'est que le prolongement du rivage Sud de la rade de Mahón, n'est donc pas la limite de la transgression miocène ([3]) mais une ancienne côte. L'ancien rivage se suit régulièrement. L'encoche littorale est nette et assez souvent accompagnée de grottes ou

d'abris sous roche, aux points où l'érosion marine fut la plus intense. Ceci s'observe très nettement près de Mahón (*fig.* 2), mais aussi près d'Alayor et de Ferrerias. Cette côte ancienne n'est pas sans analogie avec la côte méridionale actuelle de Minorque, taillée elle aussi dans le Miocène. Comme cette dernière, elle est approximativement rectiligne, et, de place en place, elle est interrompue par des échancrures qui semblent correspondre à d'anciens cours d'eau. En effet, ces dépressions se continuent vers le Sud et se séparent en plusieurs branches. On reconnaît ainsi une vallée principale dont l'embouchure s'ouvrait sur la côte aujourd'hui « fossile », alors que le Primaire et le Secondaire étaient immergés. Cette vallée principale recevait des affluents qui coulaient vers le Nord et qui drainaient le plateau miocène.

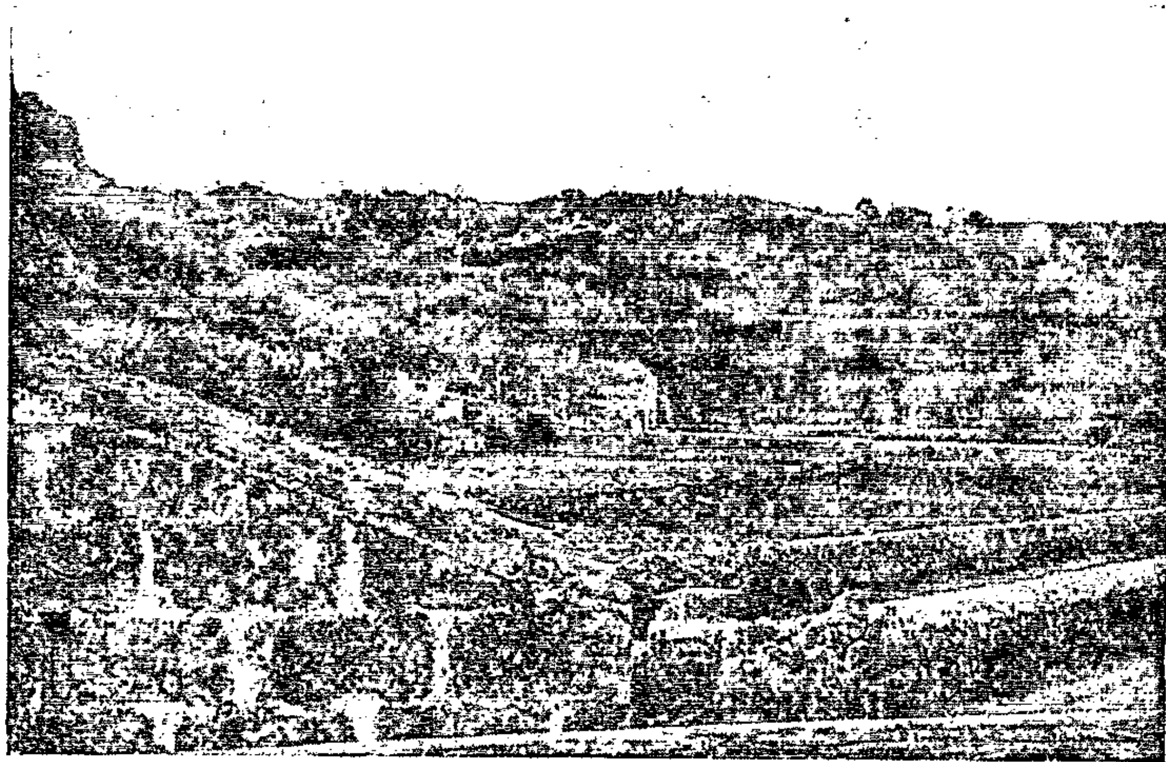


Fig. 2. — Les encoches littorales fossiles entaillant le bord Nord du plateau miocène, aux abords de Mahón.

L'ensemble peut s'observer, en prêtant attention, sur le terrain, mais se voit instantanément sur les photographies aériennes. Les anciennes plaines alluviales sont aujourd'hui cultivées et constituent des zones très fertiles. Le réseau hydrographique fossile est dendriforme. En remontant vers le Sud, la vallée sèche principale se rétrécit de plus en plus. Au-delà d'une zone de « col », elle est peu à peu reprise par l'érosion alluviale actuelle : les versants de la vallée sont de plus en plus abrupts, un ruisseau de plus en plus important, coulant vers le Sud, recueille les eaux du plateau miocène. C'est la partie de la vallée qualifiée de « barranco » (= ravin). Il y a donc inversion du sens d'écoulement de l'eau et rajeunissement de la partie amont des cours d'eau anciens, le nouveau cours d'eau s'encaissant dans le réseau hydrographique dendriforme ancien.

4. Conclusions. — 1. Des niveaux du Pliocène supérieur-Quaternaire affleurent sur la côte Nord ([4]). Le faciès à *Microcodium* de leur base, leur altitude (80 à 122 m) et les différents travaux sur le Quaternaire des Baléares (en particulier, Solé-Sabaris, 1960) incitent à limiter leur attribution stratigraphique au Pliocène supérieur ou au Quaternaire très ancien. S'il en est

ainsi, il doit exister à Minorque des littoraux fossiles d'altitude supérieure à 30 m (maximum du Tyrrhénien I). J'ai relevé des indices de tels littoraux à l'altitude de 80 m (Sicilien des auteurs) et de 120 m.

2. Si l'on attribue le littoral fossile de 25 à 30 m au Tyrrhénien I, à cette époque la morphologie de Minorque était fort différente de ce qu'elle est actuellement. Une grande partie de la zone Nord était immergée (donc soumise à une érosion sous-marine qui a contribué à donner le paysage actuel). Une partie du littoral d'alors était formée par une falaise entaillée au bord septentrional du plateau miocène (et comparable à l'actuelle côte Sud de l'île). Celui-ci était drainé par un réseau hydrographique *qui s'écoulait vers le Nord*. Les embouchures des rivières étaient situées le long de la falaise septentrionale. Les sédiments apportés par les cours d'eau et les produits de la destruction de la calcarénite miocène constituant le littoral ont contribué à l'élaboration du « marè ».

3. Les traces étagées des littoraux successifs montrent que le mouvement relatif de la mer a été un mouvement de descente par à-coups, chaque nouveau stade reprenant ou érodant les dépôts littoraux précédents. Dans le même temps, des mouvements à grand rayon de courbure provoquaient l'émersion par paliers de la zone Nord et corrélativement l'inversion du sens d'écoulement du réseau hydrographique de la zone Sud.

4. Ces mouvements se poursuivent jusqu'à nos jours et l'on peut en voir une preuve historique dans la ruine de la cité phénicienne de Sanisera (citée par Pline dans son *Histoire naturelle*), située au fond du goulet de « Sa Nitja » et dont le port est aujourd'hui totalement envasé. J'ai même retrouvé un cordon littoral de galets à 2 m au-dessus du niveau actuel de la mer.

5. La rade de Mahón, loin d'être une « ria » résultant de l'invasion d'une vallée récente, apparaît comme un vestige, un résidu du rivage ancien. Les golfes de Fornells, de Tirant, d'Addaya, de Son Saura, etc. sont des golfes de retrait et témoignent eux aussi d'une extension antérieure plus grande de la mer sur Minorque. L'arrière-pays de ces golfes est encore occupé par des marais ou des salines et l'on observe des niveaux littoraux étagés sur les reliefs immédiatement voisins. De même pour la grande lagune de l'Albufera : au-delà d'un vaste arrière-pays, j'ai retrouvé des niveaux littoraux près de la ferme d'Egypto, à 5 km de la mer libre actuelle. L'arrière-pays de la baie de Tirant est drainé et asséché mais cette ancienne lagune, vestige d'un golfe marin plus important, figure encore sur la carte topographique au 50 000e de l'édition de 1941.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) P. Fallot, *Rev. Géogr. alpine*, 11, fasc. II, 1923, p. 421-448, 4 figures, 4 planches.

(2) J. Bourcart, *Bull. Comm. d'Océanographie et d'étude des côtes*, 3, 1951, p. 79-94; A. Guilcher, *Morphologie littorale et sous-marine*, « Orbis » P. U. F., 1954; H. et G. Termier, *Érosion et Sédimentation* Masson et Cie, Paris, 1960.

(3) H. Hermite, *Étude géologique sur les îles Baléares*, 1re partie : *Majorque et Minorque*, F. Savy, Paris, 1879; H. Nolan, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 23, 1895, p. 76-91.

(4) R. Bourrouilh et J. Magne, *A propos de dépôts du Pliocène supérieur et du Quaternaire sur la côte Nord de l'île de Minorque* (*Bull. Soc. géol. Fr.*, 1963) (sous presse).

(*Laboratoire de Géologie générale, Sorbonne, Paris*).

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la nature des laves du Trias de l'Azerou Aïcha, dans la chaîne du Djurdjura.* Note de (*) M[lle] **Nicole Morre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans les formations de grès rouges, qui affleurent dans la chaîne du Djurdjura, immédiatement au Sud du socle cristallophyllien de la grande Kabylie, E. Ficheur ([1]) a cartographié une étroite bande de roches éruptives qu'il dénomma « mélaphyres », juste au Sud de l'Azerou Aïcha, sur le sentier qui mène du village de Tiguemounine à celui de Tabbourt bou Sguer. Ultérieurement, J. Flandrin ([2]) découvrit d'autres pointements de roches identiques. Il précise leur position au centre de la formation gréseuse, sensiblement au même niveau que des bancs dolomitiques rapportés par lui au Muschelkalk. Les échantillons qui seront étudiés dans cette Note m'ont été confiés par M. Thiebaut et proviennent de l'affleurement signalé par E. Ficheur.

La roche est massive, de teinte gris violacé. On y distingue des phénocristaux brun rouge de 1 à 3 mm et des vacuoles blanches de calcite, à répartition irrégulière.

L'examen micrographique révèle une structure intersertale. On peut observer les minéraux suivants :

a. Des baguettes de feldspath de 0,2 à 1,3 mm de long (64 % du volume de la roche). Ceux-ci correspondent en majeure partie à de l'orthose ($2Vx = 60°$) maclée suivant la loi de Carlsbad, en quantité moindre à de l'albite presque pure An_2 ($2Vz = 75°$) présentant assez souvent des macles polysynthétiques dont les éléments sont parfois tordus à leurs extrémités. Tous ces feldspaths sont envahis, le long de leurs plans de clivage, par une variété de chlorite très pâle.

b. Des phénocristaux primitifs (7 %), on ne reconnaît plus que les formes extérieures : il s'agit vraisemblablement d'anciens péridots et peut-être aussi d'anciens orthopyroxènes qui ont été entièrement pseudomorphosés en une variété d'iddingsite de teinte brun rouge fortement pléiochroïque et dont les caractéristiques optiques sont : $2Vz = 45°$, $ng - np = 37$; les bords de ces cristaux sont soulignés par une auréole noire de gœthite.

c. Les minerais sont relativement abondants (15 %); il s'agit de paillettes d'oligiste parfois altérées en gœthite.

d. La mésostase (14 %) est constituée par un mélange de petits cristaux de chlorite, de nombreuses aiguilles de rutile, des grains d'anatase, un peu de quartz ou de calcédoine secondaire; tout à fait accessoirement par quelques baguettes d'apatite.

Une place particulière doit être faite à la calcite, très abondante dans certaines plaques, presque absente dans d'autres. Celle-ci peut être non

seulement disséminée dans la mésostase, mais peut former des vacuoles et des petits filonnets.

Une telle roche présente tous les caractères minéralogiques d'un orthoalbitophyre.

L'analyse chimique, effectuée par Mlle Moreau (Besançon, 1963), se rapportant à un échantillon pauvre en calcite a donné les résultats suivants :

SiO_2	45,92	K_2O	4,84
Al_2O_3	17,00	P_2O_5	0,50
Fe_2O_3	11,35	TiO_2	2,19
FeO	0,86	H_2O^-	1,84
MgO	6,20	H_2O^+	4,40
CaO	1,76	CO_2	1,30
Na_2O	2,83		

Cette analyse met en évidence une assez grande pauvreté en SiO_2 et en CaO jointe à une richesse relativement grande en éléments volatils. Ce sont là encore des caractères spilitiques très nets qui, alliés à la prédominance de K_2O sur Na_2O, confirment la détermination d'orthoalbitophyre faite au microscope.

L'analogie étroite des caractères minéralogiques et de la composition chimique de cet orthoalbitophyre avec ceux décrits dans le Trias des Alpes externes (3) et plus récemment dans le Trias inférieur des Pyrénées (4), mérite d'être soulignée car elle implique, à des époques très voisines, l'existence de phénomènes magmatiques pratiquement identiques.

On peut, de plus, souligner que l'identité des faciès volcaniques rencontrés dans les grès rouges du Djurdjura et des Pyrénées, ajoute une précision d'ordre paléovolcanique au schéma du bloc eurafricain triasique tel qu'il a été récemment exposé par L. Glangeaud (5).

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) E. Ficheur, *Carte géol. Algérie 1/50 000e, feuille Tazmalt*, no 67, 1911.

(2) J. Flandrin, 19e *Congrès géol. int., Alger, Monographies régionales*, 1re série, no 19, 1952, 48 pages et *Carte géol. Djurdjura 1/50 000e*.

(3) R. Michel, L. Moret et J. L. Tane, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 184.

(4) N. Morre et J. Thiebaut, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 4, 1962, p. 539-546.

(5) L. Glangeaud, *Coll. C. N. R. S.*, Villefranche-sur-mer, 1961, p. 125-165.

(Faculté des Sciences de Besançon, Géologie.)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur une roche éruptive à dipyre et amphibole, dans la région du col de Mente (Haute-Garonne).* Note (*) de MM. **Maurice Debeaux** et **Jean Thiébaut**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans les Pyrénées centrales, le long de la route qui mène de Saint-Béat au col de Mente, à 200 m au Sud-Ouest de ce dernier, nous avons découvert, dans des calcaires d'âge vraisemblablement liasique, entièrement recristallisés sous l'effet du métamorphisme secondaire pyrénéen, un filon concordant et subvertical de 5 m de puissance d'une roche éruptive mésocrate peu cohérente.

La structure de celle-ci varie assez rapidement d'un point à un autre : certaines parties sont microgrenues, d'autres finement grenues, la taille moyenne des cristaux se situant alors aux environs de 2 mm. Cette roche paraît fondamentalement formée par des baguettes d'amphibole noyées dans un fond de couleur blanchâtre, dont nous verrons qu'il s'agit de dipyre.

Au microscope, l'amphibole présente tous les caractères d'une hornblende barkévicitique, absolument analogue à celle qu'on trouve dans les roches éruptives du Crétacé supérieur des Pyrénées ([1]) et notamment dans l'épisyénite d'Eup ([2]) dont le gisement est situé à 5 km environ plus au Nord-Ouest : le minéral est fortement pléiochroïque dans les tons bruns; ses caractéristiques optiques sont : $ng/c = 11^{\circ}$; $2V = -70^{\circ}$. Cette amphibole est transformée sur sa bordure en une hornblende verte dont les propriétés optiques sont un peu différentes ($ng/c = 20^{\circ}$; $2V = -66^{\circ}$) et qui est très riche en grains de sphène. Parmi les minéraux ferromagnésiens, on doit encore citer, outre quelques gros grains d'épidote, d'assez nombreuses paillettes de biotite, très fines, groupées en petits nids fréquemment situés le long des plans de clivage ou en bordure de la hornblende verte, aux dépens de laquelle ce mica aurait pu se former tardivement. Le minéral blanc qui entoure l'amphibole est du dipyre caractérisé par sa faible biréfringence ($ng - np = 12$). Dans le cas de l'épisyénite d'Eup, il avait été possible de montrer que la présence de dipyre, observée en certains points du gisement, était liée à une transformation tardive d'albite. Dans le cas en étude, nous n'avons pu mettre en évidence, ni au microscope, ni aux rayons X, aucune trace de plagioclase. Accessoirement, on peut noter une certaine quantité d'apatite en fines baguettes incluses dans le dipyre, de l'ilménite et de la goethite.

Cette roche, de composition minéralogique tout à fait originale, pourrait donc être dénommée *dipyrite à amphibole*.

Une analyse chimique effectuée par Mlle Moreau (Besançon, 1963) a donné les résultats suivants :

SiO_2	41,78	Na_2O	4,12
Al_2O_3	17,07	K_2O	1,20
Fe_2O_3	4,68	TiO_2	3,24
FeO	4,05	P_2O_5	0,96
MgO	7,34	P. feu	3,37
CaO	12,03		

Les paramètres C. I. P. M., (II) III.6.3.4′, très voisins de ceux de l'épisyénite d'Eup [III.6.3.4 (5)] sont, dans la classification de A. Lacroix, ceux d'une bérondrite.

Constituant une longue et étroite enclave parallèle aux bords du filon et deux minces bandes de quelques décimètres de puissance à ses contacts, a cristallisé une cornéenne à dipyre dont la composition modale est la suivante : dipyre, 68 %; calcite, 14 %; hornblende verte, 11 %; épidote, 5 %; biotite et divers, 2 %. Le dipyre associé à un peu de calcite forme de grandes plages très riches en fines inclusions, en particulier de sphène; ces plages sont séparées les unes des autres par des sortes de cloisons formées des minéraux ferromagnésiens. Ce type de cornéenne au contact de roches vertes pyrénéennes est connu et a été décrit dans plusieurs gisements par divers auteurs.

Ainsi donc, par son mode de gisement, par la nature de son amphibole, par sa composition chimique, la dipyrite du col de Mente doit être indiscutablement rattachée au grand groupe des roches éruptives sous-saturées à hornblende barkévicitique du Crétacé supérieur des Pyrénées. L'absence de tout feldspath dans sa composition minéralogique paraît pouvoir être expliquée de deux façons distinctes : ou bien, un plagioclase initial a été ultérieurement totalement transformé en dipyre (il s'agirait là d'une généralisation du processus esquissé à Eup), ou bien *les conditions de cristallisation et, en particulier, la richesse du magma en éléments volatils (chlore et gaz carbonique, notamment) ont permis d'emblée la formation d'une wernérite, sitôt après celle de l'amphibole.*

Cette dernière hypothèse peut être étendue à la formation de l'ensemble des roches éruptives du Crétacé supérieur des Pyrénées. On sait que, pour A. Lacroix (1), les différents types pétrographiques auxquels il a donné les noms de parabérondrite, métabérondrite, épisyénite, etc. proviendraient de transformations plus ou moins poussées au cours desquelles les minéraux originels auraient été remplacés dans des proportions, variables suivant les cas, par les minéraux actuellement observables. Il nous paraît logique d'admettre que ceux-ci puissent avoir, au moins dans certains gisements, une origine primaire et que les différences observées dans les

paragenèses réalisées soient uniquement liées aux conditions physico-chimiques de la cristallisation.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) A. LACROIX, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 685.

(2) J. RAVIER et J. THIÉBAUT, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 3, 1953, p. 213-222.

(*Faculté des Sciences de Besançon, Géologie.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Étude de la distribution et de la dispersion des largeurs et épaisseurs de galets d'une longueur déterminée.* Note (*) de M. **Jean-Yves Thébault**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Pour une même longueur (L), la distribution des populations des largeurs (l) ou des épaisseurs (E) des galets d'une même nature pétrographique provenant d'un prélèvement localisé dans une formation déterminée, suit la loi normale ou en est proche.

Les valeurs des écarts-txpes arithmétiques (σ) de ces distributions croissent avec la longueur des galets. Mais si l'on considère les écarts-types relatifs aux longueurs, c'est-à-dire pondérés par les différentes longueurs [σl (ou E)/L] on constate qu'ils ont une valeur constante pour une même formation et que cette valeur est analogue pour les E et les l. A de très rares exceptions près, cette valeur moyenne (0,100) varie très peu quels que soient les types de roche et de formation géologique considérés.

Cette étude a porté sur neuf gisements de galets de formations très contrastés, d'Algérie, du Sahara et de France : plages marines sableuses, formations fluviatiles, dépôts de reg, éboulis de pente, etc.

Pour chaque dépôt, les galets mesurés ont été assemblés par natures pétrographiques et chacune de ces natures a fait l'objet d'une analyse particulière. Ainsi ont été étudiés plus de 15 000 galets de : quartz, grès, calcaire, granite, jaspe, quartzite, schiste métamorphique.

Pour un ensemble de galets d'une nature pétrographique déterminée d'un même dépôt, les galets ont été groupés par longueur en lots comprenant au moins 30 individus : tous les 0,5 mm pour les galets d'une longueur de 5 à 10 mm, tous les millimètres pour les galets de 10 à 50 mm, tous les 5 mm pour les galets de 50 à 100 mm, tous les 10 mm au-delà de 100 mm. Les mesures ont été faites au pied à coulisse, à 0,1 mm près pour les galets de 5 à 10 mm, au millimètre près au-delà de 10 mm.

Il apparaît que la distribution des populations des l (largeur) et des E (épaisseur) des galets d'une même L (longueur) suit la loi normale ou en est proche.

Pour étudier ensuite la dispersion des largeurs et épaisseurs en fonction de la longueur, j'ai calculé pour chaque lot les écarts-types arithmétiques (σ).

J'ai pu constater que la valeur de σ augmente avec la longueur des galets. Choisissant alors comme paramètre de référence non plus l'écart-type lui-même, mais l'écart type divisé par la longueur, ou écart-type relatif aux longueurs (σl/L ou σE/L suivant qu'il s'agit d'étudier les dispersions des l ou des E), j'ai observé qu'il permet d'éliminer l'effet des variations de σ suivant les longueurs. Un tel paramètre est sensiblement constant pour les galets d'une même nature pétrographique d'une même formation. Sa valeur permet donc de caractériser l'ensemble d'un échantillon.

Élargissant mon étude, j'ai vu que dans de très rares cas, les valeurs de l'écart-type relatif variaient légèrement en fonction de L, sans qu'on puisse en tirer de conclusions pratiques pour l'étude du mode de dépôt.

En outre, pour un même échantillon, l'écart-type relatif des largeurs et épaisseurs a sensiblement la même valeur, ce qui veut dire que la dispersion relative aux longueurs des largeurs est moindre que celle des épaisseurs (les valeurs des l étant plus grandes que celles des E).

Après l'étude de 15 000 galets, j'ai pu constater que les valeurs de tous les $\sigma l/L$ et $\sigma E/L$ étudiés étaient proches, quels que soient la nature pétrographique des galets et leur mode de dépôt. En moyenne les valeurs obtenues varient entre 0,09 et 0,14. Elles sont donc voisines.

La conclusion de ce travail est que cette méthode d'investigation ne permet pas de contribuer par l'apport de caractères spécifiques nouveaux à l'étude du mode de dépôt des formations anciennes à galets. Son intérêt est d'avoir montré une intéressante homogénéité des caractères des dispersions des largeurs et épaisseurs des galets en fonction de la longueur. Ils répondent à une règle générale qu'on ne pouvait de prime abord soupçonner.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Faculté des Sciences, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris*, 5e.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Les minéraux argileux, le quartz et le calcaire dans quelques sédiments de l'océan Arctique.* Note (*) de MM. **Wladimir D. Nesteroff, Germain Sabatier** et **Bruce C. Heezen**, présentée par M. Jean Wyart.

L'association illite-chlorite caractérise les sédiments de l'océan Arctique. Ces minéraux argileux indiquent une origine terrigène. Il s'y ajoute environ 20 % de quartz et un peu de calcaire.

L'examen de la partie superficielle de 25 carottes provenant de deux zones assez centrales de l'océan Arctique nous permet de présenter quelques résultats concernant la sédimentation dans cet océan.

Toutes les carottes étudiées proviennent de la collection du *Lamont Geological Observatory* (New-York). Une vingtaine ont été prélevées à partir de la station *Charlie* installée par la « Geophysics Research Directorate of the Air Force Cambridge Research Laboratories, Office of Aerospace Research » sur une banquise dérivant dans l'Arctique (*fig.* 1).

Tous les échantillons étudiés sont des vases brun chocolat, assez compactes. Le quartz, dosé par diffraction des rayons X, constitue environ 20 % du sédiment, avec des variations de quelques pour-cent

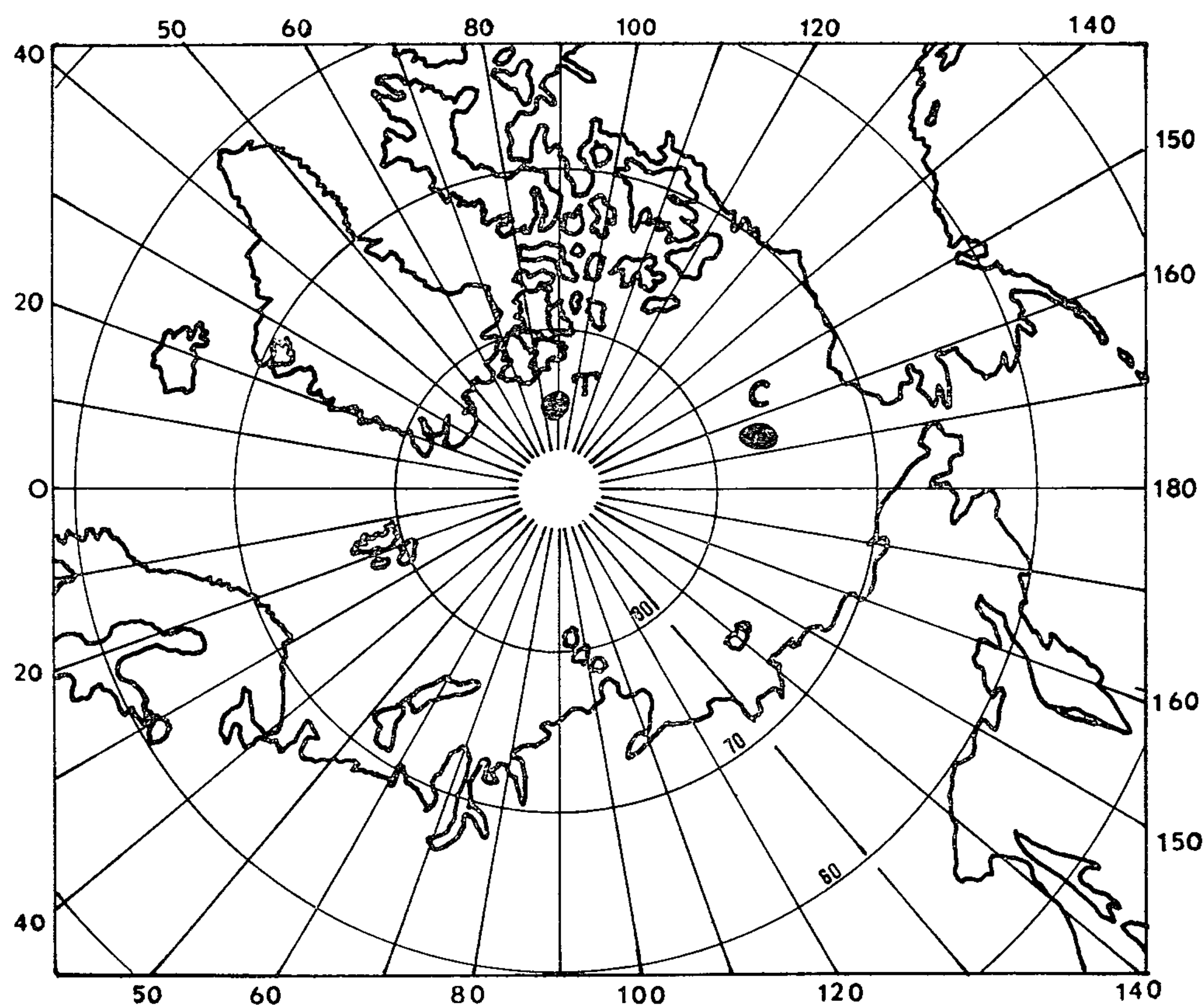


Fig. 1. — Position des carottages.

de cette valeur, pour les stations *Charlie*. Par contre, sa teneur est particulièrement élevée dans les carottes T 3.

Les carbonates, dosés chimiquement, sont sous forme de calcite. Peu abondants, ils forment en général 2 à 6 % des échantillons. Toutefois, dans le groupe des carottes T 3, on note deux valeurs sensiblement plus élevées, 22 et 29 %.

L'identification des argiles réalisée par diffraction des rayons X sur plaquettes orientées indique que tous ces échantillons contiennent de l'illite et de la chlorite. La figure 2 montre deux diffractogrammes typiques

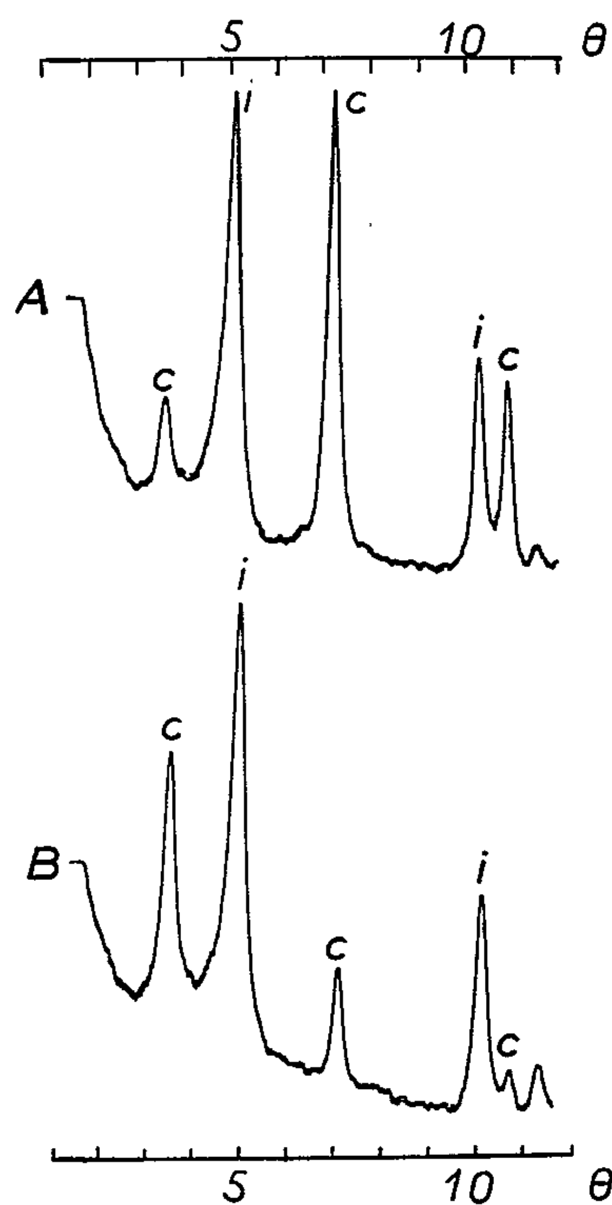


Fig. 2. — Diffractogrammes aux petits angles de Bragg d'un échantillon-type (plaquette orientée, rayonnement K_α du cobalt). *i*, raies 00*l* de l'illite; *c*, raies 00*l* de la chlorite; A, échantillon naturel; B, échantillon chauffé 2 h à 550°C.

où l'on peut reconnaître les raies 00 *l* caractéristiques de ces deux minéraux. La kaolinite, qui n'est pas apparente sur les diffractogrammes, existe cependant mais en très petite quantité, comme on peut le voir après destruction de la chlorite par un traitement acide. Enfin, la montmorillonite apparaît sporadiquement dans quelques échantillons, mais toujours à l'état de traces.

Les diffractogrammes de poudre montrent que l'illite est dioctaédrique.

Nous avons tenté d'évaluer les proportions relatives des deux constituants principaux, l'illite et la chlorite, en combinant les données de la diffraction des rayons X et de la thermogravimétrie. L'illite est large-

ment dominante, la chlorite ne formant pas plus de 20 à 30 % de la masse totale des minéraux argileux.

En conclusion, les échantillons examinés de l'océan Arctique sont tout à fait semblables à ceux que nous avons déjà étudiés ([1]) dans le Nord de

Station.	Latitude N.	Longitude ω.	Profondeur (m).	% quartz.	% Co_3Ca.
C. 1	77° 41	164° 03	267	–	3,3
C.3	77 41	164 03	271	–	2,5
C.4	77 41	164 01	265	23	3,7
C.5	77 42	163 59	260	–	2,0
C.6	77 48	163 56	276	20	1,6
C.7	77 48	163 55	271	–	2,5
C.8	77 47	163 52	259	–	3,5
C.10	77 43	164 10	262	17	6,3
C.11	77 41	164 21	266	–	4,1
C.12	77 41	164 23	267	–	2,8
C.13	77 31	164 38	301	–	2,0
C.14	77 25	164 37	307	–	3,7
C.15	77 25	164 37	295	22	4,0
C.16	77 25	163 59	291	–	4,9
C.17	77 24	163 51	285	–	1,7
C.18	77 27	163 54	261	–	5,9
C.19	77 30	163 56	282	22,5	1,9
C.20	77 33	163 54	252	–	1,7
C.22	77 41	164 11	261	25	2,0
T 3.1	85 23	95 30	1 450	–	22
T 3.1A	85 23	95 30	1 450	75	10,6
T 3.2	85 20	93 30	1 640	–	29
T 3.4	86 11	80 00	2 460	60	10

l'océan Atlantique, dans la plaine abyssale de Sohm. Dans les deux cas, il s'agit de sédiments riches en quartz, provenant principalement de l'érosion de plate-formes anciennes sous un climat froid. L'association illite-chlorite paraît donc être caractéristique des argiles des sédiments marins de ce type.

En ce qui concerne les minéraux argileux, ces résultats modifient sensiblement les premiers tableaux présentés par les chercheurs russes ([2]). Ceux-ci avaient bien noté l'illite, mais omis de signaler la présence de chlorite. Il est possible qu'ils aient attribué la raie 7 Å à la kaolinite alors que nos diagrammes montrent sans ambiguïté qu'il s'agit de chlorite ([3]).

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) B. C. HEEZEN, W. D. NESTEROFF et G. SABATIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 410.

([2]) KLENOVA, *Géologie de la mer de Barentz*, Acad. Sc. U. R. S. S. éd. Moscou, 1960; *Caractéristiques de la sédimentation dans le bassin arctique. Questions de sédimentologie*, Comité National des Géologues Soviétiques, M. 1960.

([3]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2749.

(*Laboratoires de Géologie dynamique et de Minéralogie de la Sorbonne*
et *Lamont Geological Observatory, New-York*, Contribution n° 671).

GÉOCHRONOLOGIE. — *Age et particularités minéralogiques de la minéralisation à pechblende de la galerie de la Gordolasque (Alpes-Maritimes).* Note (*) de MM. **Jacques Geffroy**, **André Lenoble** et **Jean Vernet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La pechblende de Gordolasque, associée à des sulfures cuivreux, constitue une lentille qui recoupe les conglomérats permiens (Série du Bego). Les mesures effectuées par M. P. Durand au C. R. R. de Nancy attestent un âge de 185 à 191 M. A. (Trias).

Situation géologique. — La galerie d'amenée de la Gordolasque vers l'usine hydroélectrique de Saint-Martin-Vésubie recoupe à 570 m de l'entrée une petite concentration de pechblende.

Ce point se situe dans le Permien du flanc sud du massif de l'Argentera.

Sur un socle métamorphique et granitisé essentiellement formé d'anatexites dans lequel s'insèrent quelques synclinaux étroits de Carbonifère, le Permien montre ici les quatre séries lithologiques superposées définies par A. Faure-Muret ([1]), la série supérieure de l'ensemble régional nord alpin maritime, celle de Saint-Sauveur-Barrot, n'apparaissant pas ou ne se voyant que tronçonnée ou très réduite. Le Permien se présente avec son maximum de puissance visible aux affleurements dans la région (3500 m), en série tectoniquement redressée, entre un contact vertical avec son substratum au Nord (défini à la verticale de la galerie sur au moins 700 m de hauteur) et un Trias inférieur fortement redressé au Sud; des failles locales nombreuses, avec ou sans zones broyées, le recoupant ainsi que son substratum.

Le point à pechblende se situe plus précisément dans les conglomérats arkosiques à galets de gneiss de la puissante Série du Bégo, à distance relativement faible de sa base (300 m au plus, bien que plus de 800 m en galerie).

Il paraît constituer une mince lentille, recoupant la stratification, d'extension d'ailleurs inconnue, et dont la galerie a entaillé le bord en calotte. Le feuillet localement mis à nu s'incline selon un pendage modéré Nord-Est et bute à l'Est contre une faille verticale Nord-Sud, accident avec zone broyée, donnant lieu à une venue d'eau, qui se montre postérieur et non minéralisé.

En galerie, il n'a été décelé qu'une autre anomalie radioactive, beaucoup plus faible (Rad. max. au gammamètre : 200 c/s AVP, contre 5 000), à 1788 m de l'entrée, soit très près de l'extrême base de la série permienne la plus inférieure (conglomérats de la Série de l'Enfer).

A l'extérieur, le gros éperon des Rochers de Levens, constitué par la Série du Bego traversée par la galerie, montre aux affleurements la présence d'au moins deux autres points minéralisés, dont un a pu être localisé : ce point extérieur ne comporte qu'une petite plage de radioactivité notable (2 500 c/s) avec des produits d'altération visibles; il se situe strati-

graphiquement plus haut dans la Série du Bego que le point à pechblende de la galerie, à environ 500 m de distance en ligne droite de ce dernier.

Parmi les autres indices uranifères du Nord des Alpes-Maritimes, les points les plus rapprochés de ce groupe des Rochers de Levens sont connus à l'Est de la Gordolasque, dans un rayon de 1 km environ, soit au contact Carbonifère-Anatexites, soit dans la Série du Bego. Un peu plus loin (2 km), aux Contes, débute la suite étendue des indices des Granges du Colonel, mise en place vers le haut de la Série de Capeirotto, sus-jacente à la Série du Bego.

Aspects minéralogiques observés. — L'étude de deux sections polies a donné les résultats suivants :

La minéralisation, à gangue quartzeuse, constitue des filonnets dans la roche altérée. Elle comprend de la pechblende, de la pyrite et de la chalcopyrite, à côté d'autres constituants qui sont certainement des produits d'oxydation et de cémentation (covellite très abondante, chalcocite, limonite). En gros, la pechblende domine à l'éponte, la chalcopyrite dans l'axe, le quartz dans la zone intermédiaire.

La pechblende se présente en sphérolites de 1/100 à 1/10 de millimètre, d'aspect frais. Près de l'éponte, les sphérolites, jointifs ou cimentés entre eux par de la chalcopyrite ou de la covellite, forment des plages continues atteignant plusieurs mm^2; des sphérolites, isolés ou en petits groupes, apparaissent aussi dans le quartz ou dans la chalcopyrite de l'axe. Moulés en général par le quartz ou la chalcopyrite, ils y apparaissent parfois en microbrèches.

Le quartz, peu ou pas hématisé, est constamment automorphe à son contact avec la chalcopyrite de l'axe.

La chalcopyrite, disséminée partout (ciment de la pechblende, mouches dans le quartz, plages de plusieurs centimètres dans l'axe), moule le quartz et la pechblende. Elle est parcourue, remplacée ou bordée par des filonnets ou des plages de covellite ou (rarement) par de la chalcocite.

La pyrite, peu abondante, existe en sections automorphes dans le quartz ou la chalcopyrite.

La présence de pechblende en microbrèches montre que de légers mouvements ont dû se produire lors de la mise en place, bien qu'en gros il semble exister une seule phase de minéralisation, dans l'ordre : pechblende, quartz, chalcopyrite, avec recouvrements partiels.

Résultats de mesures d'âge. — Situé à la cote 1450, le point minéralisé se trouve sous 400 m environ de recouvrement vertical (à une distance minimale de la surface à peine inférieure en direction des versants). La fraîcheur de la pechblende constatée au laboratoire (pouvoir réflecteur et dureté conservés) ayant confirmé l'idée résultant à ce sujet de l'examen des conditions générales de gisement, il a paru intéressant de procéder à une mesure d'âge.

Celle-ci a été faite sur un échantillon contenant 4,84 % d'uranium et où le plomb est pollué de plomb commun (63 % de plomb commun). Les analyses ont été réalisées par G. Durand sur le produit broyé par la méthode d'activation en usage au Centre de Recherches radiogéologiques de Nancy. La présence de plomb commun a contraint à prendre plusieurs fois les analyses et a entraîné une plus forte marge d'erreur sur les résultats obtenus, qui se résument ainsi :

Age 206/207	104 ± 50 M. A.
» chimique	203
» 206/238	191,5
» 207/235	185

Ces résultats permettent tout d'abord de conclure à un déséquilibre dans la famille de l'uranium et de ses descendants. L'âge 206/207 est manifestement entaché d'erreurs; il est vraisemblable qu'on se trouve en présence d'une circulation d'uranium avec enrichissement en radium, d'où en ^{206}Pb.

Dans ces conditions, l'âge le plus vraisemblable se situe entre 185 et 191 M. A., c'est-à-dire à la fin du Trias.

Conclusions. — 1. On observe ici une minéralisation à type de moyenne ou basse température.

Il est à noter qu'elle est d'un type spécial pour la France. Prise dans son ensemble : la pechblende est à associé cuivreux seulement (en négligeant le fer considéré comme ubiquiste). A souligner néanmoins — comme d'ailleurs en de nombreux points d'Europe — la constance de cette association dans les indices uranifères du Permo-Trias du Sud-Est de la France, et ceci quel que soit le type minéralogique, morphologique ou le niveau stratigraphique :

— Pechblende, associée à des sulfures cuivreux, en veinules et lentilles dans le Permien métamorphique de Champagny [1].

— Matériaux carbonés uranifères, associés à des sulfures cuivreux du grès de base du Trias continental de Liouc [2].

— Minéraux oxydés urano-cuprifères, en imprégnations stratiformes dans les grès du Permien supérieur de Roya et des Granges du Colonel [2],

— Zeunérite, présente dans le gîte stratiforme essentiellement cuprifère de Cap-Garonne : Conglomérat à rapporter au Werfénien [3].

On voit la variété des types, allant des remplissages nets de fractures aux couches à type de « red-bed ».

2. L'âge trouvé comporte deux conséquences :

— la mise en place de la pechblende, et par conséquent de ses associés, est postérieure au dépôt des sédiments encaissants, malgré l'indécision qui subsiste sur l'âge exact des premiers dépôts du Trias dans la région (le premier repère chronologique remonte au Muschelkalk supérieur);

— cette minéralisation reste cependant antérieure à l'orogenèse alpine, très antérieure au paroxysme responsable des formes tectoniques vigoureuses qui caractérisent la chaîne actuelle.

Les éléments manquent encore pour établir une comparaison d'âge entre la pechblende de la galerie de la Gordolasque et les autres minéralisations uranifères du Nord des Alpes-Maritimes. Toutefois, la position des indices par rapport aux structures tectoniques a déjà abouti aux deux résultats suivants :

a. les points uranifères du Permien du dôme de Barrot et des Granges du Colonel sont recoupés par les failles alpines, ce qui indique que, si la mise en place était alpine, elle daterait au plus d'une phase initiale des bombements du socle antétriasique qui ont formé le dôme de Barrot et le massif de l'Argentera;

b. par contre, dans la vallée de la Tinée, la localisation des principaux points minéralisés paraît étroitement subordonnée à des anticlinaux alpins intéressant soit le socle antétriasique et sa couverture (La Ginièra), soit le socle d'embréchites et sa couverture permienne (Les Rances-Berghin).

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) C. Bizard, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 791.

(2) F. Kervella, Commissariat à l'Énergie Atomique, Rapport n° 911, 1958.

(3) C. Guillemin, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 75, 1952.

(*Commissariat à l'Énergie Atomique, Direction des Productions, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Mesures d'âges absolus sur les séries précambriennes et paléozoïques du Cameroun (Afrique équatoriale).* Note (*) de M. **Marc Lasserre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le bulletin n° 2 de la Direction des Mines et de la Géologie du Cameroun de J. Gazel et coll. [1] et la carte qui l'accompagne font le point des premiers résultats découlant des levés géologiques systématiques entrepris au Cameroun après 1946. Ils mettent en relief l'absence de repères stratigraphiques pour les séries antérieures au Crétacé inférieur. Des mesures d'âges absolus par la méthode au rubidium-strontium ont permis de préciser l'âge d'un certain nombre de ces séries. On a utilisé la méthode et les constantes de calcul de M. Bonhomme et coll. [2]. Les extractions du rubidium et du strontium ont été effectuées par Mmes E. Gamot et J. Philibert, au Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand. Une Note plus détaillée renfermant les résultats analytiques sera publiée aux *Annales de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand* en 1964.

Les âges obtenus sont les suivants, en millions d'années [3] :

Granite associé au complexe métamorphique du Ntem (extrême Sud Cameroun) :

DS. 570 :	Biotite du granite de la carrière d'Ebolowa..........	1 980 ± 70
DS. 645 :	» de pegmatite de la carrière d'Ebolowa........	2 357 ± 50
DS. 683 :	» du granite d'Ebolowa, carrière de Sangmélima.	2 205 ± 85

L'âge le plus sûr paraît être celui de 2 357 M. A. qui correspond à une biotite contenant 88 % de strontium radiogénique, alors que les deux autres n'en contiennent respectivement que 48 et 56 %.

Séries cristallophylliennes de Yaoundé (Sud Cameroun) :

DS. 558 :	Biotite des migmatites de Yaoundé (car. Secrac)......	585 ± 14
DS. 560 :	» d'amas surmicacés dans ces migmatites.......	569 ± 12
DS. 561 :	» de pegmatite dans ces migmatites............	577 ± 9
DS. 568 :	» des gneiss d'Edéa (car. d'Edéa)..............	565 ± 15
DS. 569 :	Biotite d'une différenciation pegmatitique dans les gneiss d'Edéa..	550 ± 16
DS. 571 :	Biotite des gneiss d'Abong-Mbang (gis. de Berkong)...	546 ± 16
DS. 575 :	» » » (gis. de Mbet)......	550 ± 18
DS. 573 :	» » » (gis. de Doumo)....	580 ± 12
DS. 564 :	» des micaschistes de la Sanaga...............	562 ± 17

Séries cristallophylliennes du Centre Cameroun :

DS. 585 :	Biotite des gneiss du « Pont du Lom »..............	624 ± 26
DS. 586 :	» des amphibolites de Meiganga................	605 ± 25

Granites syntectoniques anciens du Sud Cameroun :

DS. 580 :	Biotite du granite type Sanaga (gis. de Gobock)......	584 ± 23
DS. 577 :	» » » » (gis. de Bertoua)......	582 ± 19
DS. 559 :	Biotite du granite type Sanaga (gis. de Bertoua)......	559 ± 19
DS. 582 :	» » de Garga Sarali..................	566 ± 9

Granites syntectoniques anciens du Centre Cameroun :

DS. 642 :	Biotite du granite type Sanaga (falaise de Yoko).....	565 ± 12
DS. 348 :	» du granite de Ngaoundéré..................	577 ± 8
DS. 397 :	Roche totale de ce granite.........................	683 ± 110

Granites syntectoniques tardifs du Centre et du Nord Cameroun :

DS. 644 :	Biotite du granite de Peské-Bori (Nord Cameroun....	683 ± 11
DS. 347 :	Biotite du granite de Banyo (coordonnées : lat. : 6°44′N; long. 11°47′E)................................	512 ± 10
DS. 396 :	Roche totale de ce même échantillon................	534 ± 110
DS. 861 :	Biotite du granite de Banyo (coordonnées : lat. : 6°43′N; long. 11°47′E)................................	538 ± 10

Granites post-tectoniques du Centre Cameroun. — Il convient de rappeler ici les résultats déjà publiés ([1]) concernant les granites post-tectoniques :

DS. 583 :	Biotite du faciès grenu du granite de Kongolo........	493 ± 12
DS. 717 :	Roche totale de ce granite...................	non déterminable
DS. 584 :	Biotite du faciès porphyroïde gr. de Kongolo.........	499 ± 15
DS. 716 :	Roche totale de ce granite....................	non déterminable
DS. 352 :	Biotite du granite de Mayo Darlé..................	56 ± 8
DS. 398 :	Roche totale du granite de Mayo Darlé.............	65 ± 12

Les formations les plus anciennes du Cameroun sont représentées par le granite d'Ebolowa (2 200 et 2 360 M. A.) dont l'âge paraît plus ancien que celui des granites birrimiens de Côte-d'Ivoire ([5]) compris entre 1800 et 2 000 M. A. Il est possible que le résultat à 1980 M. A. de la carrière d'Ebolowa traduise un rajeunissement portant sur la biotite du granite, et n'affectant pas les cristaux de grande dimension de la pegmatite de cette même carrière, suivant le processus connu ([6]).

La moyenne d'âge apparent du métamorphisme du Sud Cameroun se situe à 565 M. A., celle du Centre Cameroun à 615 M. A. La moyenne des âges apparents des granites syntectoniques anciens est de 573 M. A. pour le Sud Cameroun, et à 571 pour le Centre Cameroun. Il n'est pour l'instant pas possible de savoir si ces âges correspondent réellement à l'âge du métamorphisme et à celui des granites syntectoniques anciens, ou à un rajeunissement de ces formations aux environs de 570-600 M. A.

En ce qui concerne les granites syntectoniques tardifs, dont la moyenne se place à 530 M. A., on peut penser qu'ils correspondent à un épisode de granitisation plus jeune (Cambrien). Il en est de même pour le granite de Kongolo.

Malgré leur imprécision, deux mesures en roche totale (683 ± 110 M. A. pour un granite syntectonique ancien, et 534 ± 110 M. A. pour un granite syntectonique tardif) viennent à l'appui de cette interprétation.

Par contre la concordance des résultats obtenus pour le granite de Mayo Darlé implique une granitisation ultime, d'âge Éocène, au Cameroun.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) J. Gazel, V. Hourcq et M. Nickles, *Bul. Dir. Mines et Géologie*, Yaoundé, n° 2, 1956.

(2) M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

(3) Les numéros des déterminations sont ceux du registre de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

(4) J. Gazel, M. Lasserre, J.-C. Limasset et Mme M. Vachette, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2875.

(5) M. Bonhomme, *Ann. Fac. Sc. Clermont*, n° 5, 1962.

(6) W. Compston et P. M. Jeffery, *Nature*, Grande-Bretagne, 184, 1959, p. 1792.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, Clermont-Ferrand.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur la conservation d'un rassemblement d'Acritarches (microorganismes* incertæ sedis) *sous forme de colonie, dans l'Ordovicien du Finistère.* Note (*) de M. **Jean-Louis Henry**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans un fragment d'un nodule de colophanite remanié d'un lit silicophosphaté du Llanvirnien de la Mort-Anglaise (presqu'île de Crozon), de nombreux *Micrhystridium bacilliferum* Defl. et quelques *Leiosphæridia miloni* n. sp. forment une sorte de colonie partiellement délimitée. L'analogie avec les colonies planctoniques actuelles constitue un fait paléobiologique nouveau et significatif.

Les schistes de Kerloc'h, datés du Llanvirnien [(1), (2)] par la faune graptolitique qu'ils renferment, affleurent en falaises au lieu-dit la Mort-Anglaise, à proximité de Camaret (Finistère). Cette formation présente un lit silicophosphaté interstratifié et de faible épaisseur (15 cm au plus); l'étude en sections minces a montré une grande richesse en Acritarches (3). Dans une pâte microcristalline verdâtre à chlorite et séricite sont dispersés, sans classement, des éléments divers : quartz anguleux ou roulés, fragments de tests d'Invertébrés, nodules (?) de teinte brune plus ou moins imprégnés de phosphate tricalcique et dont les dimensions varient de 400 μ à 1 cm. Ce banc phosphaté, très dur, représente un dépôt de caractère essentiellement détritique dans lequel les présumés nodules en particulier ont été repris.

C'est dans ce sédiment complexe que j'ai pu observer une concentration particulièrement importante d'Acritarches; les individus, tous de très faibles dimensions, sont épars dans un fragment de couleur brun clair, isotrope, présentant tous les caractères optiques de la colophanite.

Cette curieuse pullutation de microrganismes est constituée en majorité de *Micrhystridium bacilliferum* Deflandre, 1946 (4) (*fig.* 3 et 4) auxquels s'ajoutent quelques individus se rapportant au genre *Leiosphæridia* Eisenack (5). Toutefois les dimensions des individus observés ne permettant pas de les rattacher à l'une des espèces connues, je les désignerai sous le nom de *Leiosphæridia miloni* n. sp. (6) (*fig.* 1 et 2).

On remarque que le fragment brun renfermant les Acritarches présente, à l'angle A (*fig.* 5), une limite extrêmement nette sur une longueur d'environ 100 μ. Cette limite disparaît ensuite et l'ensemble donne fortement l'impression d'une colonie en voie de désagrégation (ou ayant éclaté), ce qui aurait conduit à la dissémination d'un certain nombre d'individus dans le milieu de conservation.

On a là un aspect tout à fait analogue à celui des colonies flottantes qu'on connaît tant dans le plancton marin que dans le plancton des eaux douces. Ces colonies gélatineuses peuvent être constituées d'individus appartenant tous à la même espèce, mais il est fréquent d'y trouver mêlés des protistes d'espèces diverses et même de familles fort différentes, par

exemple des Diatomées, des Chlorophycées, des Myxophycées et jusqu'à des Protozoaires et des Bactéries. Il s'agit parfois aussi de microplanctons d'affinités encore inconnues, comme ceux auxquels A. Meunier a donné le nom d'*Echinum* ([7]), dont l'aspect rappelle d'ailleurs beaucoup nos Acritarches ordoviciens.

Dans notre colonie, l'apparence des divers individus de *Micrhystridium bacilliferum* Defl. est variable, tant dans leur couleur et leur transpa-

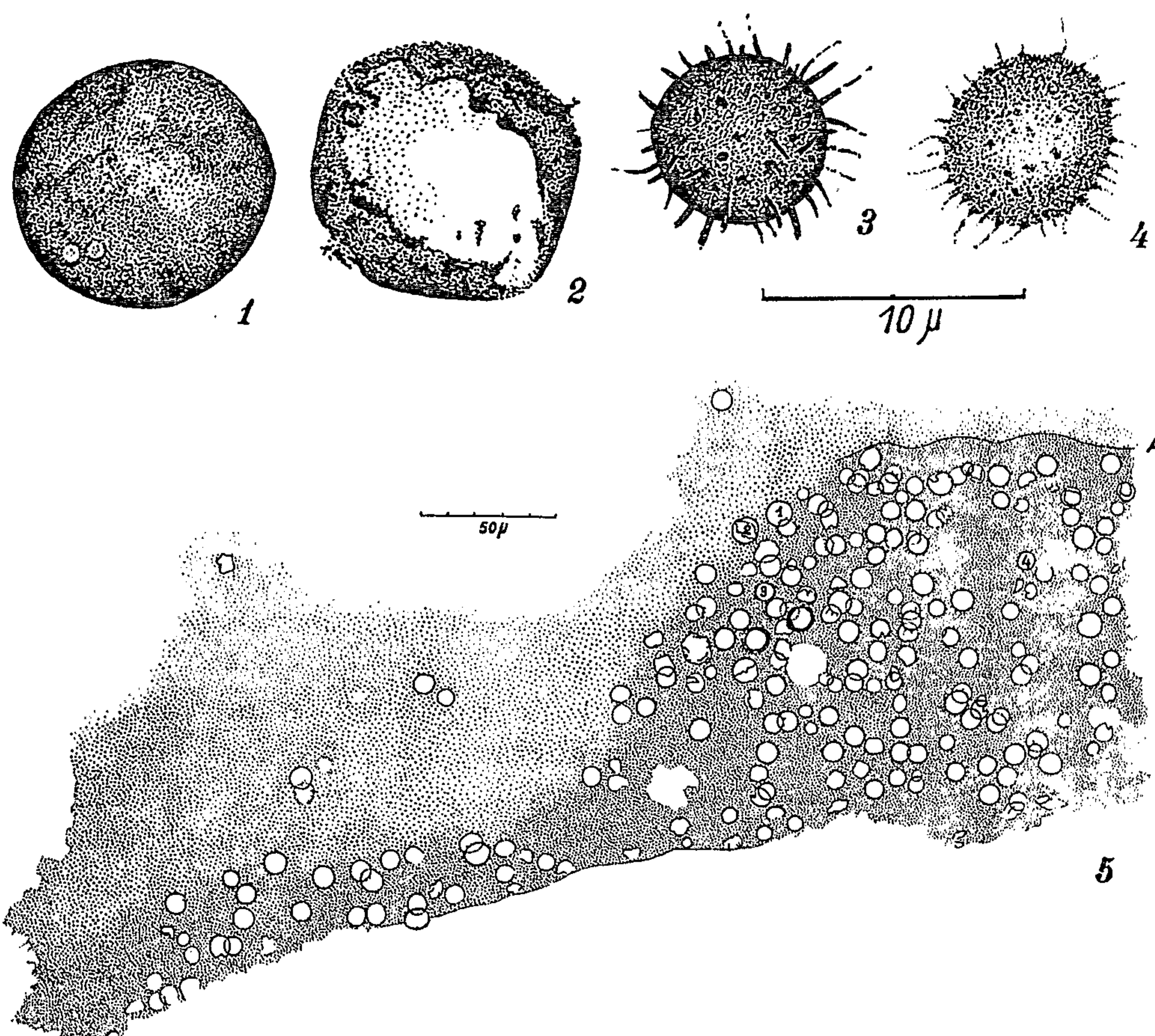


Fig. 1 à 5. — 1 et 2, *Leiosphæridia miloni* n. sp. (1, holotype); 3 et 4, *Micrhystridium bacilliferum* Defl.; 5, vue d'ensemble de la colonie d'Acritarches, avec la position des quatre specimens figurés. Ordovicien (Llanvirnien), La Mort-Anglaise, presqu'île de Crozon, Finistère. Prép. A. 154 (*fig.* 1 à 4 : G × 3 000; *fig.* 5 : G × 300).

rence que dans leurs dimensions. Sur 50 spécimens, 10 ont un diamètre compris entre 5,8 et 6,5 µ; 26, entre 6,5 et 7,5 µ et 14, entre 7,5 et 8,5 µ. La dimension la plus fréquente est de 7 à 7,5 µ (18 individus). On est porté à penser que ces microorganismes, au moment de leur fossilisation, n'avaient pas tous le même état, la même tenue de la membrane et peut-être pas tous le même âge relatif. Les représentants de l'espèce *Leiosphæridia miloni* n. sp. quoique peu nombreux, semblent n'avoir pas eu une même résistance car certains sont très mal conservés.

....

Ces faits tendent à montrer qu'il ne s'agit pas d'une sporée, c'est-à-dire d'une masse de microspores provenant d'un être organisé supérieur (Algue ou autre). En effet, dans une sporée, toutes les spores se trouvent généralement dans le même état de développement et elles devraient donc, au moment de la fossilisation en un même point, avoir un comportement identique et, par suite, présenter le même aspect morphologique. C'est d'ailleurs ce qu'on constate dans les silex du Stéphanien de Grand-Croix ([8]).

Je crois donc pouvoir conclure que les *Micrhystridium bacilliferum* (et aussi les *Leiosphæridia miloni*) sont des protistes au sens large, à un certain stade d'un hypothétique cycle évolutif, *cycle comportant une période coloniale.*

Ce qu'on sait maintenant des Hystrichosphères permet de considérer les « traînées » d'espèces variées (*Areoligera tenuicapillata*, *Hystrichosphæra ramosa*, *Hystrichosphæridium tubiferum*), signalées par Mme M. Lejeune-Carpentier ([9]), comme fortuites et probablement sans rapport biologique direct entre leurs constituants. Il ne semble pas non plus qu'il y ait lieu de faire un rapprochement entre les faits rapportés ici et la très intéressante observation de L. Valensi ([10]) relative au rassemblement dans un silex jurassique de treize individus de *Micrhystridium* cf. *arachnoïdes* Val., auprès de grandes coques rigides dont ils semblent issus.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

([1]) G. Lucas, *Bull. Soc. géol. minéral de Bretagne*, nouv. série, 1938, p. 102-105.

([2]) A. Philippot, *Mém. Soc. géol. minéral. de Bretagne*, 8, 1950, p. 62-64.

([3]) Il y a lieu d'adopter ce terme qui groupe les microorganismes fossiles morphologiquement apparentés aux Hystrichosphères (au sens le plus large), mais dépourvus d'affinités démontrables avec les Dinoflagellés. Créé par W. R. Evitt (*Proc. Nat. Acad. Sc. Washington*, 49, 1963, p. 158 et 300) le mot avait été mentionné par G. Deflandre qui l'avait recommandé dès 1962 (*Pollen et Spore*, 4, p. 187).

([4]) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 515. Il y a parfaite identité morphologique entre les spécimens ordoviciens et l'holotype viséen, avec lequel ils ont été directement comparés.

([5]) A. Eisenack, *Palaeontographica*, 110 A, 1958, p. 1-19.

([6]) *Leiosphæridia miloni* n. sp. Coque sphérique à paroi mince, brun foncé, parfois à surface irrégulièrement réticulée, sans doute secondairement. Diamètre : 10 μ environ. Fig 1 et 2 : Llanvirnien, La Mort-Anglaise, presqu'île de Crozon, Finistère.

([7]) Mircoplancton des mers de Barents et de Kara. in *Duc d'Orléans, Camp. arct.* 1907, Bruxelles, 1910, *pl.* IV, *fig.* 22-34.

([8]) D'après G. Deflandre (inédit.).

([9]) M. Lejeune-Carpentier, *Bull. Soc. géol. Belgique*, 61, 1937, p. B 59-B 68.

([10]) L. Valensi, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, 32, n° 68, 1953, p. 45.

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences de Rennes*
et *Laboratoire de Micropaléontologie*
de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Découverte de microorganismes dans la série rouge de Montmartin (Manche). Attribution de cette série au Dévonien moyen ou supérieur.* Note (*) de Mlle **Jeanne Doubinger** et M. **Jacques Poncet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le synclinal de Montmartin (Manche), situé au Sud de Coutances, qui a suscité de nombreuses études depuis plus d'un siècle, présente la succession stratigraphique suivante :

Reposant en discordance sur les phyllades briovériennes très redressées, la série débute par un poudingue polygénique à éléments bien roulés souvent teintés en rouge violacé par l'oxyde de fer.

A ce poudingue, fait généralement suite une bande assez étroite de schistes verdâtres. Ces schistes passent à des grès et schistes rouges en alternance qui peuvent contenir quelques récurrences de schistes verdâtres. Certaines passées gréseuses peuvent être déformées et montrent des figures de « slumping » (bien visibles dans la tranchée de la route à Hyenville). Cette série alternante de grès et de schistes rouges est relayée par une formation de grès auxquels on a donné le nom de « Grès du Robillard ». Il y a concordance et passage insensible entre ces deux formations, comme l'ont montré L. Dangeard et L. Berthois ([1]); ces auteurs ont en effet observé des récurrences de quelques bancs de grès rougeâtres et de schistes rouges psammitiques au milieu de bancs ayant le faciès du Grès du Robillard. Le Grès du Robillard, de couleur sombre mais pouvant être presque blanc à l'affleurement, apparaît avec un faciès « culm ». Il contient des débris charbonneux, et des tubulures d'origine végétale. Ce grès, fin ou grossier et même quartziteux, se révèle très hétérométrique [([1]), p. 291].

Par l'intermédiaire de couches siliceuses noires affleurant très mal, reposant sur ce grès, on passerait à un calcaire marin : le Calcaire de Régnéville contenant une faune du Viséen inférieur ([2]).

Si le Calcaire de Régnéville fut daté correctement dès 1854 par E. Deslongchamps, il n'en est pas de même pour la série allant du poudingue au Grès du Robillard inclus.

Rappelons tout d'abord qu'à la suite de Dufrenoy et Elie de Beaumont, E. Hebert, en 1886, rangeait le poudingue et les schistes et grès rouges dans les terrains siluriens.

Cette série rouge, d'abord attribuée au Cambrien par A. Bigot en 1928 ([3]), fut rapportée en 1936, à titre d'hypothèse, ainsi que le Grès du Robillard, au Carbonifère par P. Pruvost et G. Waterlot ([4]); A. Bigot adopta cette hypothèse en 1937 ([5]) et insista sur la concordance des différents niveaux formant le synclinal.

En 1961, G. Ribaud ([6]), au cours de ses recherches sur la partie orientale du synclinal de Montmartin, fit l'importante découverte d'une faunule

localisée dans deux bancs situés au sein du Grès du Robillard. Cette faunule, constituée par quelques espèces de Brachiopodes, des Gastéropodes, des plaques de Cystidés, des tiges et petits calices de Crinoïdes, indiquerait, selon les spécialistes consultés, le Dévonien supérieur.

L'avis des spécialistes étant donné avec réserves, il fallait trouver de nouveaux arguments, notamment avec une microfaune éventuelle.

Nous avons orienté nos recherches vers la série rouge à cause de son passage insensible avec le Grès du Robillard. En effet, s'il existe une microfaune dans cette série, elle devrait permettre de la dater, et viendrait alors renforcer ou infirmer les présomptions quant à l'âge du Grès du Robillard. Les microorganismes ont été recherchés à partir des schistes micacés rouges affleurant dans une tranchée de route à Hyenville.

Des échantillons prélevés dans cette formation ont été l'objet d'une étude palynologique. Le résidu organique, obtenu après l'attaque chimique de la roche, comprend un mélange de *Chitinozoaires*, *d Acritarches* et de *Spores*.

a. Les Chitinozoaires, très carbonisés, sont opaques, de couleur sombre et fragiles, ce qui rend leur détermination précise difficile. Ce sont, dans l'ensemble, des individus de petites dimensions, lisses ou peu ornés. On y a identifié :

— des *Lagenochitina* à col court, semblables à *Lagenochitina* sp. 2 Taug. et de Jekh. du Dévonien supérieur du Sahara ([7]);

— des petits *Sphærochitina*, assez nombreux, voisins de *Sph. nodulosa* Coll. et Scott ([9]), et de *Sph. collinsoni* Dunn ([10]) (Dévonien moyen des U. S. A.);

— *Lagenochitina* cf. *curvillieri* Taug. (Faménnien du Sahara) ([8]);

— *Cyathochitina* cf. *infundibuliformis* Taug. et de Jekh.;

— *Conochitina reflexa* Taug. et de Jekh. du Dévonien supérieur du Sahara ([7]);

— quelques petits *Ancyrochitina* sp.;

— *Earlachitina* sp.;

— *Desmochitina* sp.

Il s'agit, dans l'ensemble, de formes connues, soit au Dévonien moyen des U. S. A. soit au Dévonien moyen et supérieur du Sahara.

b. Les Acritarches sont représentés par des *Leiosphæra* opaques, de 70 à 120 μ de diamètre, identiques à celles du Dévonien moyen de l'Amérique du Nord [([9]), ([10])]. On note aussi de petits *Hystrichosphères* (20 μ environ), du type *Micrhystridium* à nombreux processus courts et non bifurqués, mais de peu d'intérêt stratigraphique.

c. Les Spores sont relativement nombreuses et bien conservées. Elles se rangent, en partie, dans les genres *Leiotriletes* et *Dictyotriletes*, connus dès le Dévonien inférieur et persistant durant le Carbonifère. D'autres, d'assez grandes dimensions (100 à 120 μ), se rapportent au genre *Hymenozonotriletes* Naoum. qui s'épanouit au Dévonien moyen et supérieur. Une forme zonale, réticulée, particulièrement nette, est voisine de

H. domanicus Naoum. du Frasnien moyen et supérieur de l'U. R. S. S. ([11]), une autre est semblable à *H. trivialis* Naoum. signalée aussi dans le Frasnien du Boulonnais ([12]).

L'inventaire des Chitinozoaires dévoniens se réduit encore à un nombre de gisements relativement restreints et assez dispersés sur la surface du globe (Sahara, Allemagne, U. S. A., Brésil), ce qui exclut des corrélations stratigraphiques rigoureuses. La fréquence des individus de petite taille et peu ornés, ainsi que l'absence de formes coloniales et appendiculées, caractéristiques du Dévonien inférieur, indiquent un niveau assez élevé du Dévonien : partie supérieure du Dévonien moyen ou même Dévonien supérieur. Cette datation, susceptible d'être précisée ultérieurement par des études plus détaillées, est encore confirmée par les caractères des spores associées.

Conclusions. — Des Chitinozoaires, signalés pour la première fois en Normandie, localisés dans la série rouge de Montmartin, ont permis, avec les spores associées, de rattacher cette série au Mésodévonien supérieur ou même au Néodévonien. Dès lors le système dévonien en Normandie, et plus particulièrement dans le Cotentin, n'est plus limité au seul Dévonien inférieur.

Les présomptions quant à l'âge dévonien supérieur du Grès du Robillard se trouvent renforcées. Il y aurait alors passage du Dévonien supérieur au Viséen inférieur, ce qui impliquerait une lacune du Tournaisien à moins que cet étage ne soit représenté par les couches siliceuses noires.

Discordante et représentant un niveau élevé du Système dévonien, cette série apporte des précisions sur l'époque de la *phase bretonne* en Normandie.

Enfin, la datation de cette série rouge conduit à reconsidérer le problème de l'âge de certaines séries rouges du Nord-Ouest du massif armoricain dont l'âge n'a pu encore être établi avec certitude.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) L. Dangeard et L. Berthois, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 18, 1948, p. 289-294.

(2) G. Delépine, *Mém. Soc. linn. Normandie*, 1930, 40 pages.

(3) A. Bigot, Légende de la *Feuille Coutances*, 1928 (2e édition).

(4) P. Pruvost et G. Waterlot, *Ann. Soc. géol. du Nord*, 61, 1963, p. 156-186.

(5) A. Bigot, *Bull. Soc. linn. Normandie*, 8e série, 10, 1937, p. 50.

(6) G. Ribaud, *Diplôme d'Études supérieures*, Caen.

(7) Ph. Taugourdeau et B. de Jekhowsky, *Revue Inst. Fr. Pétr.*, 15, no 9, 1960, p. 1199-1260, 12 planches.

(8) Ph. Taugourdeau, *Rev. Micropal.*, 4, no 4, 1962, p. 229-236, 1 planche.

(9) C. W. Collison et A. J. Scott, *Illinois Geol. Survey*, 1958, Circ. 247, 34 pages, 3 planches.

(10) D. L. Dunn, *Journ. of Paleontology*, 33, no 6, 1959, p. 1001-1017, 3 planches.

(11) S. N. Naumova, *Trav. Inst. Sc. Géol.*, 143, sér. géol. (no 60), 1953, 154 pages, 19 planches, traduction B. R. G. M., no 1324.

(12) J. Taugourdeau-Lantz, *Rev. Micropal.*, 3, no 3, 1960, p. 144-154, 3 planches.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Strasbourg* et *Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Étude de la propagation d'ondes kilométriques en altitude à l'aide de fusées.* Note (*) de M[me] **Arlette Vassy**, MM. **Pierre Bloom**, **Jacques Papet-Lépine** et **Étienne Vassy**, présentée par M. Maurice Ponte.

On a mesuré en fonction de l'altitude le champ d'un émetteur sur 16,8 kHz à une distance de 2 200 km, en le recevant sur trois cadres placés orthogonalement dans le cône d'une fusée. De jour comme de nuit le champ disparaît à l'altitude de 110 km. Dans la région où l'absorption n'est pas totale, il ne se produit aucune modulation quand le cadre tourne en même temps que la fusée. On a mis en évidence un important effet dispersif dépendant du champ magnétique terrestre.

On admet couramment qu'on peut rendre compte de la valeur du champ d'un émetteur sur ondes kilométriques en utilisant jusqu'à 600 km les méthodes de l'optique géométrique et au-delà de cette distance en considérant le guide d'onde formé par la Terre et l'ionosphère.

On s'était préoccupé jusqu'ici des valeurs du champ au sol. Aussi ayant déjà mis en évidence en 1954 à l'aide d'une fusée *Véronique* une différence de comportement en altitude entre les ondes moyennes et les ondes longues (1), nous avons voulu mesurer le champ de l'émetteur de Sainte-Assise (16,8 kHz, ondes entretenues pures) en fonction de l'altitude, à une distance de 2 200 km qui est celle du champ de tir d'Hammaguir.

Nous avons utilisé pour cela trois mesureurs de champ construits spécialement à cette intention, placés dans le cône d'une fusée *Véronique* et dont les trois cadres capteurs étaient disposés orthogonalement. En vue de nous mettre à l'abri des atmosphériques, la bande passante était seulement de 200 Hz à 6 dB. Les récepteurs étaient étalonnés, montés dans le cône de l'engin immédiatement avant le lancement et la télémesure permettait l'enregistrement du champ en millivolts par mètre en fonction du temps de vol, c'est-à-dire grâce à la trajectographie en fonction de l'altitude.

Deux fusées *Véronique* ont été tirées à cette intention : l'une de jour, la fusée V 35 le 20 avril 1963 à 10 h 24 m T. U. qui a atteint 175 km; l'autre de nuit, la fusée V 49, le 23 avril 1963 à 22 h 4 m T. U. qui a atteint 138 km.

On trouvera représentée sur la figure la valeur du champ en millivolts par mètre en fonction de l'altitude pour les deux fusées ainsi que la valeur du champ au niveau du sol, mesurée avec un système de récepteurs identiques à ceux utilisés en fusées.

On voit :

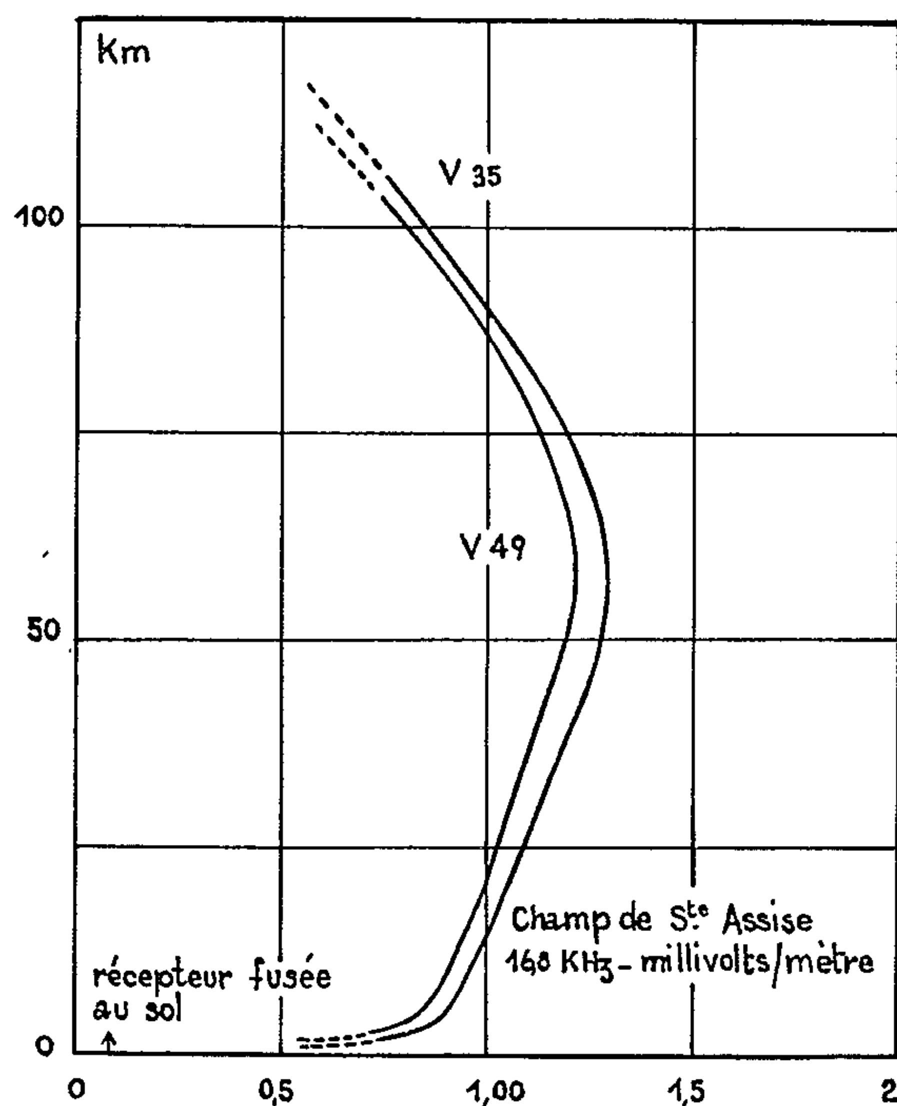
— que pendant le jour, la valeur du champ est légèrement supérieure à celle obtenue de nuit;

— que la valeur du maximum se situe autour de 55 à 60 km;

— que le champ n'est plus mesurable avec la sensibilité adoptée au-delà de 110-115 km.

En outre, il ne se présente aucune modulation de l'amplitude du champ lorsque le cadre tourne avec la fusée, l'« attitude » de cette dernière étant restituée à l'aide de la méthode précédemment décrite ([2]).

De plus, nous avons effectué des mesures de champ sur le champ de tir à l'aide d'un mesureur de champ « Stoddart » dont la bande passante est beaucoup plus large (400 Hz à 6 dB). Si nous comparons les résultats des mesures effectuées au sol d'une part avec un récepteur du type fusée et d'autre part avec le mesureur de champ « Stoddart », nous voyons



que placés dans des conditions identiques, c'est-à-dire même lieu géographique, même altitude et même instant, le Stoddart indique 700 μV/m et le récepteur fusée 90 μV/m alors que l'étalonnage de ces deux récepteurs effectués dans les mêmes conditions avec un générateur local donne le même résultat pour les deux appareils. Nous avons toutes raisons de croire que cette différence provient d'un effet dispersif.

Nous avons en effet répété l'expérience de la mesure du champ de Sainte-Assise :

— au Pic du Midi et à Valensole (distances de l'émetteur : 650 et 585 km);

— à Athènes (distance de l'émetteur 2 200 km).

Alors que le récepteur Stoddart et le récepteur-fusée indiquent sensiblement la même valeur au Pic du Midi et à Valensole, à Athènes le rapport n'est que de 0,43 au lieu de 0,13 à Hammaguir. La distance de l'émetteur étant approximativement la même à Hammaguir et à Athènes, la diffé-

rence de dispersion provient vraisemblablement de l'angle que fait la direction de propagation avec la direction du champ magnétique terrestre. Il se produit donc un effet dispersif d'importance variable et ceci montre que dans l'établissement d'une théorie du guide d'ondes Terre-ionosphère, c'est dès le départ qu'on doit introduire le champ magnétique terrestre, ce qui n'est pas le cas actuellement (3).

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) H. MENDE, K. RAWER et E. VASSY, *Ann. Geophys.*, 13, 1957, p. 231.

(2) G. ISRAËL et A. VASSY, *Astronautica Acta.*, 8, 1962, p. 264.

(3) J. R. WAIT, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 64 D, 1960, p. 153.

(Laboratoire de Physique de l'Atmosphère de la Faculté des Sciences, 1, quai Branly, Paris.)

ERRATUM

(*Comptes rendus* du 4 novembre 1963.)

Note présentée le 28 octobre 1963, de MM. *Jacques Gostan* et *Paul Nival*, Distribution hivernale des caractéristiques hydrologiques en mer Ligure et estimation de l'abondance du phytoplancton par la méthode des pigments :

Page 2872, 8e ligne, *au lieu de* pour exploiter, *lire* pour expliquer.
» » 21e ligne, *au lieu de* 250 m, *lire* 2 500 m.
» » 23e et 29e lignes, *au lieu de* S %, *lire* S ‰.
» 2873, 15e ligne, *au lieu de* qui traduit, *lire* que traduit.

MYCOLOGIE ET LICHÉNOLOGIE. — *Sur les ascocarpes du* Graphis scripta *(L.) Ach. et du* Graphis elegans *Ach. (Lichens).* Note (*) de Mlle **Marie-Claude Favre** et Mme **Marie-Agnès Letrouit-Galinou**, présentée par M. Roger Heim.

Le *Graphis scripta* et le *Graphis elegans* sont deux Lichens épiphytes et incrustants. Comme tous les autres Lichens de la sous-série des Graphidinées, qui groupe de nombreuses familles, ils sont pourvus d'ascocarpes allongés (= hystérioïdes), qui s'ouvrent par une fente étroite et qu'on appelle des lirelles. Chez les Graphidacées, elles sont garnies d'un excipulum noir et épais, qui s'enfonce dans le thalle à ses extrémités. Cet excipulum est toujours simple chez le *Graphis scripta;* il est d'abord simple, ensuite formé de bourrelets parallèles, chez le *Graphis elegans :* G. Wolff (1905) ([3]) a montré, et nous l'avons vérifié, que cet aspect est dû à un phénomène particulier de régénération des lirelles âgées.

Un certain nombre de Pyrénomycètes et de Discomycètes non lichénisants sont également pourvus d'ascocarpes hystérioïdes, mais qui ne sont pas tous comparables, car leur origine et leur développement peuvent être très différents d'une famille et même d'un genre à l'autre. Au contraire, chez les Graphidinées, dans les quelques cas étudiés jusqu'à présent, le développement des lirelles semble toujours dériver du schéma général décrit chez les Lécanorales (M.-A. Letrouit-Galinou, 1962 ([1]); M.-A. Letrouit-Galinou et D. Ambroise, 1963 ([2]). Le but du présent travail a été de voir s'il en était de même chez les *Graphis.*

Chez les deux espèces étudiées, les ascocarpes sont érumpents; ils sont d'abord circulaires et internes; ensuite seulement, ils s'allongent et crèvent le thalle. Au cours de leur développement, et conformément à ce qui se passe chez les Lécanorales, on observe les cinq stades suivants :

Stade 1 (*fig.* 1). — Il se forme dans la couche gonidiale un petit *plexus stromatique* (*st*) indifférencié, circulaire et de 40 à 50 μ de diamètre.

Stade 2 (*fig.* 2). — Ce plexus se différencie. Dans sa partie supérieure, les hyphes épaississent leur membrane, qui ensuite se colore en brun : c'est le début du *toit* (*t*). Au-dessous, les filaments, étirés et anastomosés, forment un réseau lâche : le *réseau paraphysoïde* (*r*). Vers le haut, ils sont en continuité avec le toit, tandis que leurs bases, plus resserrées, forment l'ébauche du *plancher* (*pl*) de l'ascocarpe. Dans le réseau paraphysoïde, est logé le *complexe ascogonial* (*ca*), formé de plusieurs pelotons ascogoniaux épars, surmontés chacun d'un trichogyne.

A la fin de ce stade, l'ascocarpe est déjà nettement allongé. Au bord du toit s'ajoute une enveloppe carbonacée qui est l'amorce du *mur parathécial,* et qui recouvre la partie supérieure des flancs de la fructification,

mais non ses extrémités. Celles-ci sont libres et ont nettement les caractères d'une *zone de croissance* (*z*).

Stade 3 (*fig.* 3). — Le *toit* (*t*) continue de s'épaissir, sauf dans sa partie médiane, déprimée en forme de gouttière longitudinale (*g*). Sur les flancs, le *mur parathécial* (*m*) s'étend vers la base de la lirelle mais n'entoure toujours pas ses extrémités. Le *plancher* (*pl*) devient de plus en plus paraplectenchymateux, mais reste incolore. Entre le plancher et le mur parathécial, se forme un mince *pro-parathécium* (*ppa*).

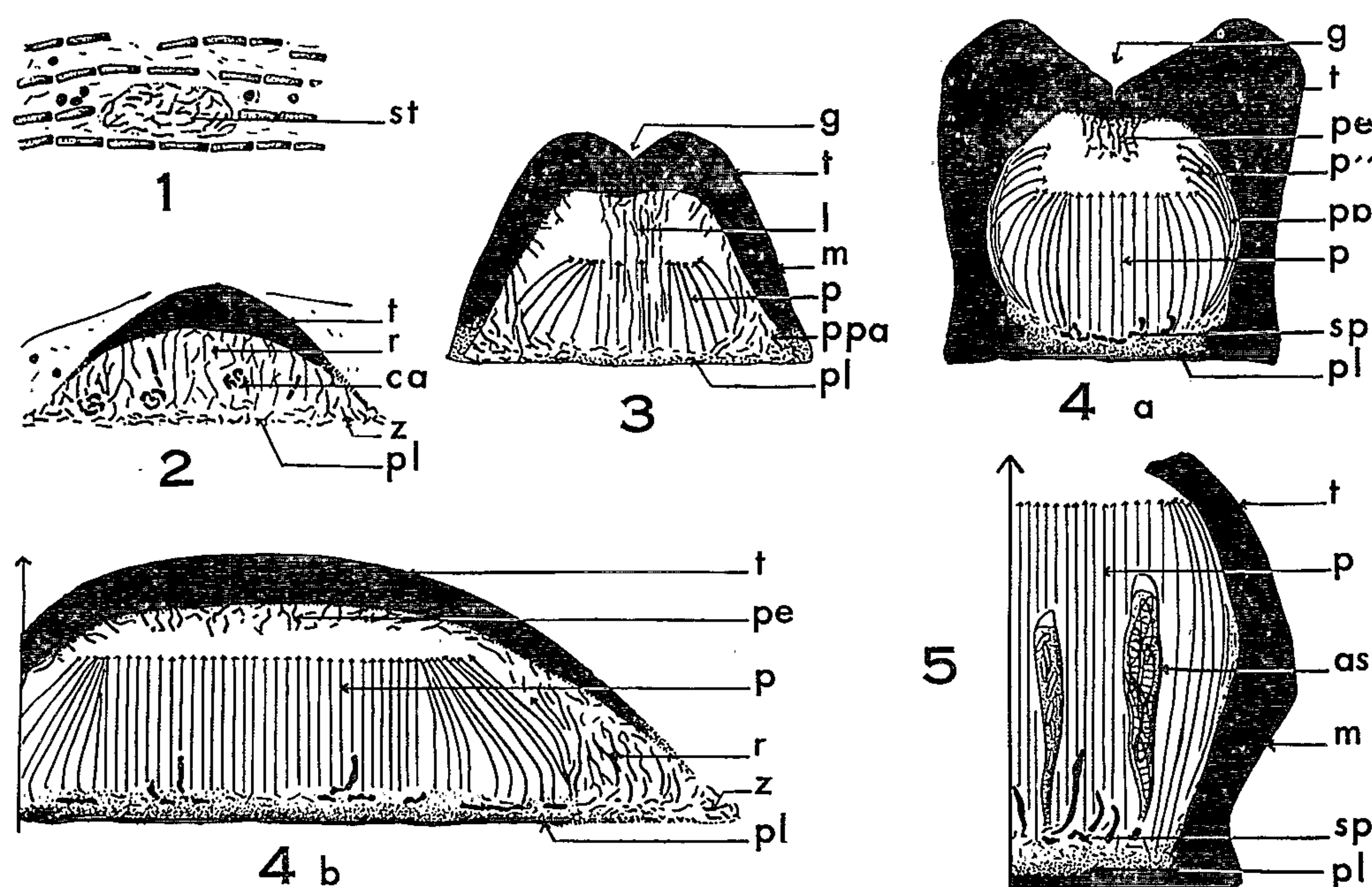


Fig. 1 à 5. — *Graphis scripta* (L.) Ach. et *Graphis elegans* Ach. Stades successifs du développement des lirelles (schémas). En 1, 3, 4 *a* et 5, coupes transversales médianes; en 2 et 4 *b*, coupes longitudinales médianes; *as*, asques; *ca*, complexe ascogonial; *g*, gouttière longitudinale du toit; *l*, lame longitudinale paraphysoïde; *m*, mur parathécial; *p*, en 3 et 4, uniquement paraphyses primaires; en 5 paraphyses; *p''*, paraphyses parathéciales; *pe*, pendentif paraphysoïde; *pl*, plancher; *r*, réseau paraphysoïde; *sp*, filaments sporophytiques ascogènes; *st*, plexus stromatique initial; *t*, toit; *z*, zone de croissance.

Les transformations du réseau paraphysoïde sont les plus importantes, mais elles se produisent différemment dans le plan médian de la lirelle et sur les flancs. Sur les côtés, selon la règle, le réseau paraphysoïde se rompt dans sa partie haute; le segment supérieur s'incorpore au toit; la partie inférieure se transforme en un *réseau paraphysogène* générateur de *paraphyses primaires* (*p*). Dans la zone médiane, au contraire, le réseau ne se rompt pas; les filaments paraphysoïdes se ramassent en une *lame longitudinale* médiane (*l*), étirée entre le toit et le plancher, et dont la base engendre elle aussi des paraphyses primaires.

A ce stade, le *complexe ascogonial* n'est plus distinct au centre de la lirelle.

Stade 4 (*fig.* 4 *a* et 4 *b*). — Le *plancher* (*pl*) de l'ascocarpe brunit; les filaments paraphysoïdes de la lame longitudinale se rompent à leur tour. Leurs sommets restent suspendus à la face interne du toit, sous la gouttière longitudinale, et ils s'allongent quelque peu. Ils forment ainsi un *pendentif* (*pe*) accroché au toit. Leurs bases se mêlent aux paraphyses primaires.

Latéralement, le proparathécium engendre un *parathécium* (*pa*) très réduit qui émet, vers l'intérieur de la lirelle, quelques *paraphyses parathéciales* (*p″*). Il n'y a pas d'amphithécium.

Enfin, les *filaments sporophytiques* (*sp*) se développent entre les bases des paraphyses.

Sur les *coupes longitudinales* (*fig.* 4 *b*), on n'observe cette disposition que dans la région centrale de la lirelle. En allant vers les extrémités, l'organisation est successivement celle des stades 3, puis 2, puis 1. C'est que la partie centrale est la plus âgée et que les extrémités, non recouvertes par le toit (*t*), sont des parties jeunes, ayant le caractère de *zones de croissance* (*z*).

Ces zones fonctionnent sans que s'y forment désormais de nouveaux pelotons ascogoniaux, et c'est grâce à leur activité que la lirelle prend la forme allongée qui la caractérise.

Stade 5 (*fig.* 5). — L'ascocarpe atteint alors le stade adulte. Son *toit* (*t*) s'ouvre par une fente qui, au fond de la gouttière longitudinale, le subdivise en deux lèvres. Celles-ci se soulèvent et s'écartent, ce qui met à nu l'hyménium.

Quelle que soit leur origine, toutes les *paraphyses* (*p*) sont également longues et grêles. Entre elles se développent les *asques* (*as*), qui sont engendrés par les filaments sporophytiques, et qui contiennent chacun huit spores phragmiées. Le parathécium n'est plus distinct : il se confond avec le *mur parathécial* (*m*). Il n'y a pas, non plus, de limite nette entre le *plancher* (*pl*) et le sous-hyménium.

Aux deux bouts, l'allongement se poursuit quelque temps. Quand il s'arrête, le mur parathécial entoure les extrémités de la lirelle, ce qui en complète l'excipulum.

Ces observations confirment les résultats des travaux de G. Wolff (1905) ([3]) et de H. Zogg (1944) ([4]) mais en les précisant et les complétant sur les points suivants : 1° le développement des ascocarpes des *Graphis*, malgré leur aspect de lirelles, est conforme à celui des Lécanorales (M.-A. Letrouit-Galinou, 1962 ([1])]; 2° il diffère cependant de celui-ci par l'importance et la persistance de l'enveloppe stromatique, qui même à l'état adulte double extérieurement le parathécium (qui est très réduit), et le remplace pour constituer l'excipulum; 3° il est également caractérisé par la transformation de la partie médiane du réseau

paraphysoïde en une lame longitudinale médiane, qui ensuite se rompt, en laissant sous le toit un pendentif accroché à celui-ci; 4° enfin, l'allongement qui transforme les ascocarpes en lirelles est dû à ce que la zone de croissance en diamètre cesse très tôt de fonctionner, sauf en deux points diamétralement opposés, où se forment ainsi deux zones de croissance en longueur.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) M.-A. LETROUIT-GALINOU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3456.

(2) M.-A. LETROUIT-GALINOU et D. AMBROISE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1576.

(3) G. WOLFF, *Flora*, 95, 1905, p. 31-57.

(4) H. ZOGG, *Ber. Schweiz. Bot. Gesell.*, 54, 1944, p. 591-603.

(Laboratoire de Biologie végétale de la Sorbonne, 1, rue Victor Cousin, Paris 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de la structure des plastes pendant la maturation de l'arille de l'If* (Taxus baccata *L.*). Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Pendant la maturation de l'arille de l'If, le système granaire des chloroplastes se désorganise, tandis que des globules carotiniens sont produits en grand nombre. Une partie de ces globules est élaborée directement dans la substance fondamentale du plaste; d'autres globules sont peut-être formés à partir des caroténoïdes démasqués lors de la destruction des lamelles granaires.

Tout comme le péricarpe charnu du fruit de nombreuses Angiospermes, l'arille de l'If, verte quand elle est jeune, devient rouge vif à maturité. Ce changement de couleur traduit une évolution des plastes, qui contiennent d'abord des chlorophylles et se transforment ensuite en chromoplastes uniquement chargés de pigments caroténoïdes.

Les modifications structurales aboutissant à la formation de ces chromoplastes, organites cellulaires peu fréquents chez les Gymnospermes, ont été étudiées avec du matériel fixé par le tétroxyde d'osmium tamponné à pH 7,4 et inclus dans l'araldite.

Dans la jeune arille verte, encore mince, mais bien dégagée des bractées sous-jacentes à l'ovule, les plastes sont des organites allongés, fusiformes, dont la substance fondamentale, riche en fins granules osmiophiles, est limitée par une double membrane. Au sein de la substance fondamentale, les constituants suivants sont observés (*pl.* I, *fig.* A) :

1° Des granums typiques (*gr.*) constitués par des empilements de disques en nombre variable (on en a compté de 2 à 15 par granum).

2° Des lamelles doubles intergranaires (*l*) dont certaines se prolongent à l'intérieur des granums et s'y confondent avec les autres membranes.

3° De nombreux globules osmiophiles (*gl.*) dont la texture est finement granuleuse. Ces globules sont la forme figurée de pigments caroténoïdes associés à d'autres substances. Certains, les plus volumineux, sont disposés entre les systèmes lamellaires. D'autres, les plus petits, sont généralement appliqués contre les bords des disques granaires.

4° Un, ou parfois deux grains d'amidon, très développés, qui peuvent occuper une part importante du corps plastidal (*a*).

En somme, dans la jeune arille verte, on observe d'incontestables chloroplastes, mais ceux-ci portent déjà une charge élevée de pigments caroténoïdes, ce qui les distingue nettement des chloroplastes ordinaires.

Cette organisation se maintient dans les arilles plus âgées, épaissies, mais encore vertes (*pl.* I, *fig.* B). Toutefois, dans certains plastes, les globules de caroténoïdes paraissent cavulés, comme s'ils avaient perdu une partie de leur substance (*pl.* I, *fig.* B, flèche). Il est très possible que

cet aspect ne soit qu'un artefact; il faut néanmoins indiquer que ce fait a surtout été observé à ce stade du développement de l'arille, jamais dans les stades précédents et très rarement dans les suivants.

Dans les arilles gonflées qui amorcent leur changement de teinte (arilles vert rouge), le système lamellaire, en particulier celui des granums, est l'objet d'une involution qui se poursuivra pendant toute la durée de la maturation de l'arille.

A l'intérieur d'une même cellule, les aspects représentant cette dégénérescence de l'organisation lamellaire, varient suivant les plastes considérés. Dans certains d'entre eux, on identifie encore des granums unis par des lamelles intergranaires, mais le nombre de disques constituant chaque granum a diminué (*gr.*, *pl.* II, *fig.* A et B). Dans les sections d'autres plastes, des lamelles doubles sont encore abondantes, tandis que les granums deviennent rares (*pl.* III, *fig.* A). Enfin, les granums et les lamelles intergranaires peuvent être remplacés, en totalité ou en partie, par de larges vésicules qui semblent provenir du gonflement des disques granaires ou des lamelles intergranaires (*ve*, *pl.* III, *fig.* B). Quel que soit l'aspect des systèmes lamellaires observés à ce stade, il apparaît, dans la substance fondamentale du plaste, des formations denses dont le contour et l'aspect général sont assez confus. Il s'agit de masses osmiophiles, inorganisées, dans lesquelles on distingue toutefois des restes de formations membranaires (*m. o.*, *pl.* III, *fig.* B et C). Cette dernière observation suggère que ces amas denses peuvent être des éléments résiduels issus de la désorganisation en cours des lamelles granaires et intergranaires.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I. — Arilles vertes.

A. Chloroplaste d'une jeune arille verte, encore mince. Observer des globules de caroténoïdes de grande dimension (*gl.*) entre les granums et d'autres, plus petits, sur les bords des disques granaires. (G × 40 500.)

B. Chloroplaste d'une arille verte, plus âgée et épaissie. Observer l'aspect cavulé de certains globules carotiniens (flèche). (G × 40 500.)

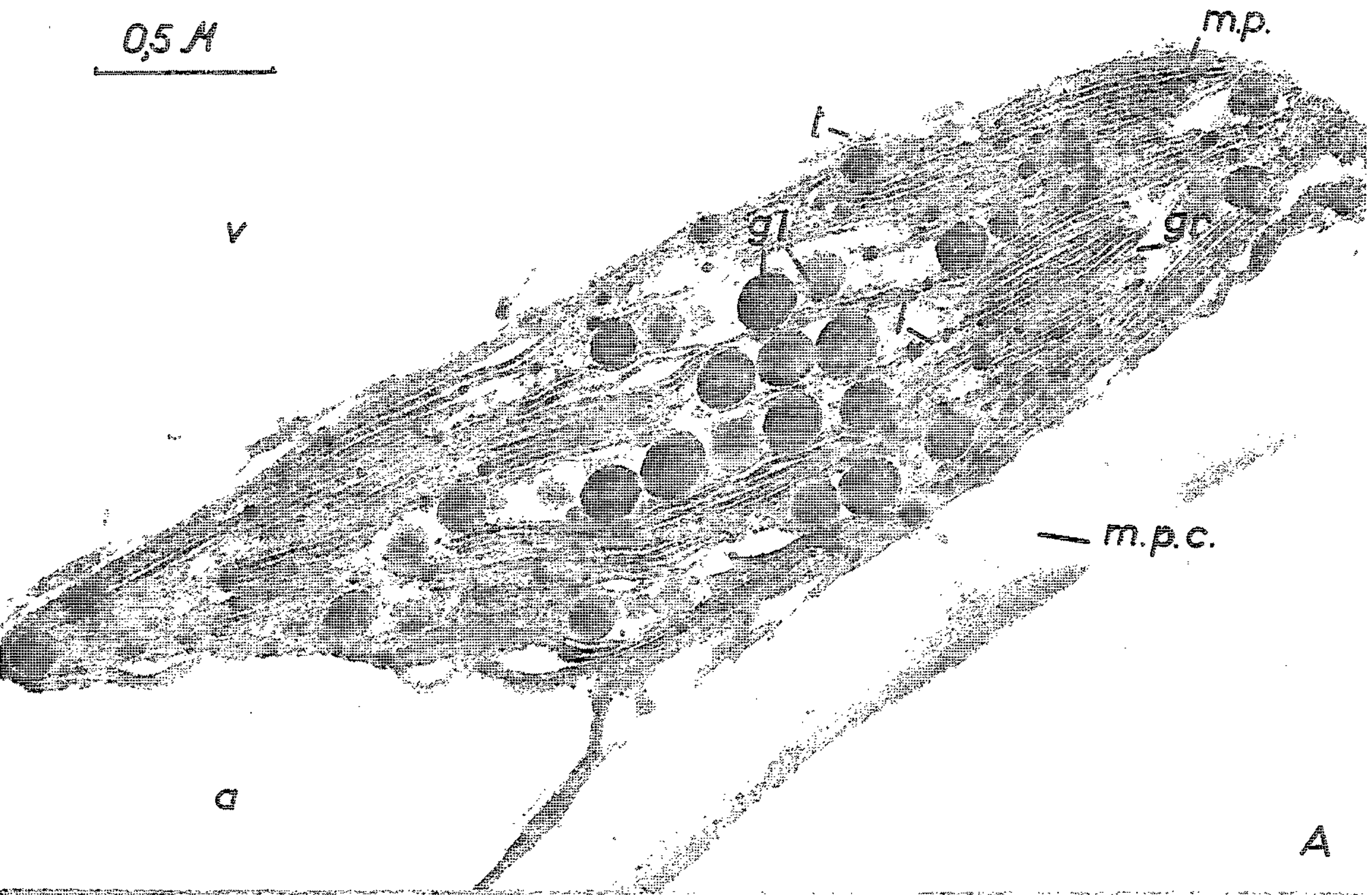
a, amidon; *gl*, globule de caroténoïdes; *gr*, granum; *l*, lamelle double intergranaire; *m. p.*, membrane du plaste; *m. p. c.*, membrane pecto-cellulosique; *t*, tonoplaste; *v*, vacuole.

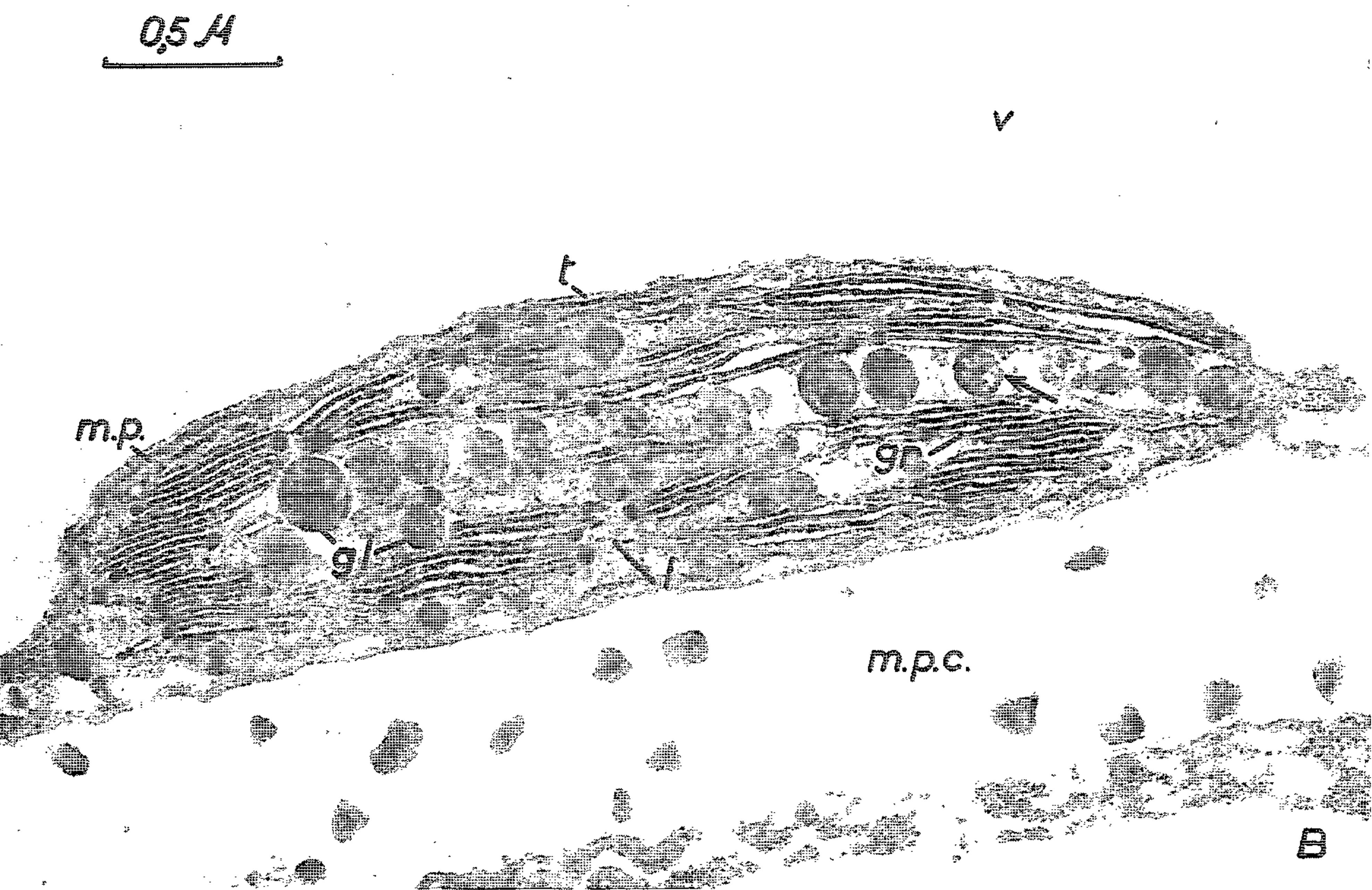
Planche II. — Arilles en voie de maturation.

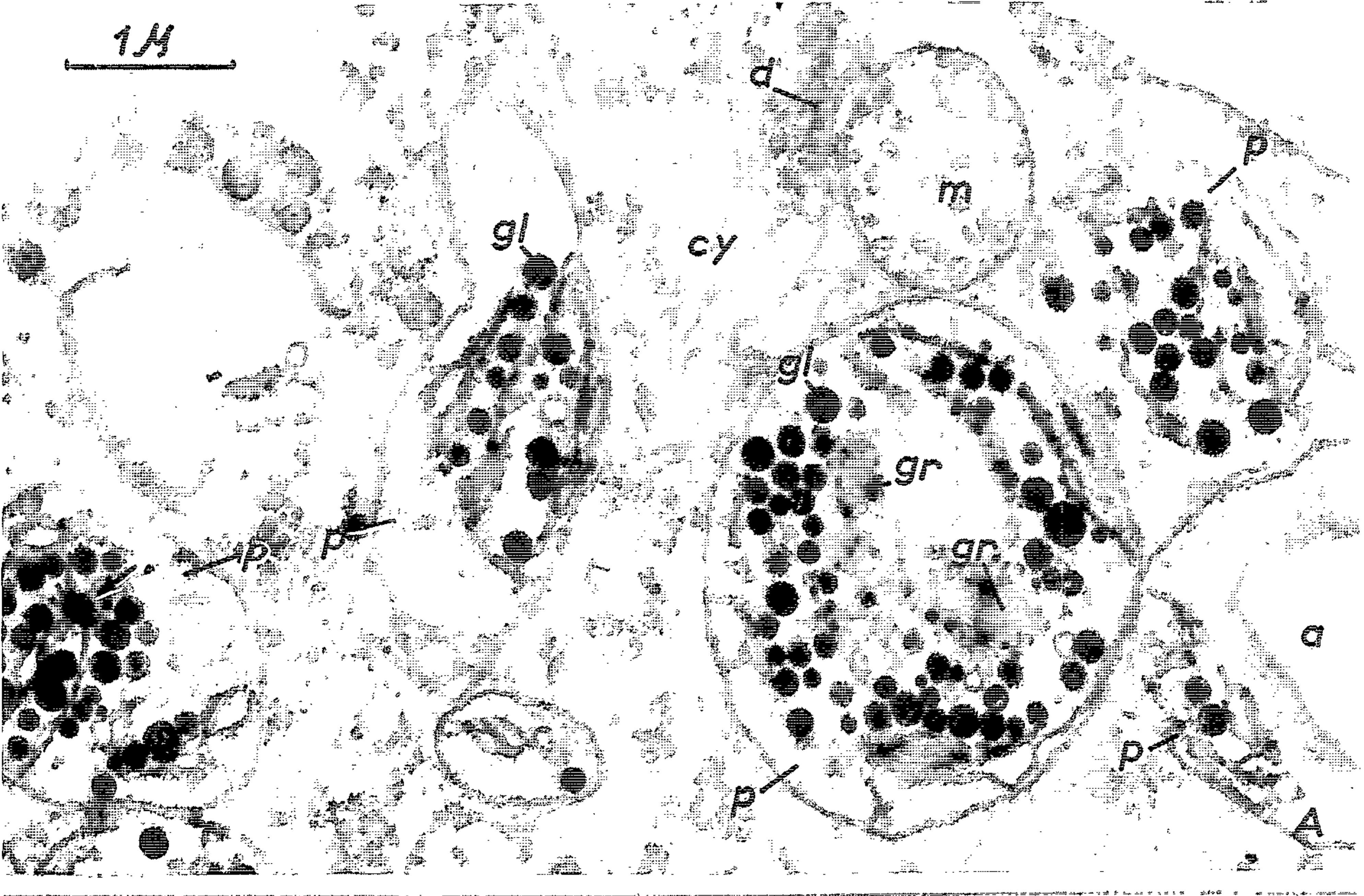
A. Aire cytoplasmique présentant quelques sections de plastes. Des coupes tangentielles de granums (*gr.*) sont visibles, ainsi qu'une masse osmiophile (flèche) représentant le résidu laissé par la désorganisation des systèmes granaires. (G × 19 000.)

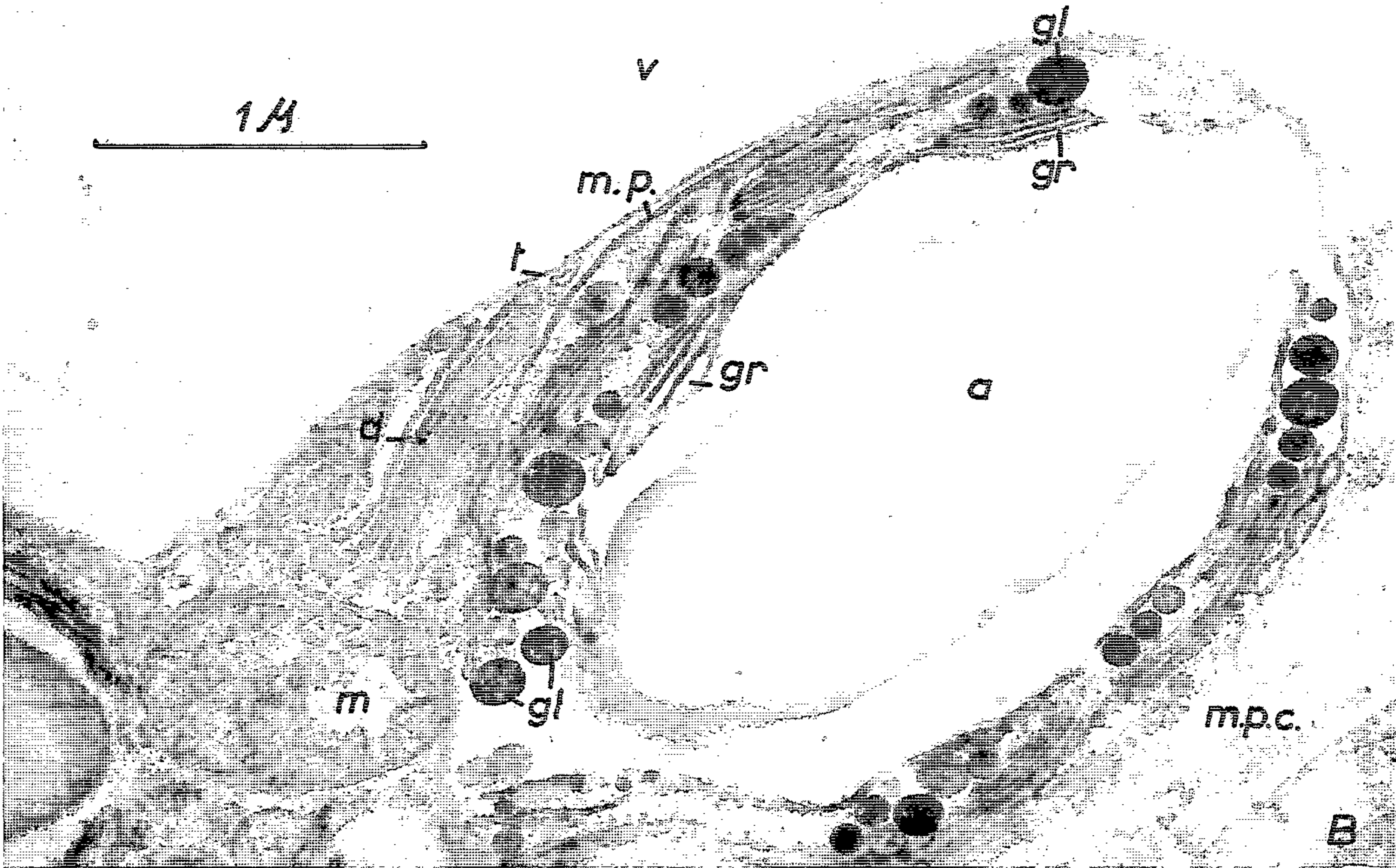
B. Section de plaste contenant des granums formés par l'empilement d'un nombre réduit de disques. (G × 33 750.)

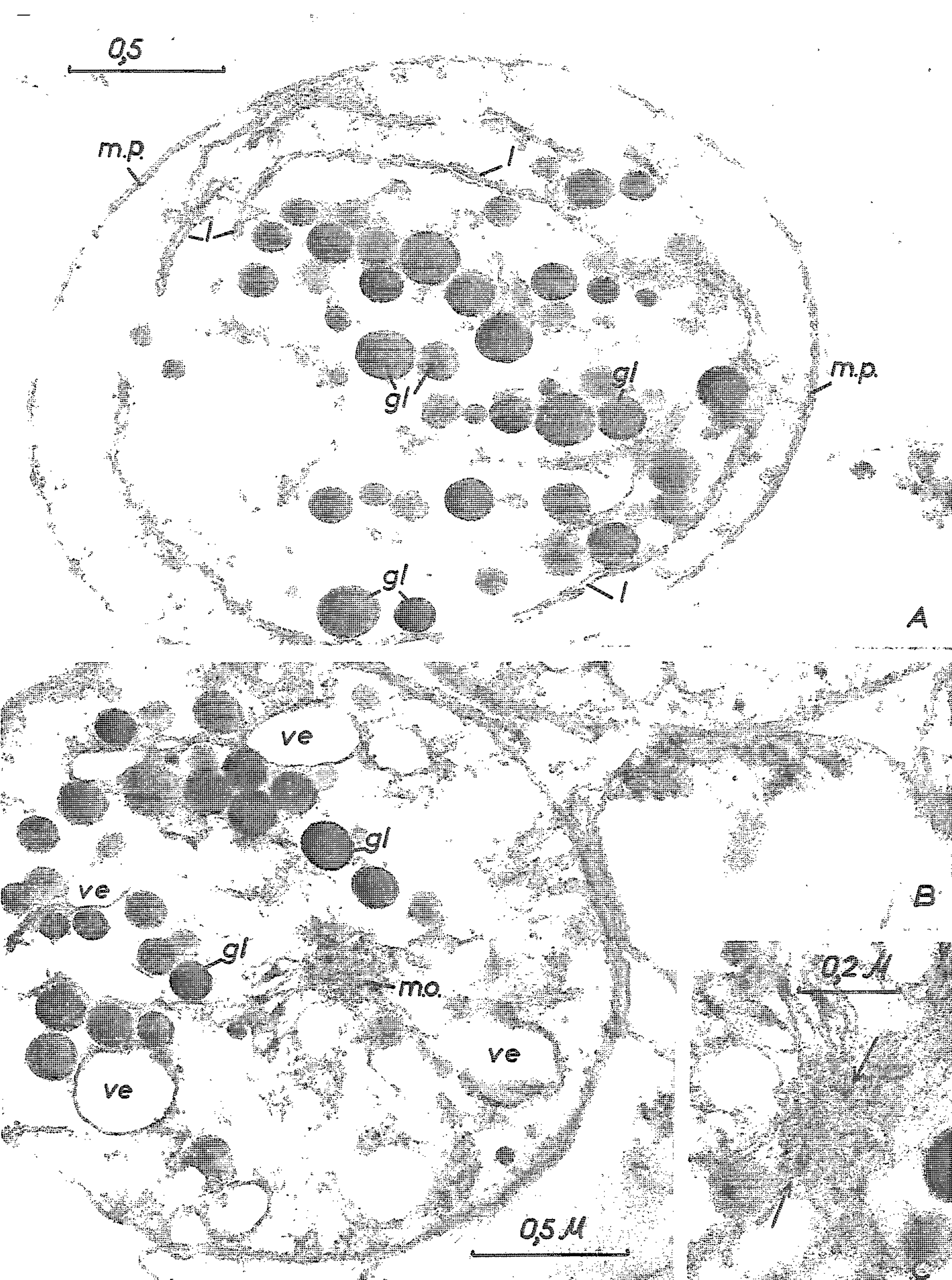
a, amidon; *cy*, cytoplasme; *d*, dictyosome; *gl*, globule de caroténoïdes; *gr*, granum; *m*, mitochondrie; *m. p.*, membrane du plaste; *m. p. c.*, membrane pecto-cellulosique; *p.* plaste; *t*, tonoplaste; *v*, vacuole.

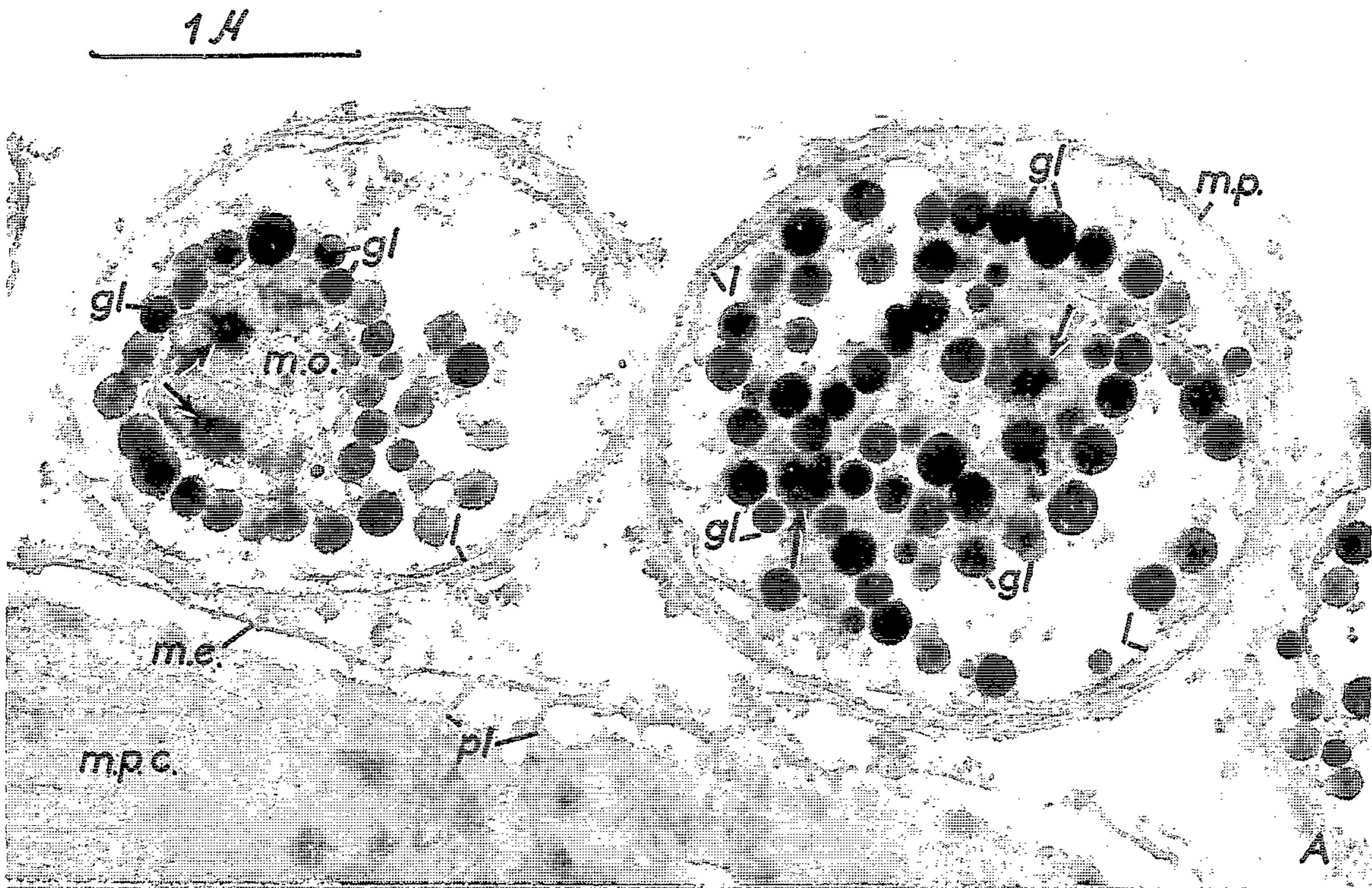

0,5 μ
m.p.
t
v
gl
gr
l
m.p.c.
a
A


0,5 μ
v
t
m.p.
gr
gl
l
m.p.c.
B


1 µ
d
m
p
gl
cy
gl
gr
gr.
p
p
a
p
p
A


v
gl
1 µ
gr
m.p.
t
gr
a
d
m
gl
m.p.c.
B


0,5
m.p.
l
gl
m.p.
A
ve
gl
mo.
ve
B
0,2 μ
0,5 μ
C


1 µ
gl
m.p.
gl
l
m.o.
gl
l
l
gl
gl
m.e.
pl
m.p.c.
A

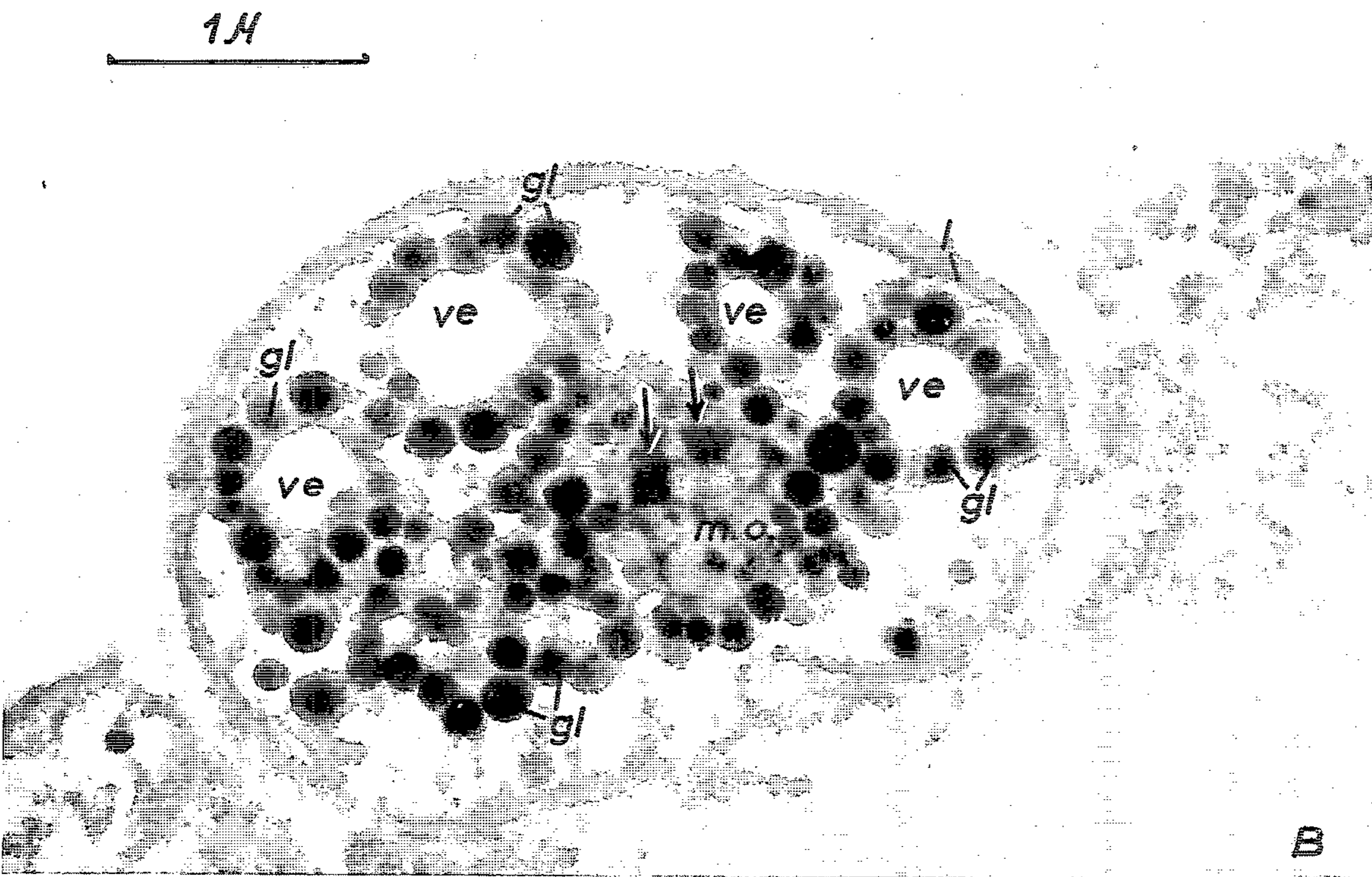

1 µ
gl
l
ve
ve
ve
gl
ve
gl
m.o.
gl
B

Planche III. — Arilles en voie de maturation.

A. Section d'un plaste présentant, en plus des globules carotiniens (*gl.*), de nombreuses lamelles doubles (*l*). (G × 50 000.)

B. Section d'un plaste abondamment pourvu de vésicules (*ve*). De plus, on observe une masse osmiophile (*m. o.*) contenant des débris de formations membranaires. (G × 50 000.)

C. Masse osmiophile du plaste de la figure B, observée à un grossissement élevé. Observer les débris membranaires (flèches). (G × 80 000.)

gl, globule de caroténoïdes; *l*, lamelle double; *m. o.*, masse osmiophile; *m. p.*, membrane du plaste; *ve*, vésicule.

Planche IV. — Arilles mûres.

A. Sections de deux chromoplastes montrant de nombreux globules de caroténoïdes (*gl.*), de rares lamelles doubles situées à la périphérie du plaste (*l*) et des amas osmiophiles (*m. o.*). Dans ces amas des plages denses représentent peut-être des globules carotiniens formés aux dépens des pigments démasqués par la désorganisation des granums (flèches). (G × 30 000.)

B. Section d'un chromoplaste où certains globules de caroténoïdes (*gl*) entourent des vésicules (*ve*). Une masse dense, amorphe, est visible au centre du plaste (*m. o.*). Dans cette masse des globules en formation sont désignés par des flèches. (G × 30 000.)

gl, globule de caroténoïdes; *l*, lamelle double; *m. e.*, membrane ectoplasmique; *m. o.*, masse osmiophile; *m. p.*, membrane du plaste; *m. p. c.*, membrane pecto-cellulosique; ***pl***, plasmodesme; *ve*, vésicule.

L'appareil lamellaire se réduit encore dans les plastes d'arilles plus avancées dans la voie de la maturation. Des granums typiques sont rarement observés, mais, par contre, la densité en globules carotiniens s'accroît et les amas denses inorganisés sont toujours présents. Des grains d'amidon, de petite taille, peuvent encore être décelés, dans certains plastes seulement.

L'arille mûre, de la graine prête à tomber de l'arbre, contient des chromoplastes typiques, sphériques, riches en globules de caroténoïdes, mais ayant perdu, outre leur amidon, toute organisation traduisant la présence de pigments chlorophylliens (*pl.* IV, *fig.* A et B). Dans une substance fondamentale très claire, on n'observe plus, à côté des globules de caroténoïdes, que de rares lamelles doubles, généralement situées à la périphérie du corps plastidal (*l*, *pl.* IV, *fig.* A et B); les granums ont totalement disparu. Les masses osmiophiles, qu'on avait vu apparaître au début de la désorganisation de l'appareil granaire, demeurent présentes et semblent même plus développées que précédemment (*m. o.*, *pl.* IV, *fig.* A et B). Fréquemment, on observe, au sein de ces amas, des zones très opaques, de contour bien défini, qui évoquent par leur densité, par leurs dimensions et leur forme générale, les globules carotiniens qui, normalement, sont dispersés dans la substance fondamentale (flèches, *pl.* IV, *fig.* A et B). Peut-être s'agit-il de globules en voie de formation.

L'organisation, qui vient d'être présentée en dernier lieu, est celle de chromoplastes parfaitement caractérisés. Elle est le terme ultime de l'évolution des plastes avant la destruction de l'arille.

Conclusions. — 1° Pendant la maturation de l'arille de l'If, les chloroplastes se transforment en chromoplastes à la suite d'une désorganisation du système granaire, associée à un accroissement du nombre des globules de caroténoïdes.

Cette évolution est semblable à celle observée par Frey-Wyssling et Kreutzer dans des pétales du *Ranunculus repens* (1) et par Lance-Nougarède dans certaines cellules des ligules du *Chrysanthemum segetum* (3) et celles des pétales du *Spartium junceum* (4).

2° Cependant, les chloroplastes de l'arille immature sont déjà fortement engagés dans une production importante de pigments non chlorophylliens. Ceci est indiqué par l'abondance des globules carotiniens observés dans la substance fondamentale de ces chloroplastes.

3° Les produits de la désorganisation de l'appareil granaire s'agglomèrent et donnent naissance à des formations osmiophiles inorganisées. Des régions plus opaques, dans ces amas denses, sont peut-être des globules carotiniens en formation. S'il en est bien ainsi, il faut alors ajouter à la production immédiate, extra-membranaire, de globules de caroténoïdes, une formation secondaire à partir des caroténoïdes normalement incorporés aux lamelles granaires et qui se trouvent démasqués lorsque celles-ci perdent leurs chlorophylles et se désagrègent.

4° Les études de chromoplastes, faites jusqu'à ce jour, ont montré qu'il existe un rapport entre la nature des pigments caroténoïdes et la forme du support infrastructural qui les contient. Les carotènes sont liés à des structures fibrillaires [(2), (5)], les xanthophylles à des formations globulaires [(1), (3), (4)]. Dans le cas de l'If, le pigment rouge de l'arille est la rhodoxanthine, qui est une dicétone dérivée d'un carotène. Ce pigment, bien que chimiquement différent des xanthophylles, est supporté, comme celles-ci, par des éléments globulaires.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) A. Frey-Wyssling et E. Kreutzer, *Planta*, 51, 1958, p. 104-114.
(2) A. Frey-Wyssling et E. Kreutzer, *J. Ultrastruct. Res.*, 1, 1958, p. 397-411.
(3) A. Lance-Nougarède, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 173.
(4) A. Nougarède, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1495.
(5) K. Steffen et F. Walter, *Planta*, 50, 1958, p. 640-670.

(*Laboratoire de Botanique, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur l'évolution nucléaire dans les organes de fructification des Urédinées.* Note (*) de Mme **Panca Heim**, présentée par M. Roger Heim.

Les spermogonies et les écidies sont constituées de filaments binucléés comme le mycélium porteur d'urédo- et de téleutospores.

Les téleutospores se conservent sous forme binucléée. La fusion nucléaire a lieu au moment de la germination. Des divisions vont aboutir à la formation de petits noyaux ou gamètes qui s'associeront par deux pour constituer la première cellule à deux noyaux.

Il a été établi depuis très longtemps que, chez les Urédinées complètes c'est-à-dire chez les Rouilles qui produisent les quatre organes de fructification sur le même hôte ou sur des plantes différentes, le cycle vital comporte deux phases : l'*haplophase*, dans laquelle le Champignon, constitué d'articles uninucléés, donne des spermogonies ou pycnides et des écidies, et la *diplophase*, dont le mycélium, formé de cellules binucléées, produit des sores à urédo- et téleutospores, également à deux noyaux.

Les spermogonies sont des conceptacles à l'intérieur desquels les hyphes uninucléées bourgeonnent, aux extrémités, en petites cellules arrondies ou ovales, les spermaties ou pycnospores uninucléées. On ne connaît pas le rôle de ces éléments. On a longtemps pensé qu'ils représenteraient des éléments mâles, jouant un rôle dans la fécondation, mais on n'a jamais expliqué par quel moyen. Ces éléments ne germent pas, ou avec très grande difficulté, en un petit tube qui se flétrit aussitôt.

Les sores à écidies possèdent dans leur jeune âge des cellules uninucléées qui deviennent, par la suite, binucléées et forment des chaînes d'écidiospores qui germent en un mycélium à articles binucléés. La diplophase qui s'amorce dans les cellules-mères des écidiospores se continue dans les sores à urédo- et à téleutospores. Dans ces dernières, les noyaux fusionnent en un noyau diploïde, la cellule s'entoure d'une membrane résistante et, sous cette forme, le Champignon peut se maintenir un temps plus ou moins long.

La téleutospore peut germer parfois dans la même saison, aussitôt après sa formation. Le produit de cette germination est une baside ou promycélium représentée par un tube à l'intérieur duquel le gros noyau diploïde s'étire à travers un petit pore de la membrane, se divise deux fois par méiose pour donner quatre noyaux-fils qui deviennent les noyaux de quatre basidiospores ou sporidies. Ces dernières germent en un mycélium constitué de cellules uninucléées.

Ce schéma d'évolution du Champignon admis par tous les auteurs, et figurant dans tous les Traités classiques, n'a plus suscité de travaux au point de vue cytologique. Les chercheurs n'ont tenté depuis que de

savoir par quel moyen s'effectue le passage de la condition uninucléée à celle binucléée, à quel endroit et à quel moment du cycle évolutif. Ils sont presque tous d'accord pour placer ce phénomène à la base du sore écidien. Cette diploïdisation s'effectuerait, soit par la fusion de deux cellules voisines appartenant au même filament ou à un filament contigu par résorption de la paroi commune, soit par un processus de migration nucléaire : le noyau d'une cellule passe en s'étirant à travers un petit orifice de la membrane dans la cellule voisine.

De très nombreuses contradictions, des descriptions et des interprétations peu convaincante, compliquées souvent par la multiplicité des formes et la variété des organes de fructification, dont la présence n'est pas constante, et surtout le manque de détails sur l'évolution nucléaire et les mitoses, principalement dans les téleutospores, nous ont incitée à reprendre l'étude de ces Champignons.

Disons de suite que les observations faites sur un grand nombre d'espèces, appartenant à presque toutes les familles d'Urédinées, nous ont réservé de grandes surprises qui nous font douter de la place respective attribuée aux deux phases.

La méthode de Feulgen, après fixation au mélange de Helly, nous a donné d'excellents résultats. Le matériel a été récolté dans la nature. Nous avons suivi la vie normale du Champignon. Nous n'avons pas procédé à la germination des téleutospores et nous n'avons pas non plus pratiqué des inoculations pour obtenir des infections parasitaires.

Voici brièvement rapporté l'essentiel de nos observations :

1° Contrairement à ce qu'il a été dit jusqu'ici, les hyphes des spermogonies ne sont pas uninucléées et ne donnent pas, par bourgeonnement, des spermaties arrondies. Ce sont des filaments constitués d'articles à deux noyaux, articles plus espacés vers la base et plus serrés vers les extrémités. Les deux noyaux, très chromatiques, sont disposés l'un contre l'autre, se confondant presque. Ces filaments sortent par l'orifice de l'organe, rarement isolés, en général groupés en faisceaux, englobés dans une substance mielleuse que nous pensons leur servir à la fois de nourriture et de protection jusqu'au moment où les filaments, qui rampent à la surface de la feuille, pénètrent dans une région saine, s'infiltrent entre les cellules, se ramifient, s'élargissent, et nous avons des raisons de croire qu'ils donneront d'autres pycnides et même des écidies. On sait, d'ailleurs, que la formation de ces dernières est précédée de celle des spermogonies.

2° L'écidie, dès le stade le plus jeune, dès le primordium, jusqu'à la formation des écidiospores, dans les cellules les plus profondes du stroma basal, dans les cellules de l'enveloppe protectrice, est constitué d'articles à deux noyaux. Ces derniers à contour parfois irrégulier, lobés, allongés ou piriformes, ont peut-être donné lieu à des confusions. Il n'y a ni migrations nucléaires, ni fusions cellulaires. Cette fructification provient d'un

mycélium préexistant, formé d'éléments binucléés au même titre que les urédo- et les téleutospores. Il suffit d'une seule cellule binucléée pour que tout un appareil s'édifie. Cette cellule initiale, on la trouve lors de la germination de la téleutospore.

3° Les téleutospores qui n'ont pas atteint la maturité nécessaire pour pouvoir germer sont aptes à se conserver plusieurs mois, mais non sous leur forme uninucléée, résultat d'une fusion nucléaire — comme on l'a pensé jusqu'ici — mais sous la forme binucléée. Les deux noyaux situés côte à côte, l'un sur l'autre, leur superposition donnant l'illusion d'un seul noyau, perdent peu à peu leur chromaticité et peuvent difficilement être reconnus.

La fusion nucléaire n'a lieu qu'au moment de la germination et nous avons pu suivre ce phénomène dans les espèces où les téleutospores germent sur place peu de temps après leur formation.

C'est la fusion nucléaire qui va déclencher la germination. La paroi de la spore se déchire ou dégénère par gélification, libérant le contenu, cytoplasme et noyau, dont la taille est deux fois plus élevée que celle des noyaux sexuels.

Plusieurs divisions nucléaires ont lieu, de petits noyaux entourés d'une faible couche de cytoplasme, des gamètes, s'associent par deux, s'entourent d'une fine membrane et donnent ainsi la première cellule binucléée, qui s'allonge en un filament d'abord grêle. Une grande activité nucléaire a lieu à ce stade où des gamètes, de jeunes cellules à deux noyaux, des filaments à ramifications à peine ébauchés, évoluent dans un amas de débris de membranes, et parmi des cavités de loges vidées de leur contenu. On obtient alors des images très diverses, extrêmement intéressantes, qu'aucun auteur jusqu'ici n'a ni décrites ni figurées.

Les filaments vont pénétrer et occuper des régions saines, se ramifier, se cloisonner, les noyaux se diviseront donnant un mycélium qui fournira, à la fin de la végétation, d'autres appareils.

Les deux noyaux qui vont fusionner par la suite sont les descendants de deux gamètes qui se sont associés dès le début. Ces noyaux d'origine différente, dont des divisions répétées n'ont fait qu'éloigner la parenté, seront capables, à leur tour, de donner une nouvelle vie au Champignon.

L'évolution nucléaire, vue sous cet aspect, réduit la phase uninucléée à deux stades de courte durée, le noyau de fécondation et le noyau-gamète. La phase binucléée est prédominante et représente la forme sous laquelle vit le Champignon.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(*Laboratoire de Biologie végétale de la Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris 5e.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les modifications de la structure histologique de fragments d'hypocotyles de Courge* (Cucurbita maxima *var. rouge vif d'Étampes) cultivés* in vitro. Note (*) de Mlle **Colette Paupardin**, présentée par M. Roger Gautheret.

Van Tieghem ([9]), Rutdledge ([7]), Whiting ([10]), Hayward ([5]) ont décrit la structure histologique de l'hypocotyle de Courge; rappelons-en les lignes essentielles. Sur une coupe on trouve de l'extérieur vers l'intérieur : un épiderme, un parenchyme renfermant des faisceaux cribro-vasculaires [10 à 12] et enfin une lacune. Chaque faisceau cribro-vasculaire comprend un massif de phloème externe, une zone génératrice très réduite, un massif vasculaire et un massif de phloème interne (*fig.* 1). Nous avons recherché ce que

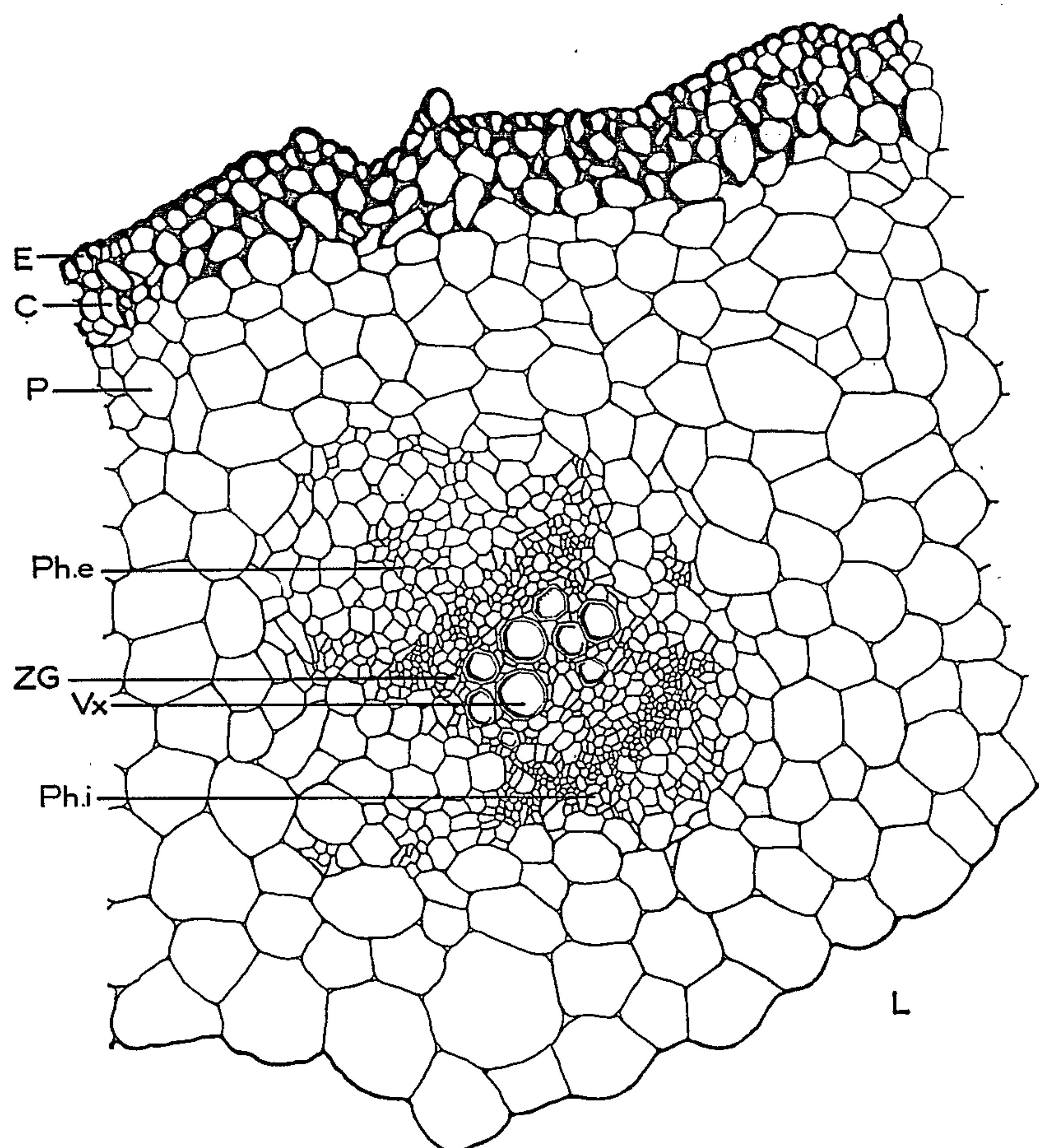


Fig. 1. — Coupe transversale pratiquée dans un hypocotyle de Courge avant mise en culture. — E, épiderme; C, collenchyme; P, parenchyme; Ph. e, phloème externe; ZG, zone génératrice; Vx, vaisseaux; Ph. i, phloème interne; L, lacune.

devenait cette structure dans des hypocotyles cultivés *in vitro*. Sur des plantules aseptiques ayant atteint le stade de la première feuille, nous avons prélevé des segments d'hypocotyles de 2 cm environ que nous

avons ensemencés sur des milieux contenant de l'acide indolylacétique (10^{-6} et 10^{-7}), de la kinétine (10^{-5}), de l'acide 2.4-dichlorophénoxy-acétique (2.4-D) aux doses de 10^{-6} ou 10^{-7}; ces substances ont été

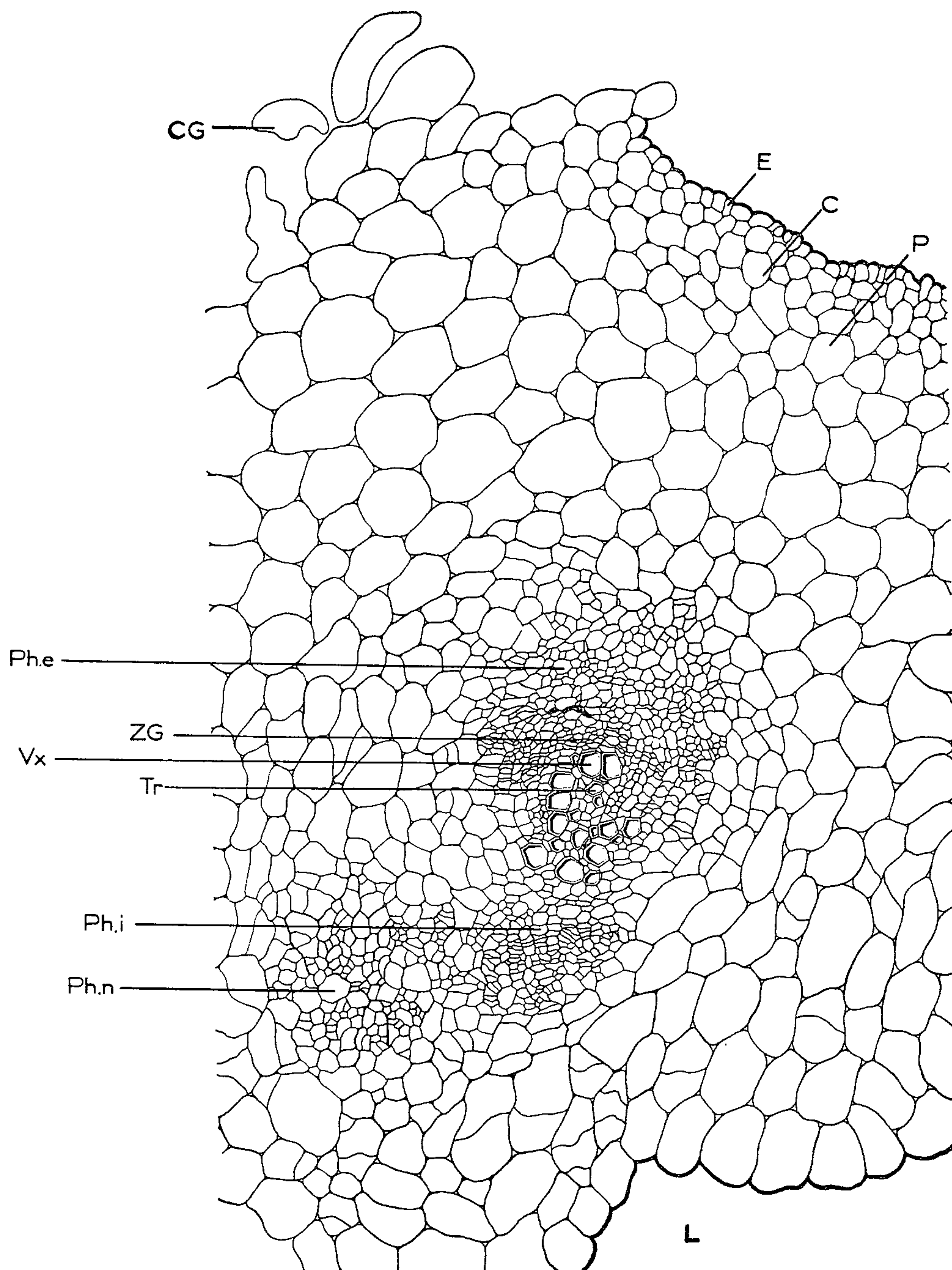


Fig. 2. — Coupe transversale pratiquée dans un hypocotyle de Courge cultivé pendant deux mois en présence d'acide indolylacétique (10^{-6}) et de kinétine (10^{-5}). — E, épiderme; C, collenchyme; P, parenchyme; CG, cellules géantes; Phe, phloème externe; ZG, zone génératrice; Vx, vaisseaux; Tr, trachéides; Ph. i, phloème interne; Ph. n, phloème néoformé; L, lacune.

employées seules ou en mélanges. Les cultures ont été maintenues à 26°C et à la lumière continue (500 lx). L'examen de coupes a montré des modifications de structure. Le parenchyme périvasculaire subit une lignification aboutissant à la formation de trachéides. Après huit jours une importante zone génératrice s'est organisée entre le xylème et le phloème externe d'une part, le xylème et le phloème interne d'autre part, puis des recloisonnements se sont produits dans le phloème et dans le parenchyme. Le phloème constitué de tubes criblés et de petites cellules annexes s'est transformé en un tissu dont les cellules avaient une taille presque uniforme. Après un mois certaines cellules du parenchyme ont subi un allongement se transformant en cellules géantes surtout en présence de fortes doses d'acide indolylacétique ou de 2.4-D (10^{-6}) (*fig.* 2). Enfin sous l'action d'acide indolylacétique ou de 2.4-D des îlots cribro-vasculaires se sont différenciés.

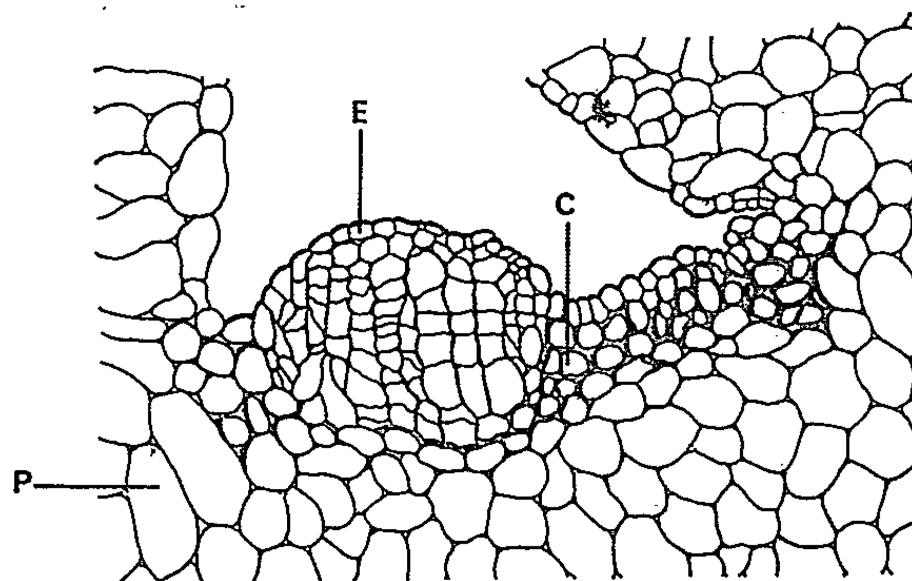


Fig. 3. — Ilot cambial formé à partir des cellules du collenchyme. E, épiderme; C, collenchyme; P, parenchyme.

Plus tard, les cellules du collenchyme et les fibres libériennes se sont modifiées sous l'effet du 2.4-D ou de l'acide indolylacétique associés à la kinétine. La figure 3 montre un îlot cambial formé à partir de cellules collenchymateuses, l'îlot est compris entre l'épiderme qui n'est pas modifié et la dernière assise de collenchyme qui subsiste sous l'îlot. Une coupe longitudinale (*fig.* 4) montre comment une cellule de collenchyme se recloisonne pour donner des éléments plus petits; la cloison néoformée est très mince. On sait que les cellules de collenchyme ont une paroi primaire qui est épaissie avant que l'allongement de la cellule soit terminé, mais qu'elle est riche en pectines et peut subir des variations réversibles de son épaisseur [Kerr et Bailey, ([1]), ([6])]. On voit ici qu'elles sont capables de se diviser et de faire retour à l'état cambial.

Nous avons observé un phénomène analogue mais plus rare dans les fibres libériennes. Ces fibres, très longues, possédent un noyau allongé; leur paroi cellulosique est secondaire et pourvue de ponctuations simples, leurs extrémités se sont pas effilées. La figure 5 montre un exemple de recloisonnement observé dans une fibre libérienne d'un explantat cultivé

en présence d'acide indolylacétique (10^{-6}) et de kinétine (10^{-5}). Les cloisons néoformées sont très minces. Esau [(2), (3), (4)] a montré que les fibres libériennes de la tige de Tabac ont un noyau qui peut se diviser plusieurs fois sans qu'il y ait formation de cloisons. Ici, nous voyons un phénomène de division suivi de formation de cloison.

On peut rapprocher nos observations de celles de Toponi (8) sur les fibres de la bractée d'Artichaut.

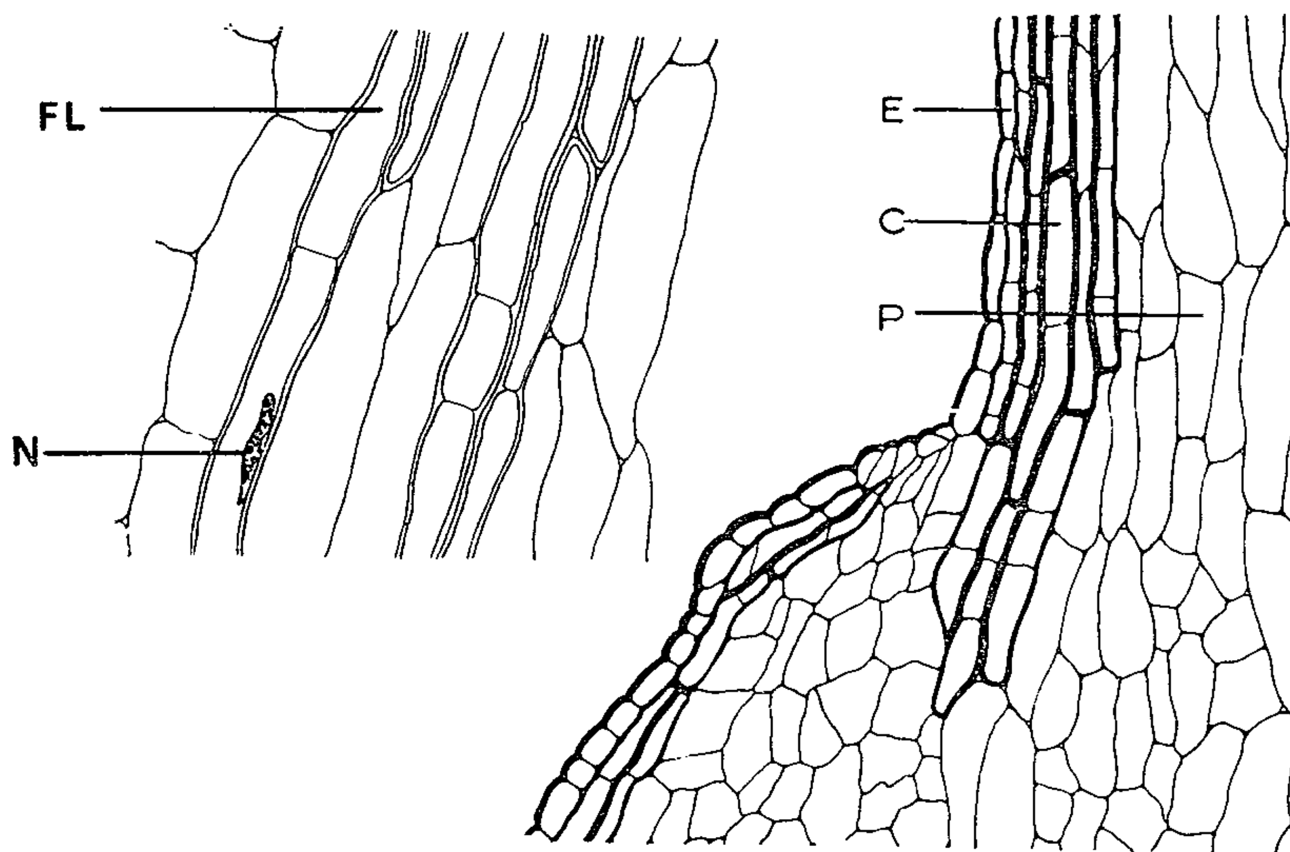


Fig. 5. Fig. 4.

Fig. 4. — Coupe longitudinale montrant le recloisonnement des cellules du collenchyme. E, épiderme; C, collenchyme; P, parenchyme.

Fig. 5. — Fibres libériennes ayant subi un recloisonnement. FL, fibre libérienne; N, noyau.

En résumé, nous avons obtenu le rajeunissement de cellules très différenciées sous l'action de substances excito-formatrices. Dans le cas des fibres libériennes il s'agit d'une dédifférenciation peu accentuée tandis que dans le cas du collenchyme, on aboutit à un véritable cambium.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) I. W. Bailey, *Indus. and Engin. Chem.*, 30, 1938, p. 40-47.
(2) K. Esau, *Hilgardia*, 11, 1938, p. 343-424.
(3) K. Esau, *Hilgradia*, 11, 1938, p. 427-434.
(4) K. Esau, *Plant anatomy*, John Wiley and Sons, New York, Chapman and Hall, London, 1953, 735 pages.
(5) H. E. Hayward, *The structure of economic plants*, New York, The Macmillan Co., 1938, 674 pages.
(6) T. Kerr et I. W. Bailey, *Arnold Arboretum J.*, 15, 1934, p. 327-349.
(7) R. W. Rutdledge, *Ph. D. Thesis*, University of Chicago, 1930.
(8) M. Toponi, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1482.
(9) Ph. Van Tieghem, *Ann. sc. nat.*, Bot. ser. V, 13, 1871, p. 1-314.
(10) A. G. Whiting, *Bot. Gaz.*, 99, 1938, p. 497-528.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Assimilation du* CO_2 *par* Brassica chinensis. *Expériences* in vivo *et* in vitro. Note (*) de MM. **André Goffeau** et **Joseph-Marie Bové**, présentée par M. Raoul Combes.

Étude de la fixation de CO_2 *in vitro*, à l'obscurité, et comparaison quantitative avec la fixation en présence de lumière *in vitro* et *in vivo*.

Lorsque des chloroplastes entiers de *Brassica chinensis* sont mis en suspension dans un milieu hypotonique (NaCl 0,035 M; Tris pH 8,0, 0,005 M; ascorbate 0,001 M), ils n'éclatent pas, contrairement aux chloroplastes d'épinard. Néanmoins, ils libèrent des enzymes solubles. Il est aisé de se débarrasser ensuite des structures chloroplastiques insolubles par une centrifugation à 20 000 g. On obtient ainsi un extrait aqueux de chloroplastes (EAC) qui contient les enzymes nécessaires à la fixation du CO_2. A l'aide du EAC et en présence de ribose 5'-phosphate (R 5 P) et du ATP, la fixation de CO_2 peut s'effectuer à l'obscurité. Suivant que le mélange réactionnel contient ou non du $NADPH_2$, la fixation est réductrice ou non.

Le tableau I montre que le EAC obtenu à partir de chloroplastes lavés a une activité de moitié plus faible que le EAC de chloroplastes non lavés. Ces résultats semblent indiquer une perte d'enzymes pendant le lavage des chloroplastes et concordent avec le fait déjà signalé ([1]) que les chloroplastes isolés de *Brassica chinensis* perdent partiellement leur capacité de phosphorylation durant le lavage.

Tableau I.

Effet du lavage des chloroplastes sur la fixation du CO_2 *à l'obscurité par le* EAC.

Extrait aqueux de chloroplastes.	Conditions.	Fixation totale en coups/mn par millilitre de EAC et par heure.
Lavés	R 5 P	20 939
	R 5 P + ATP	529 070
	G 3 P + ATP	48 840
Non lavés	R 5 P	102 297
	R 5 P + ATP	1 169 869
	G 3 P + ATP	203 885

Température : 15°C; gazage préalable par l'azote; durée de la réaction : 30 mn. Mélange réactionnel : $MgCl_2$, 10 μM; Tris HCl, pH 8,0; 80 μM; cystéine 5 μM; $NaH^{14}CO_3$, 2,25 μM.
Lorsque indiqué : ATP, 1 μM; R 5 P, 1 μM; G 3 P, 1 μM; 1 ml de EAC préparé à partir d'une suspension de chloroplastes à 1 mg de chlorophylle par millilitre.

Le EAC provenant de chloroplastes non lavés contient les enzymes des trois phases du cycle réducteur : carboxylation, réduction, régénération. En effet, le tableau I montre que les enzymes nécessaires à la régénération

et à la carboxylation du ribulose 1.5-diphosphate sont présentes puisqu'à l'obscurité et en présence de ATP, non seulement le R 5 P peut servir de précurseur du ribulose 1,5-diphosphate, mais également le glycéraldéhyde 3′-phosphate (G 3 P). De plus, les enzymes de la phase de réduction du 1.3-diphosphoglycérate se trouvent dans le EAC puisque, à l'obscurité, $NADPH_2$ stimule fortement la fixation de CO_2. Ce produit est d'ailleurs efficace uniquement en présence du ATP dont le rôle est de permettre la phosphorylation du R 5 P en ribulose 1.5-diphosphate et du 3-phosphoglycérate en 1.3-diphosphoglycérate (tableau II).

TABLEAU II.

Effet du ATP et du $NADPH_2$ *sur la fixation du* CO_2 *par le* EAC *de chloroplastes non lavés, à l'obscurité.*

Conditions.	Fixation du CO_2, en coups/mn, par millilitre de EAC et par heure.
— ATP — $NADPH_2$	56 000
+ ATP — $NADPH_2$	1 552 000
— ATP + $NADPH_2$	28 000
+ ATP + $NADPH_2$	2 760 000

Conditions : comme pour le tableau I, sauf que : ATP, 2 μM; $NADPH_2$, 2 μM; EAC préparé à partir d'une suspension de chloroplastes non lavés à 0,5 mg de chlorophylle par millilitre.

On sait que ATP et $NADPH_2$ sont les produits de la phosphorylation cyclique et non cyclique. Il n'est donc pas surprenant que le ATP puisse être remplacé par le système suivant : chloroplastes-lumière-ADP-P (tableau III). Il se forme une certaine quantité de ATP en l'absence de tout cofacteur de photophosphorylation. Une stimulation appréciable de la fixation du CO_2 n'est obtenue que par l'adjonction simultanée des cofacteurs de la photophosphorylation non cyclique : NADP [0,4 μM] et cyclique : PMS (0,001 μM).

TABLEAU III.

Effet du PMS *sur la fixation* CO_2 *par* EAC *de chloroplastes non lavés à la lumière.*

Conditions.	CO_2 fixé en coups/mn par millilitre de EAC et par heure
— NADP — PMS	976 000
+ NADP — PMS	1 048 000
— NADP + PMS	736 000
+ NADP + PMS	1 640 000

Température : 15°C; gazage préalable par l'azote; durée de la réaction : 15 mn.

Mélange réactionnel : $MgCl_2$, 10 μM; tris-HCl, pH 8,0, 80 μM; cystéine, 5 μM; $NaH^{14}CO_3$, 2,25 μM; R 5 P, 2 μM; ADP, 0,5 μM; P_i, 5 μM; chloroplastes non lavés contenant 0,1 mg de chlorophylle par millilitre; EAC préparé à partir d'une suspension de chloroplastes non lavés à 0,5 mg de chlorophylle et lorsque indiqué : NADP, 0,4 μM; PMS, 0,001 μM.

TABLEAU IV.

Assimilation à l'obscurité du CO_2 par le EAC de chloroplastes non lavés et par le surnageant total d'un broyat de feuilles.

Expérience.		µM CO_2 par milligramme de chlorophylle et par heure.
331	Surnageant	26,8
336	EAC	4,2

Comme pour le tableau I.
Présence de ATP et absence de $NADPH_2$.

Puisque des enzymes sont perdues lors du lavage des chloroplastes, il est logique de penser qu'il en est de même lors du broyage des feuilles. Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé la fixation de CO_2, d'une part avec le EAC de chloroplastes non lavés et, d'autre part, avec le surnageant total obtenu après un broyage très violent des feuilles dans un milieu hypotonique. Le tableau IV indique que, dans ces conditions, le surnageant total peut fixer environ six fois plus de CO_2 que de EAC. Il semble donc que, dans la préparation des chloroplastes de chou, on perde une quantité très appréciable d'enzymes, tant pendant le broyage des feuilles que lors du lavage des chloroplastes.

TABLEAU V.

Fixation de CO_2 par des rondelles de feuilles.

Pression partielle de CO_2 (%).	µM CO_2 par milligramme de chlorophylle et par heure.
0,13	264
1,10	816

Température : 25°C; durée de l'illumination : 10 mn, à 75 000 lx; les rondelles sont placées à sec dans une enceinte close contenant la quantité indiquée de CO_2 à l'état gazeux.

Il nous a paru intéressant de connaître la fixation de CO_2 du même matériel *in vivo*, c'est-à-dire par des rondelles de feuilles. Nous avons obtenu les nombres du tableau V. Nous pensons cependant que, d'une façon générale, une comparaison stricte entre la fixation par des feuilles et celle par des chloroplastes n'est pas valable. Ainsi, dans nos expériences, les disques de feuilles reçoivent le CO_2 sous forme gazeuse et la concentration de CO_2 est importante, alors que, dans les réactions avec les chloroplastes et le EAC, le CO_2 est fourni sous forme de bicarbonate en solution aqueuse. Nous avons constaté qu'en plongeant des disques de

feuilles dans une solution de bicarbonate on obtenait une fixation de CO_2 trois fois moindre que celle réalisée par des disques recevant la même quantité de CO_2 sous forme gazeuse.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) A. GOFFEAU et J.-M. BOVÉ, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1961.

(*Institut Français de Recherches fruitières,*
6, *rue du Général-Clergerie, Paris,* 16e,
Euratom, Biologie, Bruxelles
et *Station Centrale de Physiologie végétale,*
Centre National de Recherches agronomiques, Versailles.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Stimulateur et inhibiteur acides chez* Pinus pinaster *Sol. Répartition à différents niveaux de la pousse et teneurs respectives dans l'écorce, le cambium et le bois.* Note (*) de

Mme **Jacqueline Couvy**, présentée par M. Roger Gautheret.

La distribution de l'activateur et de l'inhibiteur acides est étudiée le long d'une pousse de l'auxiblaste de *Pinus pinaster* Sol. de février à septembre 1963. La base de la pousse est toujours la partie la plus riche en stimulateur, sauf en février, tandis que le bourgeon contient toujours la plus grande quantité d'inhibiteur. Durant les mois d'avril et mai la zone cambiale ne contient pas d'inhibiteur, mais se révèle très riche en activateur; en revanche, le bois présente les caractéristiques inverses; l'écorce possède les deux substances.

Plusieurs auteurs ont étudié les substances de croissance des Conifères. Mirov, en 1941, sur *Pinus ponderosa* Laws et *Pinus torreyana* Parry [1], Gunckel et Thimann, en 1949, sur des pousses de Gingko [2] ont étudié la distribution des auxines dans les rameaux. Ces auteurs n'ont pas envisagé les variations annuelles ni défini la nature chimique de l'auxine.

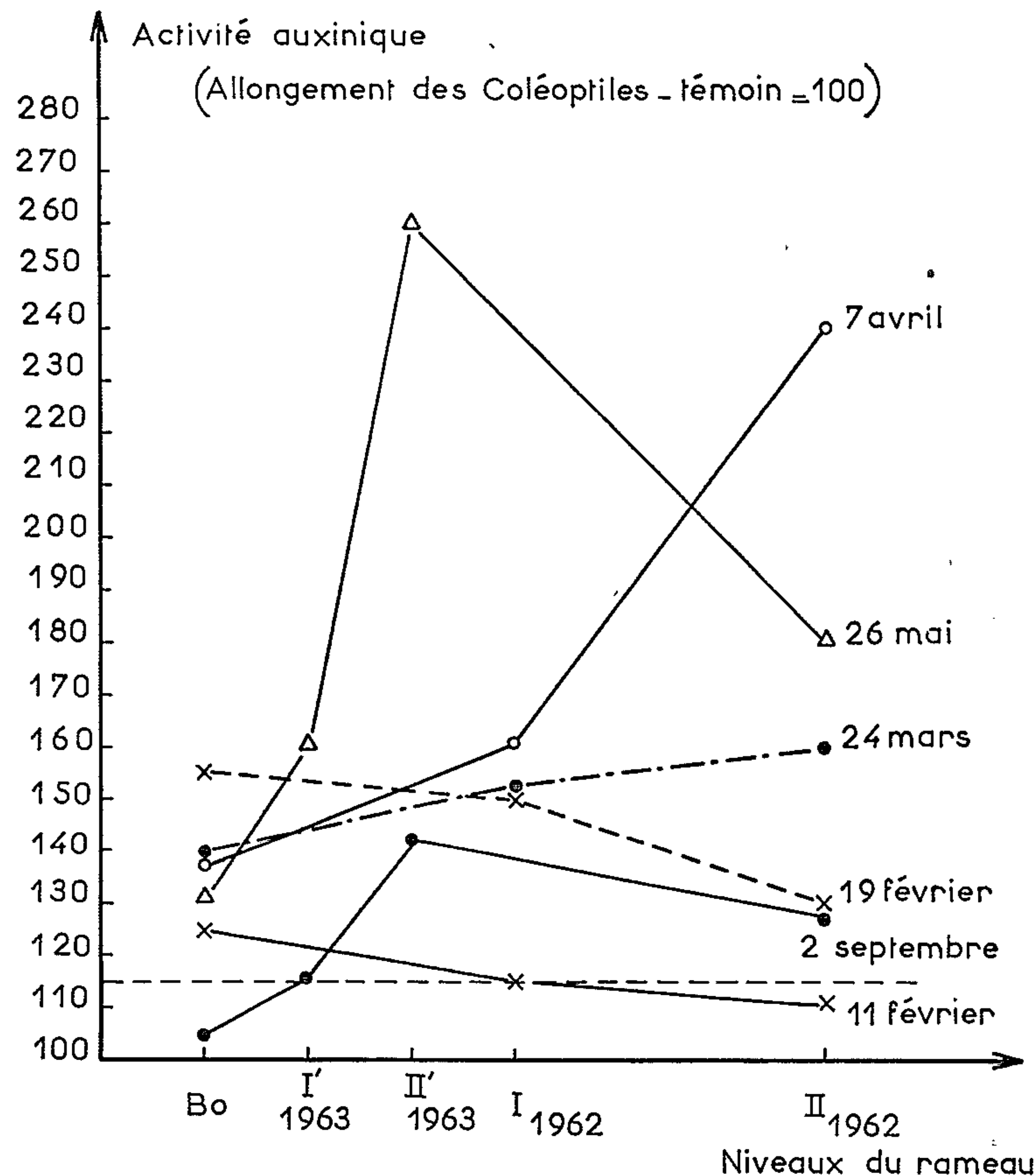


Fig. 1. — Variations de la teneur en « stimulateur A » (activité auxinique) d'extraits acides du rameau, au cours de l'année 1963 (du 11 février au 2 septembre). Bo, bourgeon; I, 1/3 supérieur de la pousse 1962; II, 1/3 inférieur de cette pousse; I', 1/3 supérieur de la nouvelle pousse formée à partir de mai 1963; II', 1/3 inférieur de cette pousse.

Plus récemment, Allen, en 1960, sur *Pinus palustris* ([3]), Clark et Bonga en 1962, sur *Abies balsamea* ([4]) et Ogasawara et Kondo en 1962 sur *Pinus tæda* et *Pinus pinaster* ([5]) ont mis en évidence dans leurs extraits un stimulateur de même R_f que l'acide indole-acétique ainsi qu'un inhibiteur. Ces auteurs n'ont pas étudié de façon systématique les variations de ces substances ni leur distribution le long de l'axe des rameaux. Enfin Fransson, dès 1953, a signalé chez *Pinus sylvestris*, la présence d'un stimulateur, « pinus 1 » qui ne serait pas l'acide indole-acétique ([6]).

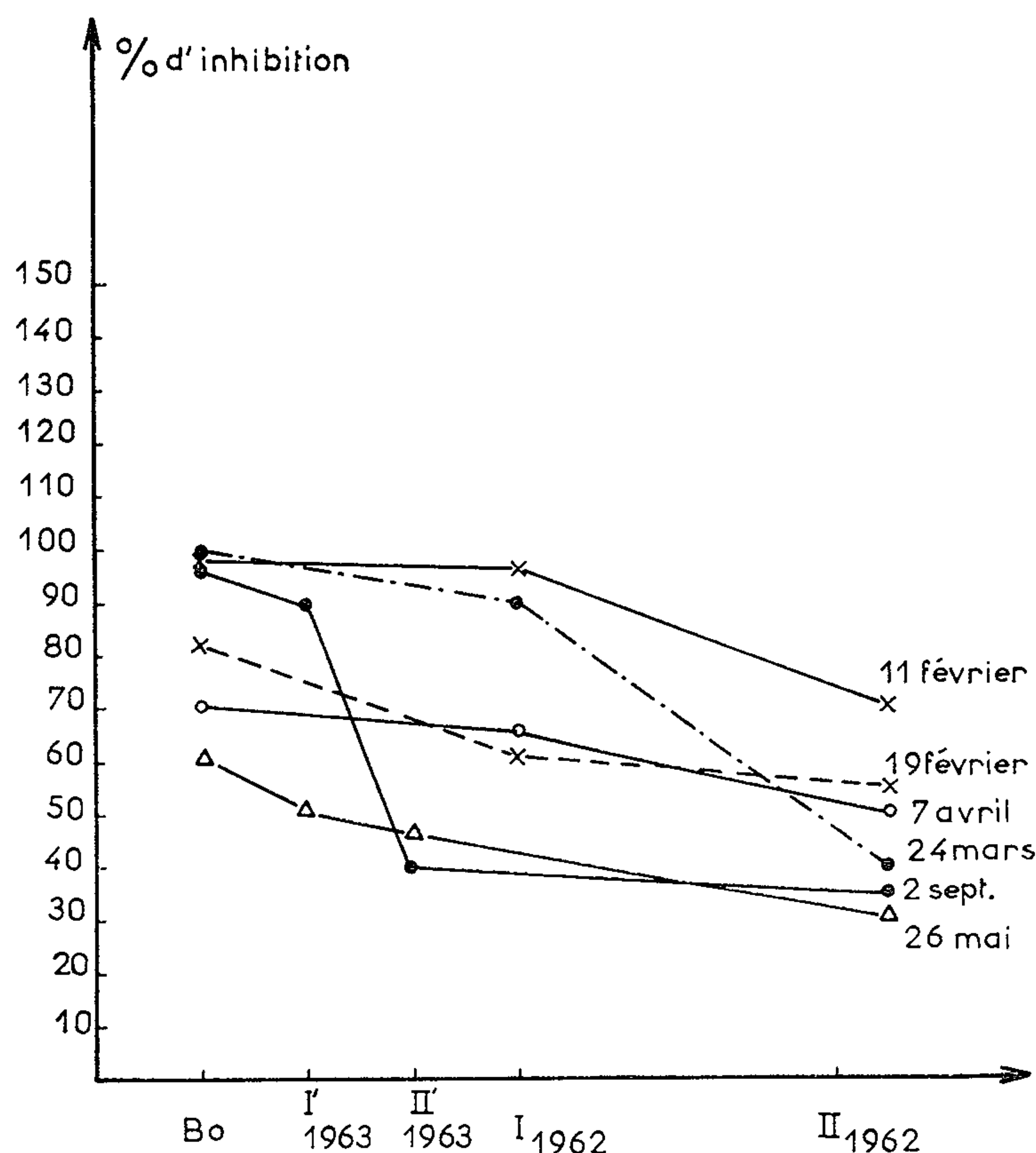


Fig. 2. — Variations de la teneur en « inhibiteur I » d'extraits acides; Bo, I, II, I' et II', cf. *fig.* 1.

Au cours d'un précédent travail ([7]), nous avions mis en évidence chez *Pinus pinaster*, un activateur A, ayant le même R_f que l'acide indole-acétique et une substance inhibitrice I et nous avions étudié leurs variations au cours de l'année 1961, dans les bourgeons et à la base des rameaux de l'année.

Dans la présente Note, nous donnons les résultats de nos recherches relatives aux variations annuelles (plus particulièrement de février à septembre) de cet activateur et de cet inhibiteur, dans les bourgeons et à différents niveaux de la pousse de l'année. Nous précisons, en outre, les teneurs respectives en activateur et inhibiteur dans les trois groupes de tissus essentiels : écorce, zone cambiale et bois ([7]).

Les techniques d'extraction, de purification et de dosage biologique ont été décrites précédemment ([8]).

La figure 1 montre les variations de la teneur en activateur, d'extraits acides, à différents niveaux d'un rameau : bourgeon, niveau I (1/3 supérieur) et II (1/3 inférieur) de la pousse d'un an, et niveau I' (1/3 supérieur) et II' (1/3 inférieur) de la pousse différenciée à partir de mai 1963. Le 11 février, l'activité auxinique est décelable dans les bourgeons, alors qu'aucune stimulation n'est mise en évidence dans le rameau, puis la teneur en substance A augmente très rapidement dans les bourgeons et le stimulateur apparaît à la base du rameau (19 février). Au cours

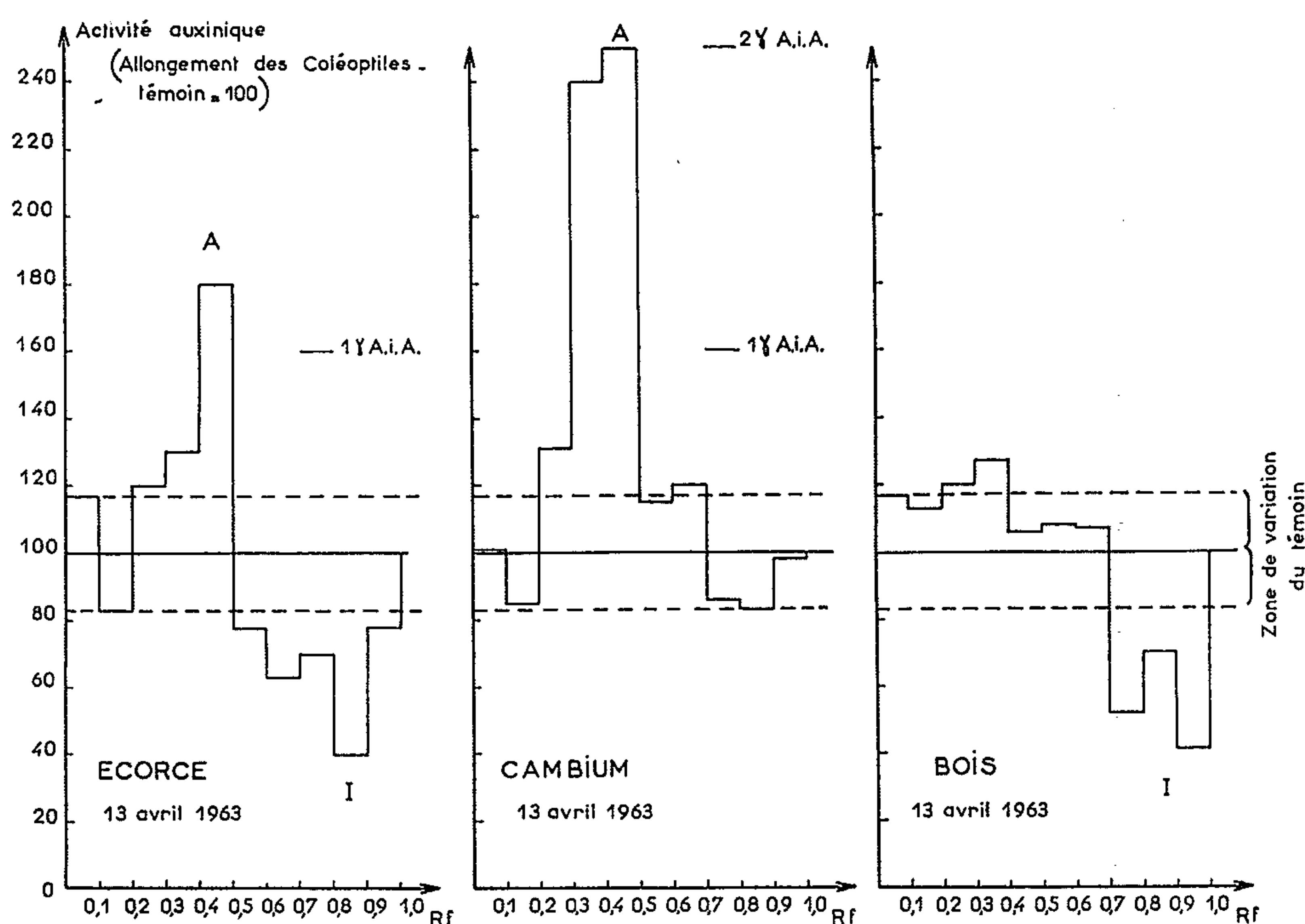


Fig. 3. — Variations de l'activité auxinique de l'extrait (phase acide) d'écorce, de cambium et de bois en fonction du R_f. On a représenté l'allongement des sections de coléoptiles dans une solution tampon (témoin = 100) et dans des solutions tampon contenant 1 et 2 μg d'acide indole-acétique (AIA).

des mois de mars et avril (dosages du 24 mars et 7 avril) la teneur du bourgeon en activateur n'a guère varié, en revanche elle a augmenté dans le rameau; la teneur la plus importante en activateur étant décelée à la base de la pousse. Au mois de mai, la nouvelle pousse commence à se différencier; on constate que c'est à sa base qu'on trouve la plus grande teneur en stimulateur (dosage du 26 mai). Le 2 septembre le stimulateur n'existe pas dans les petits bourgeons, mais se trouve en quantité encore appréciable à la base de la pousse.

La figure 2 représente les variations de la teneur en inhibiteur I. Du 19 février au 2 septembre, c'est dans les bourgeons qu'on trouve la

plus grande quantité d'inhibiteur; cette quantité diminue en allant du bourgeon vers la base du rameau.

On constate (*fig.* 1) que c'est au cours des mois d'avril et mai que le rameau est le plus riche en stimulateur A. Il est présent en quantité très importante dans le cambium (*fig.* 3) et dans l'écorce en quantité nettement moindre (*fig.* 3); il n'existe pas dans le bois (*fig.* 3). La substance inhibitrice I est absente dans le cambium; on ne la trouve que dans l'écorce et le bois. Le cambium, qui est très riche en stimulateur, et qui est pratiquement dépourvu d'inhibiteur, se révèle être un matériel très favorable pour l'étude du stimulateur. Cette substance A a le même R_f que l'acide indole-acétique; elle donne avec les réactifs de Salkowsky et d'Ehrlich des colorations identiques à celles obtenues avec cet acide. Il faut noter que c'est seulement avec les extraits de cambium qu'on a pu obtenir cette coloration. Grâce à la richesse du cambium en stimulateur A, particulièrement en avril et mai, nous avons pu procéder à des élutions de cette substance à partir du chromatogramme et obtenir sur l'éluat les réactions colorées citées.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) N. T. Mirov, *J. Forestry*, 39, n° 5, 1941, p. 457.
(2) J. E. Gunckel et K. V. Thimann, *Amer. J. Bot.*, 36, n° 2, 1949, p. 145.
(3) R. M. Allen, *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 555.
(4) J. Clark et J. M. Bonga, *Canad. J. Bot.*, 41, 1963, p. 165.
(5) R. Ogasawara et Y. Kondo, *Trans. Tottori Soc. Agr. Sc.*, 15, 1962, p. 35.
(6) P. Fransson, *Physiol. plant.*, 6, 1953, p. 544 et 12, 1959, p. 188.
(7) J. Couvy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2643.

(8) L'ensemble des tissus de la zone cambiale est obtenu par raclage du bois et de l'écorce. Nous avons ainsi analysé séparément l'écorce raclée, la zone cambiale et le bois raclé.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Isolement d'un inhibiteur de virus des végétaux présent dans diverses espèces de la famille des Géraniacées.* Note (*) de M. **Claude Martin** et Mme **Françoise Perdrizet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Un inhibiteur d'installation de virus des végétaux présent dans diverses espèces de la famille des Géraniacées a été purifié et cristallisé. Quelques propriétés physiques, chimiques et biologiques de cet inhibiteur sont décrites.

Nous avons montré dans une Note précédente [1] que les extraits éthanoliques de *Pelargonium* renferment un puissant inhibiteur d'installation de virus des végétaux. Une technique permettant de purifier partiellement cet inhibiteur était décrite.

Nous avons poursuivi nos recherches dans ce domaine; notre premier souci fut de trouver un matériel végétal voisin, renfermant le même inhibiteur, mais moins onéreux. L'étude de divers genres de la famille des Géraniacées nous a permis de mettre en évidence sa présence dans de nombreuses espèces du genre *Geranium*. Pour de simples raisons de commodité et d'économie nous avons donc choisi, pour la réalisation de ce travail, le *Geranium Robertianum*.

Matériel et méthodes. — Les feuilles et tiges de *Geranium Robertianum*, préalablement desséchées dans une étuve fortement ventilée, à une température n'excédant pas 45°C, sont finement broyées. 30 g de la poudre sèche ainsi obtenue sont placés dans une cartouche d'un appareil de Soxhlet et épuisés par l'éther sulfurique pendant 48 h (séparation de la chlorophylle et des lipides).

Après élimination de l'éther résiduel, le composé inhibiteur est extrait de la poudre par l'éthanol ou le méthanol (200 ml), la suspension étant constamment agitée grâce à un agitateur magnétique. Cette opération est répétée deux fois. Les solutions alcooliques, filtrées et réunies, sont évaporées à sec, sous vide, à une température inférieure à 40°C.

Le résidu sec, repris par l'eau, est amené à pH 3 par addition d'acide chlorhydrique N et extrait trois fois de suite, à l'ampoule à décanter, par l'acétate d'éthyle. Les fractions acétate d'éthyle, qui renferment l'inhibiteur, sont réunies, desséchées par addition d'un peu de sulfate de sodium anhydre, puis évaporées à sec sous vide. Le résidu est alors repris par le minimum d'eau distillée et placé au sommet d'une colonne de poudre de cellulose (400 × 30 mm).

L'élution est réalisée grâce au système de solvants suivant :

— acide formique : 2 %;

— » » : 1 »;

— eau;

— Alcool : 25 %;
— » : 50 »
— » : 75 »
— » : 100 »

La plus grande partie du pouvoir inhibiteur se trouve dans la première partie de la fraction alcool 100 %. Cette fraction est évaporée à sec, sous vide, et remise en solution dans le minimum d'eau distillée préalablement chauffée à 80°C. Placée au réfrigérateur la solution laisse déposer des cristaux de couleur jaune, ayant la forme d'aiguilles courtes.

Après avoir séparé le composé cristallin de la solution mère, on procède à plusieurs recristallisations avec l'eau comme solvant.

Propriétés physiques et chimiques. — Les cristaux ainsi obtenus se décomposent sans fondre vers 240°C. Ils brûlent sans laisser de cendres.

Leur solution alcoolique (0,2 °/₀₀) présente deux maximums d'absorption dans l'ultraviolet à 222 et 280 mμ.

Ils sont très peu solubles dans l'eau froide (0 + 2°C), solubles dans l'eau chaude (80°C), l'alcool, l'acétate d'éthyle, insolubles dans l'éther sulfurique.

En solution aqueuse, le composé fournit diverses réactions des polyphénols; en effet :

— il réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal;

— sa solution vire au bleu dès l'addition d'une goutte d'une solution de chlorure ferrique à 1 %;

— il fournit des composés d'addition colorés en rose orangé avec l'acide sulfanilique diazoté;

— ses solutions alcalines s'oxydent d'une façon irréversible en prenant une couleur orangé brun.

Propriétés biologiques. — Le pouvoir inhibiteur à l'égard du virus de la mosaïque du Tabac a été suivi au cours des diverses étapes de la purification grâce à la technique des lésions locales, l'hôte utilisé étant le *Nicotiana glutinosa*.

Le composé cristallisé isolé est, sinon le seul, du moins l'inhibiteur le plus puissant contenu dans les différents organes des Géraniacées. En effet, pulvérisé 24 h avant l'inoculation, à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} (soit du gramme par litre), il inhibe à 60-70 % la production de lésions locales chez le *Nicotiana glutinosa*.

L'étude de l'effet protecteur à l'égard des virus qui se généralisent dans leur hôte, a été poursuivie. Nous avons déjà montré [1], qu'il protégeait d'une façon hautement significative le *Nicotiana Tabacum* de l'infection par le virus de la mosaïque du Tabac. Des essais analogues ont été réalisés avec, cette fois, le virus Y nécrotique comme agent infectieux et deux hôtes : le *Nicotiana Tabacum* et le *Nicotiana glutinosa*. Ils ont permis de mettre en évidence une différence intéressante dans

le mode d'action de l'inhibiteur étudié chez ces deux hôtes; en effet, alors qu'il est très difficile avec ce composé de protéger à plus de 80 % le *Nicotiana Tabacum* de l'infection généralisée par le virus Y nécrotique, on obtient par contre très facilement de 95 à 100 % de protection chez le *Nicotiana glutinosa*. Ces nouvelles observations, jointes aux précédentes (1) laissent supposer que le composé inhibiteur agit au niveau du métabolisme de la cellule infectée. Ces faits et les propriétés physiques et chimiques du composé excluent la possibilité qu'il s'agisse d'un tannin [dont le mode d'action fut en particulier étudié par Hirth (2)]. Rappelons, pour mémoire, qu'il ne manifeste aucune phytotoxicité.

La structure de cet inhibiteur et son rôle physiologique sont à l'étude.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) E. MAÏA et C. MARTIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4342.

(2) L. HIRTH, *Ann. Inst. Pasteur*, 80, 1951, p. 458-470.

(*Laboratoire de Biochimie et Physiologie comparées, I. N. R. A., 7, rue Sully, Dijon.*)

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Apparition de folioles surnuméraires, parmi les anomalies foliaires, provoquées par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique chez le* Cyclanthera pedata *Schrad.* (*Cucurbitacée Cyclanthérée*). Note (*) de M. **Pierre Dupuy**, présentée par M. René Souèges.

En inhibant le développement du mésophylle, le 2.4-DPA modifie les corrélations et permet l'apparition de folioles surnuméraires, dont l'existence est en faveur des théories qui considèrent la feuille comme un axe modifié.

D'une manière très générale, l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique provoque, chez les Angiospermes, soit une réduction dans le mode de division, soit une augmentation du nombre des folioles, accompagnés d'une réduction du limbe surtout en largeur [1].

Au cours de nos expériences, nous avons en effet constaté que le 2.4-DPA provoque une réduction du mésophylle, sans inhiber le développement du système vasculaire. Cela conduit à une réorganisation de la disposition des nervures, avec passage des systèmes camptodrome ou craspedodrome, aux systèmes acrodrome et même brachydrome. Nous avons obtenu de telles modifications, d'une manière particulièrement nette, chez l'*Helianthus annuus* L.

Ces réductions peuvent être accompagnées de morcellement du limbe, avec apparition de nouvelles folioles ou dents, si la plante se trouve dans une période de pousse, ou au contraire de contraction et de soudures, lorsque la pousse se ralentit. Une telle diminution du nombre des folioles par soudure, a pu être ainsi induite chez le *Ruta graveolens* L. [2] et chez le *Cyclanthera pedata* (*pl.* I, *fig.* 6, 7 et 8) avec passage de la feuille palmatiséquée à la feuille simple.

Mais, d'autre part, lorsque la plante pousse vigoureusement, la réduction tératologique des folioles permet le développement de certaines parties de la feuille qui ne se seraient pas formées. Rappelons ici le cas du *Gleditschia inermis* L. qui porte normalement des feuilles bipennées [(3), (4)], où l'on assiste, après traitement par le 2.4-DPA, à la transformation des folioles simples de deuxième ordre en folioles pennées (*pl.* II, *fig.* 1) porteuses de folioles de troisième ordre [5].

Chez le *Cyclanthera pedata* Schrad., la réduction du mésophylle affecte surtout l'apex de la foliole. A la base, le limbe, assez bien développé est cucullé; l'apex est constitué par un prolongement linéaire de la nervure médiane dépourvu de limbe (*pl.* I, *fig.* 2 et *pl.* II, *fig.* 2, 3, 4). L'ensemble n'est pas sans analogie avec un carpelle prolongé par le style, tel qu'on peut en rencontrer dans la tribu des Helléborées par exemple (la ressemblance avec un carpelle virescent, ouvert, de l'*Helleborus fœtidus* est même considérable).

Ces réductions s'accompagnent de l'apparition de portions de limbe décurrent le long du pétiole (*pl.* I, *fig.* 2).

En outre, ces modifications *peuvent être accompagnées de l'apparition de folioles surnuméraires, insérées au sommet du pétiole, au-dessus des folioles normales et alternant avec elles* (*pl.* I, *fig.* 3, 4, 5 et *pl.* II, *fig.* 2, 3, 4). Ces folioles surnuméraires, en nombre variable (de 1 à 4), sensiblement plus petites que celles qui sont insérées en position normale, sont également moins modifiées : leur limbe est régulier, ni cucullé, ni prolongé par un apex dépourvu de mésophylle; de plus, il est vascularisé sensiblement comme celui d'une foliole normale.

L'anatomie du pétiole, normalement vascularisé par un demi-cercle de faisceaux bicollatéraux, n'est pas modifiée par cette transformation, ce qui exclut la possibilité d'interpréter cette dernière comme un gamophyllome.

Les nervures principales des folioles surnuméraires viennent s'anastomoser, comme celles de folioles normales, à une sorte de plexus vasculaire au sommet du pétiole.

Cette morphose est à rapprocher de celle qu'on obtient avec les feuilles du *Cucurbita Pepo* (Tourn.), où il se forme, après traitement par le 2.4-DPA des petits cals, à la base du limbe, au-dessus du pétiole, alternant avec les nervures principales (*pl.* I, *fig.* 9).

Conclusion. — Dans la mesure où il provoque des soudures entre les folioles d'une même feuille, le 2.4-DPA met en évidence leur homologie avec les feuilles qui, soumises au même traitement, se soudent en gamophyllomes autour de la tige.

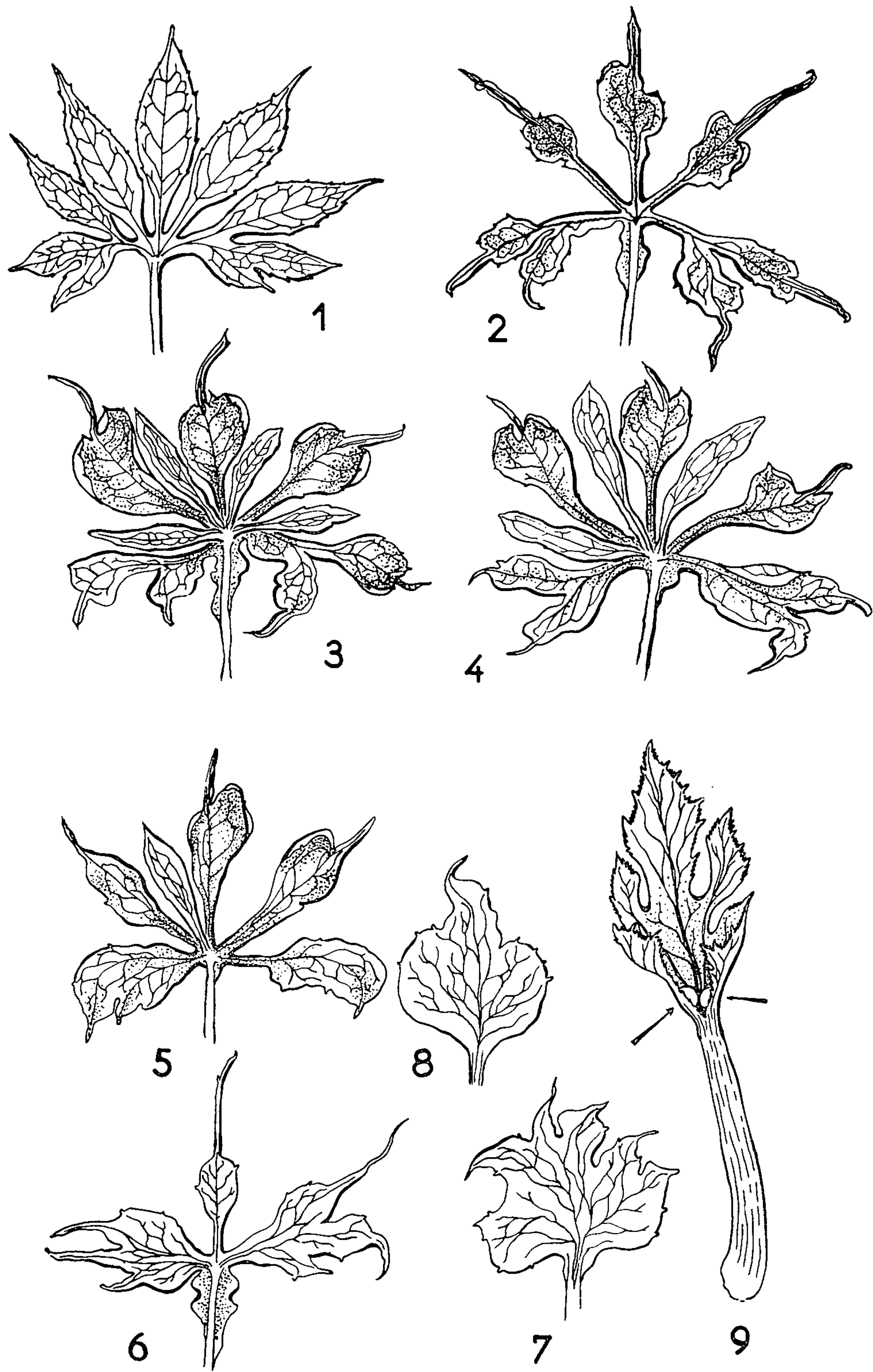
Dans la mesure où il réduit le développement du mésophylle, transformant les folioles en grossière imitation du carpelle, le 2.4-DPA agit comme certains facteurs accompagnant la sexualisation. Il n'est par impossible de penser que, lorsqu'il modifie la forme des nervures, c'est pas une action analogue; et que, par conséquent, les différents types de nervation sont dérivés d'un type primitif plus ou moins modifié par une intrusion précoce dans le stade végétatif de facteurs voisins, au moins par leur action, de ceux qui accompagnent la sexualisation.

D'autre part, la réduction de certaines parties d'un phyllome permet en modifiant les corrélations, l'apparition de parties nouvelles. C'est une illustration de ce que les anciens auteurs [6] appelaient le « balancement organique ».

Ainsi l'apparition de foliole de troisième ordre, chez le *Gleditschia*, illustre, dans cet ordre d'idée, le « repetitive branching » d'Arber [7], poussé à un degré supérieur par le 2.4-DPA.

Explication des Planches.

Planche I. — En 1 : Feuille normale, palmatiséquée du *Cyclanthera pedata*. — En 2 : Feuille du *Cyclanthera* après action du 2.4-DPA : réduction du limbe, surtout dans la partie apicale des folioles, apparition d'une portion de limbe décurrente le long du pétiole. — En 3, 4 et 5 : Feuilles du *Cyclanthera* traitées présentant les mêmes modifications qu'en 2 mais où sont apparues des folioles surnuméraires alternant avec les folioles normales. — En 6 : Soudures et réduction des folioles de la feuille du *Cyclanthera* sous l'action du 2.4-DPA; la portion du limbe décurrente le long du pétiole est anormalement développée. — En 7 et 8 : Formation de feuilles simples chez le *Cyclanthera* sous l'action du 2.4-DPA. — En 9 : Feuille du *Cucurbita Pepo* dont le limbe est réduit sous action du 2.4-DPA et où sont apparus deux bourrelets au-dessus du pétiole à la base du limbe.


1
2
3
4
5
8
9
6
7

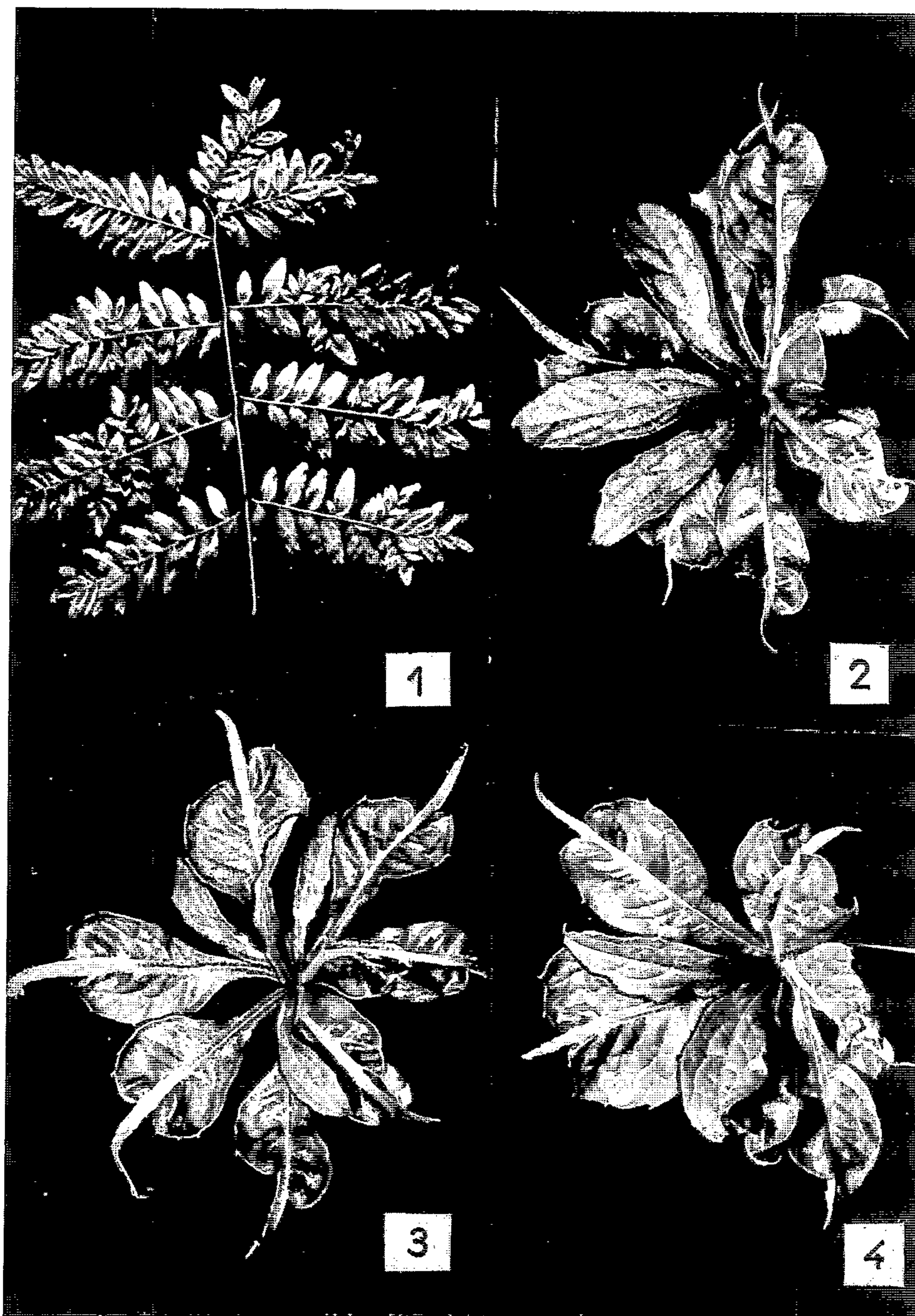

1
2
3
4

Planche II. — En 1 : Feuille anormale du *Gleditschia inermis* L. obtenue par action de l'acide 2.4-DPA montrant l'apparition de folioles du troisième ordre (longueur réelle : 20 cm.). — En 2, 3 et 4 : Feuilles anormales du *Cyclanthera* pourvues de folioles surnuméraires (grandeur naturelle).

Mais l'apparition de folioles surnuméraires, chez le *Cyclanthera*, pose, en outre, le problème de la signification de la feuille. L'insertion de ces folioles surnuméraires en dessus des folioles normales et alternant avec elles semble permettre d'assimiler ces feuilles anormales à des axes réduits conformément aux théories d'Emberger ([8]). Mais il faudrait alors admettre que la feuille palmatiséquée n'est pas le résultat de la condensation de la feuille pennatiséquée, mais de la condensation d'un axe portant des verticilles de folioles décussées, dont le développement serait inhibé du côté adaxial ainsi que le veut la théorie des « partial shoots » d'Arber ([7]).

En accord avec cette conception, il est possible de citer l'exemple des feuilles dont la morphologie se rapproche beaucoup de celle des axes [Emberger ([9])] : celles de l'*Aporrhiza Talbotii* (Sapindacées) dont les folioles sont insérées suivant un ordre phyllotaxique sur le rachis; celles de l'*Eriocœlum racemosum* (Sapindacées) dont le rachis est terminé par un bourgeon, et celles du *Khaya* et de l'*Entandophragma angolense* (Méliacées) qui ont un rachis à symétrie caulinaire.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

([1]) P. LEVACHER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1211.

([2]) P. DUPUY, *Thèse Sc. nat.*, Poitiers, 1963.

([3]) VELENOVSKY, *Vergleichende Morphologie der Pflanzen.*

([4]) P. NEVILLE, *Nat. monspeliensia*, série Bot. fasc. 10, 1958.

([5]) P. GAVAUDAN, Y. BARON et P. DUPUY, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).

([6]) A. ARBER, *The natural phylosophy of Plant form.*, Cambridge, 1930.

([7]) L. EMBERGER, *Traité de Botanique systématique*, 2, 1960, p. 97; *Les végétaux vasculaires*, 2 fasc., Paris.

([8]) E. GEOFFROY SAINT-HILAIRE, *Philosophie anatomique*, Paris, 1818.

([9]) L. EMBERGER, *Ann. Biol.*, 28, nos 5-6, 1952, p. 109.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

ÉCOLOGIE FLORALE. — *Observations sur l'anthocinétique du* Nymphæa Lotus *L.* (*Nymphéacées*). Note (*) de M. **Paul Jæger**, présentée par M. René Souèges.

La fleur du *Nymphæa Lotus* s'ouvre à la tombée de la nuit pour se refermer le lendemain matin; ces mouvements d'ouverture et de fermeture se répètent encore deux fois au même moment les jours suivants. Les mouvements d'ouverture sont nocturnes, rapides, synchrones pour l'ensemble des pièces périanthaires et pour l'ensemble des fleurs d'une station; les mouvements de fermeture, par contre, sont diurnes, lents et espacés tout au long de la matinée.

La biologie en général de la fleur du *N. Lotus*, espèce paléotropicale, a pu être étudiée en divers points de l'Afrique occidentale : parc biologique de Bamako, mare de Sanga (pays dogon), marécages de l'Agnéby (Côte-d'Ivoire), zones d'inondation ou mares à Banfora (Haute-Volta), à Kita (Mali), à Sangalkam (Sénégal). Pour permettre des observations suivies et plus précises, cette plante fut introduite au bassin du laboratoire de Botanique de l'ORSTOM à Adiopodoumé (Côte-d'Ivoire). Malgré les écarts considérables quant à la latitude, les résultats de ces études concordent dans leur ensemble ; néanmoins des différences de détail se remarquent parfois d'une région à l'autre.

A. *L'ouverture de la fleur.* — Chez cette plante les mouvements floraux se déclenchent quand le bouton floral est parvenu au terme de son développement et qu'il se trouve à 10, 15 parfois même à 30 cm au-dessus du niveau de l'eau ; ce moment correspond également à un arrêt de la croissance du pédoncule qui, auparavant, est le siège d'un allongement considérable, de l'ordre d'une dizaine de centimètres en 24 h.

Le bouton floral, protégé par quatre sépales à surface externe verte, est dressé, droit; son axe, dans le prolongement de celui du pédoncule, est perpendiculaire à la surface de l'eau et mesure en moyenne 6 à 8 cm ; légèrement élargi vers sa base l'organe s'amincit progressivement vers le haut.

La fleur du *N. Lotus* s'épanouit invariablement à la tombée de la nuit. Cependant, le bouton floral qui ne parvient que pendant la nuit au terme ultime de son développement, ne s'ouvre qu'incomplètement pour se refermer dès le lendemain matin. Ce n'est qu'à partir de la soirée d'après et pendant les trois jours qui suivent que la cinétique florale va se dérouler avec une étonnante régularité.

L'éclosion de la fleur du *N. Lotus* consiste essentiellement en un passage de la position verticale à la position horizontale des pièces du périanthe (sépales et pétales) ; pendant ce temps celles-ci décrivent un cône renversé dont le sommet coïncide avec le centre de la fleur, alors que la base, de forme circulaire, va en s'accroissant et en se rapprochant du sommet à mesure que progresse le phénomène.

Ce mouvement de 90° exige 15 à 20 mn ; il est continu, imperceptible à l'œil nu et, particularité digne d'intérêt, les pétales suivent de près les sépales comme s'ils en étaient solidaires. Dès le début du phénomène on est parfois frappé par une irrégularité plus ou moins marquée suivant les cas ; elle intéresse l'une des génératrices du cône d'épanouissement, et elle est due à une inégalité dans la vitesse du déplacement d'un des sépales et des pétales qui en dépendent ; pour une fleur donnée, et pendant les trois soirées consécutives, c'est toujours le même sépale qui est en retard par rapport aux autres. Ce retard, manifeste au début du phénomène, se compense progressivement par la suite, les pièces attardées rattrapant leurs devancières.

Chez la fleur complètement épanouie, les pièces du périanthe se disposent dans un plan horizontal, perpendiculaire à l'axe de la fleur et même, un peu plus tard dans la nuit ou le lendemain matin, elles sont parfois franchement réfléchies vers le bas.

B. *La fleur épanouie.* — A ce stade, la fleur du *N. Lotus* est remarquable par son périanthe d'un blanc pur, de 8 à 20 cm de diamètre. La face interne des sépales est en effet blanche et les pétales, en nombre élevé mais variable (12 à 30), sont blancs sur leurs deux faces. Dans l'axe de la fleur, se dresse l'androcée sous la forme d'un cornet couleur jaune vif, dans sa partie supérieure ; haut de 4 à 5 cm, évasé à la base, rétréci vers le sommet, il est constitué par un nombre élevé, mais variable, d'étamines (65 à 96) étroitement serrées les unes contre les autres ; celles-ci sont aplaties, biloculaires, introrses et leur taille va en s'amenuisant de la périphérie vers le centre.

Le pistil à ovaire semi-infère comprend une vingtaine de carpelles en disposition cyclique et autant de loges ovariennes bourrées d'ovules anatropes à placentation septale. Le stigmate sessile se présente sous la forme d'un plateau circulaire (diamètre 1 à 1,5 cm) creusé en auge, dont le centre est occupé par une minuscule émergence réceptaculaire ; la surface stigmatique est couverte par un ensemble de coussinets à aspect velouté ; ils rayonnent à partir du centre en s'élargissant légèrement vers la périphérie ; leur nombre est égal à celui des loges ovariennes ; ils sont constitués de poils pluricellulaires unisériés longs de 200 à 250 μ et à cellule supérieure arrondie-globuleuse de 40 à 50 μ de diamètre (alcool). A la périphérie du plateau stigmatique, en face de chacun des coussinets, se dresse chaque fois un appendice stérile jaunâtre, long de 8 à 12 mm de section ovale (environ 1,5 mm de diamètre) et dont le nombre est égal à celui des carpelles, ce sont les « carpellary styles » de Conard.

C. *La fermeture de la fleur.* — Le mouvement de fermeture, inverse de celui de l'ouverture, réside dans le passage des pièces du périanthe de la position horizontale à la position verticale qu'elles occupaient auparavant. Essentiellement diurne, ce mouvement s'effectue pratiquement au cours de la matinée ; il est caractérisé par sa lenteur (plusieurs heures), par le

déplacement généralement non synchrone des pièces périanthaires, par sa non-simultanéité aussi pour l'ensemble des fleurs d'une station.

Ainsi, dès la pointe du jour (7 h), on peut remarquer (mare ombragée de Sangalkam) : 1° des fleurs pleinement épanouies à pédoncle dressé, droit; 2° des fleurs épanouies parvenues au dernier stade de l'anthèse que le pédoncule, devenu flasque, a amenées au fil de l'eau; 3° enfin, des fleurs déjà à divers stades de fermeture. Il en est de même à 10 h, à cette différence près que le nombre des fleurs pleinement épanouies est en proprotion déjà moindre; à 11 h, certaines fleurs sont déjà fermées, les autres se trouvent à un stade avancé de fermeture ; et enfin autour de midi, l'ensemble des fleurs de la station sont fermées hormis celles qui, en voie de flétrissement, s'étalent, flasques, au ras de l'eau.

Le mouvement de fermeture débute par le relèvement des pétales les plus internes, suivi de proche en proche par celui des pièces avoisinantes, pour se terminer par les plus périphériques ; le mouvement de chacune de ces pièces est lent, imperceptible à l'œil nu ; le temps nécessaire au relèvement de l'ensemble des pétales d'une fleur est variable d'un élément à l'autre (1 à 4 h). Pour ce qui est des sépales, ils peuvent parfois suivre de près les pétales, mais très souvent ils sont encore étalés horizontalement en forme de croix alors que les pétales sont déjà dressés et accolés au cornet staminal. Le relèvement des sépales, lui aussi lent et imperceptible à l'œil nu, exige un temps variable suivant les cas (1 à 3 h). Les quatre pièces ne se relèvent pas d'une façon synchrone ; leur déplacement est réglé de façon telle que, arrivées en fin de course, elles adoptent les unes par rapport aux autres la même position qu'elles occupaient déjà auparavant dans le bouton floral (préfloraison imbriquée).

Ces mouvements d'ouverture et de fermeture se répètent fidèlement pendant trois soirées et trois matinées successives ; ce délai passé, le pédoncule floral s'incline et amène la fleur, ouverte ou fermée, au ras de l'eau, puis sous l'eau ; c'est là, au sein de l'eau, que s'effectue la maturation du fruit ; pendant ce temps, sépales et pétales se désorganisent, alors que certains filets staminaux parmi les plus périphériques s'accroissent et s'élargissent pour former des lames vertes couronnant le jeune fruit.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(Laboratoire de Botanique de la Faculté de Pharmacie, Strasbourg.)

CYTOLOGIE. — *Sur une nouvelle sorte de cellules du tissu adipeux royal de* Calotermes flavicollis *(Insecte isoptère) : l'endolophocyte.* Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé**, Membre de l'Académie et Mme **Iran Gharagozlou**.

Dans une Note précédente [1] nous avons fait connaître la transformation de certaines cellules du tissu adipeux royal en éléments élaborateurs de protéines et envahis par l'ergastoplasme. Aujourd'hui, nous décrirons un tout autre type de cellule provenant, comme le précédent, de la transformation d'une cellule appartenant au corps adipeux de la reine âgée de *Calotermes.*

Ces cellules s'observent surtout à la périphérie des lobules ou colonnettes de tissu royal; des adipocytes de type banal et des cellules à ergastoplasme hypertrophié les entourent.

Leur cytoplasme ne contient pas les grandes vacuoles à contenu clair caractéristiques des éléments adipeux, mais, seulement çà et là, des amas de petites vacuoles. En revanche, les mitochondries y abondent; elles sont longues plus ou moins flexueuses et n'ont rien que de très banal; elles se répartissent à peu près uniformément avec une tendance, parfois à être plus nombreuses dans les régions profondes.

L'ergastoplasme, s'il existe, n'apparaît pas sur nos coupes, pas plus d'ailleurs que de corpuscules pouvant être insérés, à coup sûr, parmi les ribosomes; sans doute, le cytoplasme contient bien de minuscules grains épars mais leur nature chimique n'a pas été précisée. L'appareil de Golgi n'abonde pas car nous n'avons observé que quelques petits dictyosomes.

La face de ces cellules qui se tient au contact du sang subit une modification importante : sa membrane se réfléchit dans le cytoplasme et envoie dans celui-ci des lames ou cloisons hautes et compliquées qui, se soudant les unes aux autres, isolent des territoires cytoplasmiques où elles emprisonnent des mitochondries (*fig.* 3). L'émission de « cloisons membranaires » ne se limite pas à la seule face en contact avec le sang; les autres faces de la cellule en envoient aussi qui sont plus hautes, moins compliquées et moins nombreuses.

Ces cellules présentent un caractère très exceptionnel : leur cytoplasme se creuse d'une cavité qui, partant non loin de la face en contact avec le sang, atteint la face opposée où elle s'ouvre largement. Le cytoplasme envoie dans cette cavité des microvillosités, si nombreuses qu'elles sont au contact les unes des autres (*fig.* 2). Une membrane à double contour les limite et, bien souvent, on observe qu'elles contiennent un axe opaque aux électrons (*fig.* 4, 5 et 6).

Sous les villosités et près de leur base, on découvre en assez grand nombre des vésicules qui ressemblent à des vacuoles de pinocytose, mais

nous n'avons pas observé leur mode de formation, aussi ne nous prononçons-nous pas sur leur nature (*fig.* 4).

Certaines images donnent l'impression que la cavité à microvillosités résulte de la confluence des grandes vacuoles que contenait la cellule adipeuse (qui est peut-être une cellule à urates) (*fig.* 3). Nous nommons ces cellules *endolophocytes* (*fig.* 1). Aux deux singularités de ces éléments s'en ajoutent quelques autres.

Deux endolophocytes contigus (ou davantage) (il n'est point sûr que dans tous les cas la deuxième cellule ait une face en contact avec le sang) ajustent et confondent en une seule leurs cavités à microvillosités. Ainsi se forme une lacune extracellulaire.

La polarité de l'endolophocyte a de quoi surprendre. Comme les microvillosités augmentent considérablement les surfaces cellulaires, on a conclu qu'elles facilitent les échanges de la cellule avec le milieu ambiant : tel est le cas des bordures en brosse des cellules intestinales, des membranes absorbantes des Protozoaires parasites, des Cestodes, etc. Ici, on est tenté, *a priori*, d'attribuer un tel rôle à la face qui est au contact du sang; la formation de cloisons membranaires semble corroborer cette opinion (*fig.* 3). Mais que peuvent absorber les microvillosités dans une lacune intercellulaire ?

Si, par leur structure, les endolophocytes ressemblent à des cellules rénales, leur polarité s'accorde mal avec un rôle épurateur. Par de nouvelles recherches nous essaierons de résoudre ce problème.

Nos observations établissent que la cellule adipeuse des Termites ne possède pas une vocation irrévocablement fixée. La coexistence dans les lobules adipeux de cellules grasses (adipocytes) et de cellules chargées d'urates indiquait déjà que le tissu qualifié d'adipeux n'a pas que la faculté d'élaborer et de fixer les graisses. Le tissu royal (femelle dans le cas des Termites inférieurs) perd en partie ou en totalité sa fonction lipogénétique et devient un puissant élaborateur de protéines (cellules à erga-

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Coupe du tissu royal montrant un *endolophocyte* (El) entouré de cellules adipeuses; *N*, noyau; *Mv*, microvillosités; *Mi*, mitochondries; *Ta*, tissu adipeux (G × 6 000).

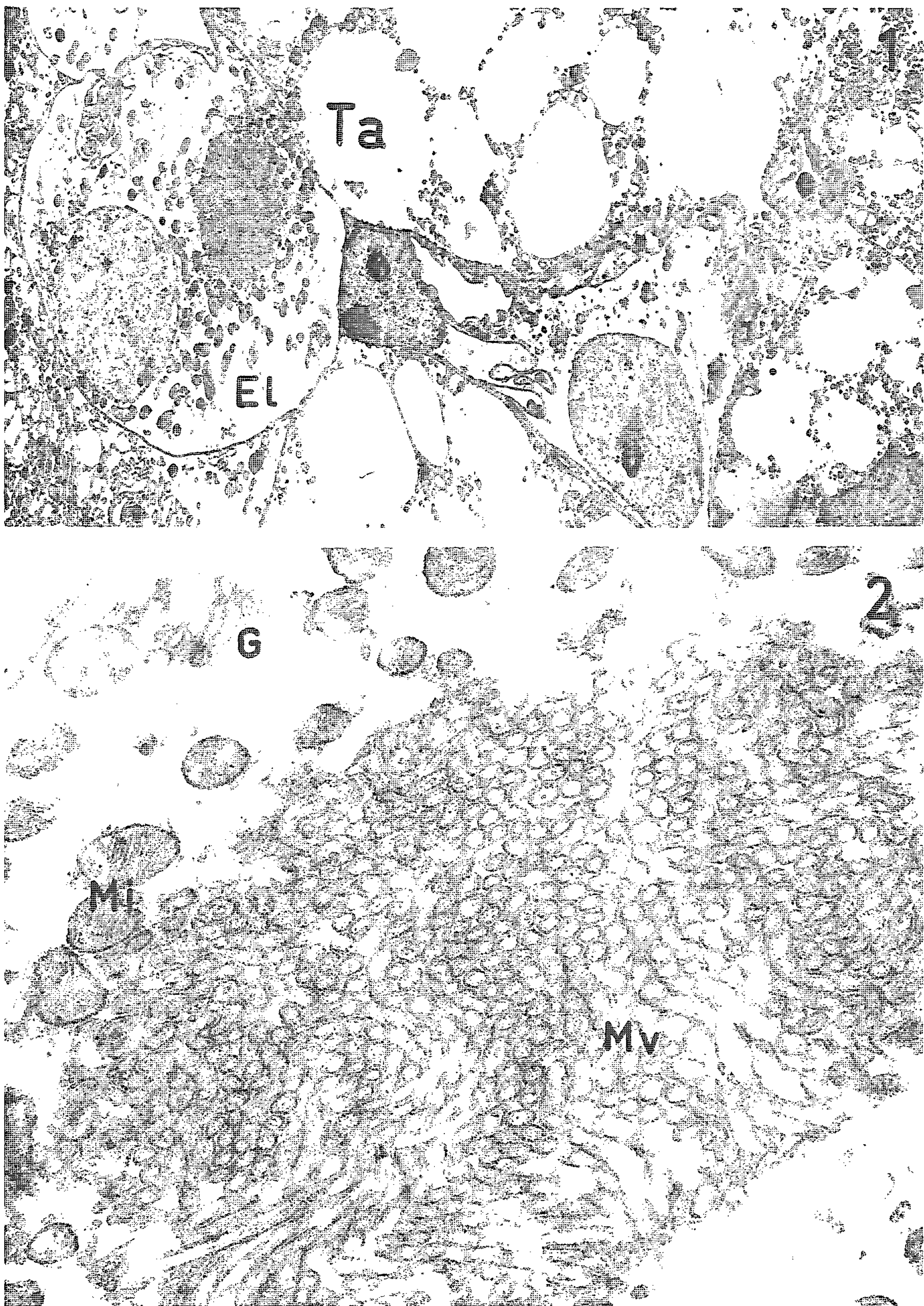
Fig. 2. — Détail de la figure 1 à un plus fort grossissement, montrant les microvillosités. *G*, appareil de Golgi (G × 50 000).

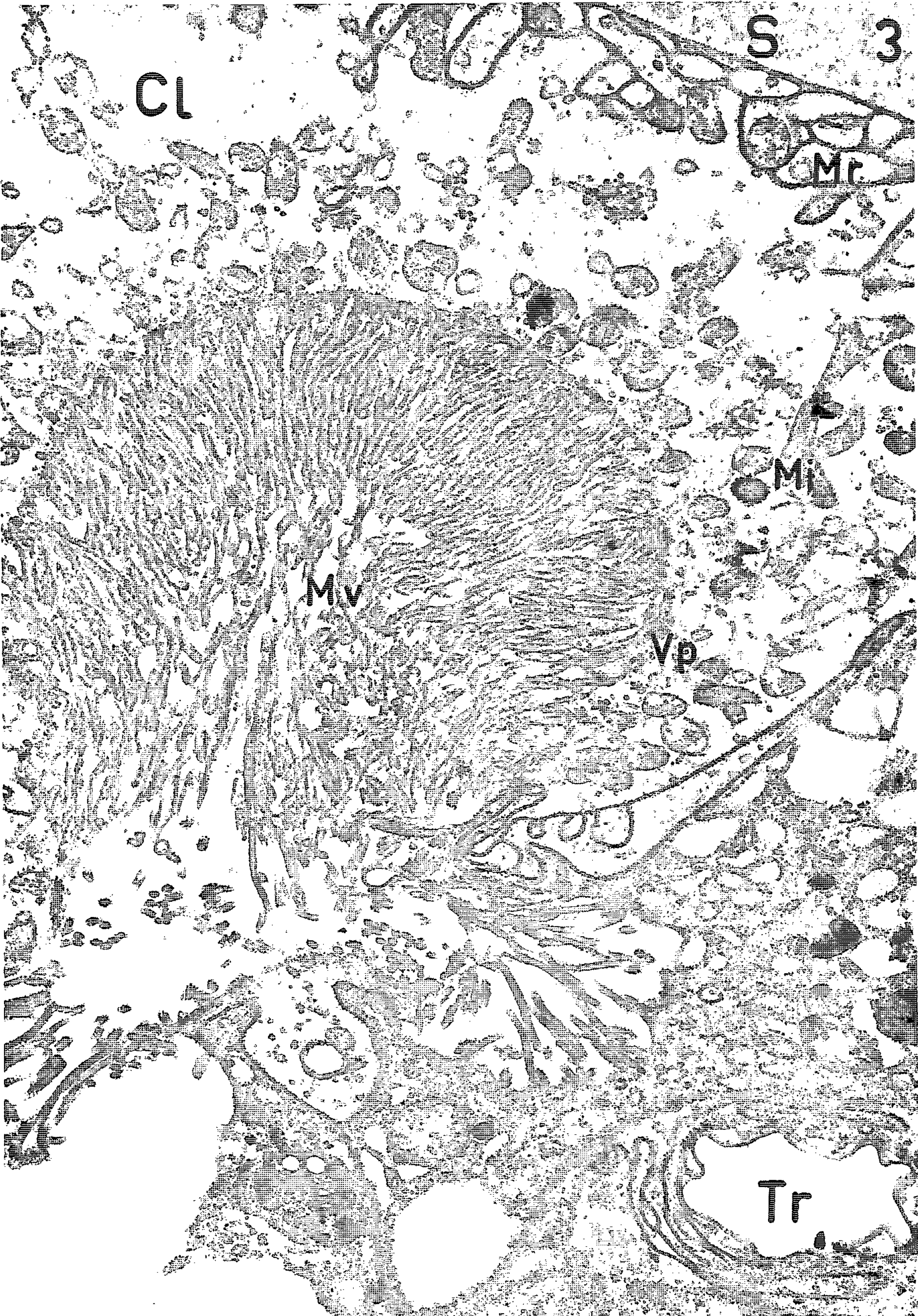
Planche II.

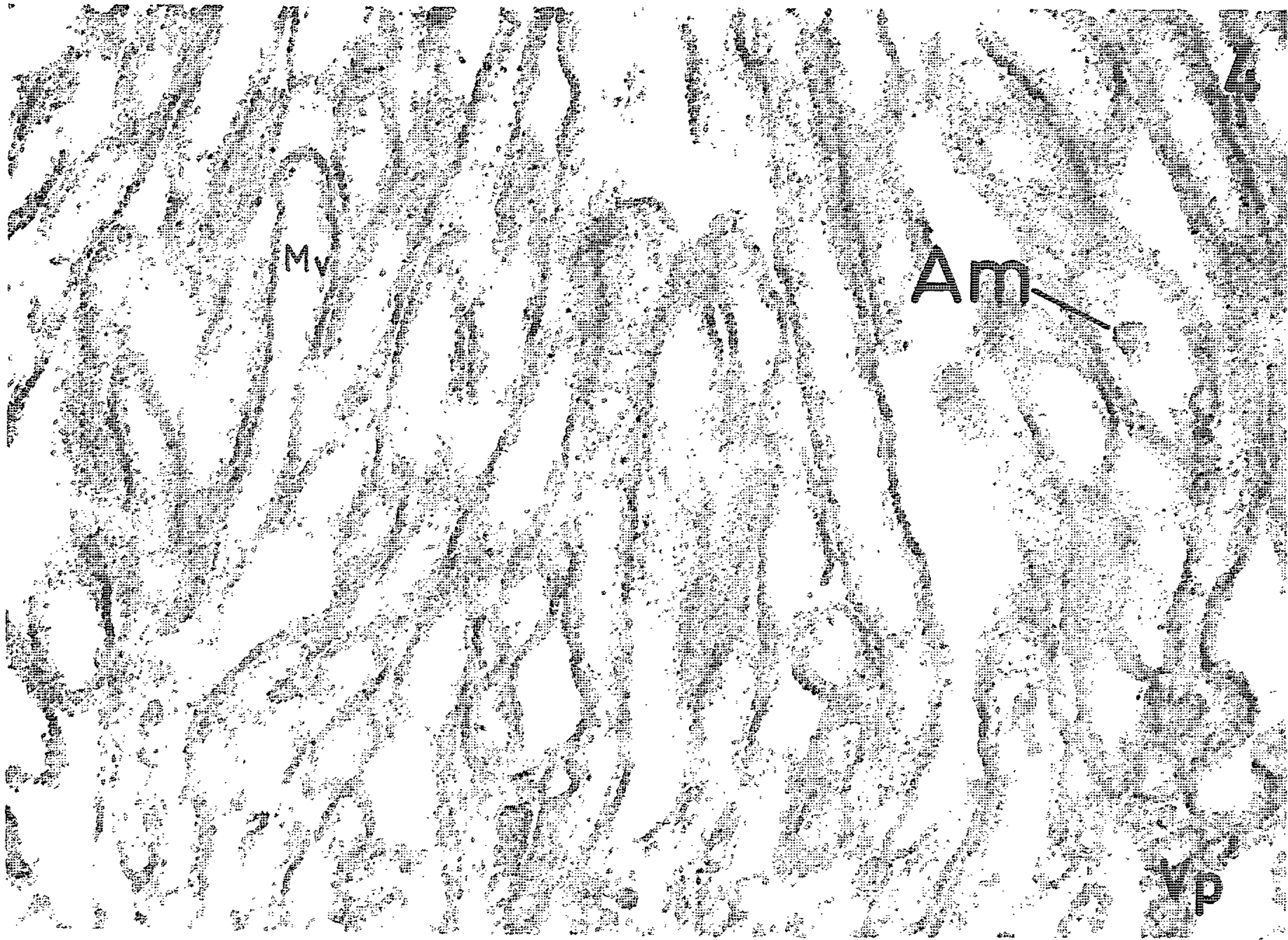
Fig. 3. — Coupe du tissu royal montrant trois endolophocytes, leurs villosités et les membranes réfléchies. *S*, sang; *Mr*, membranes réfléchies; *Tr*, trachée (G × 15 000).

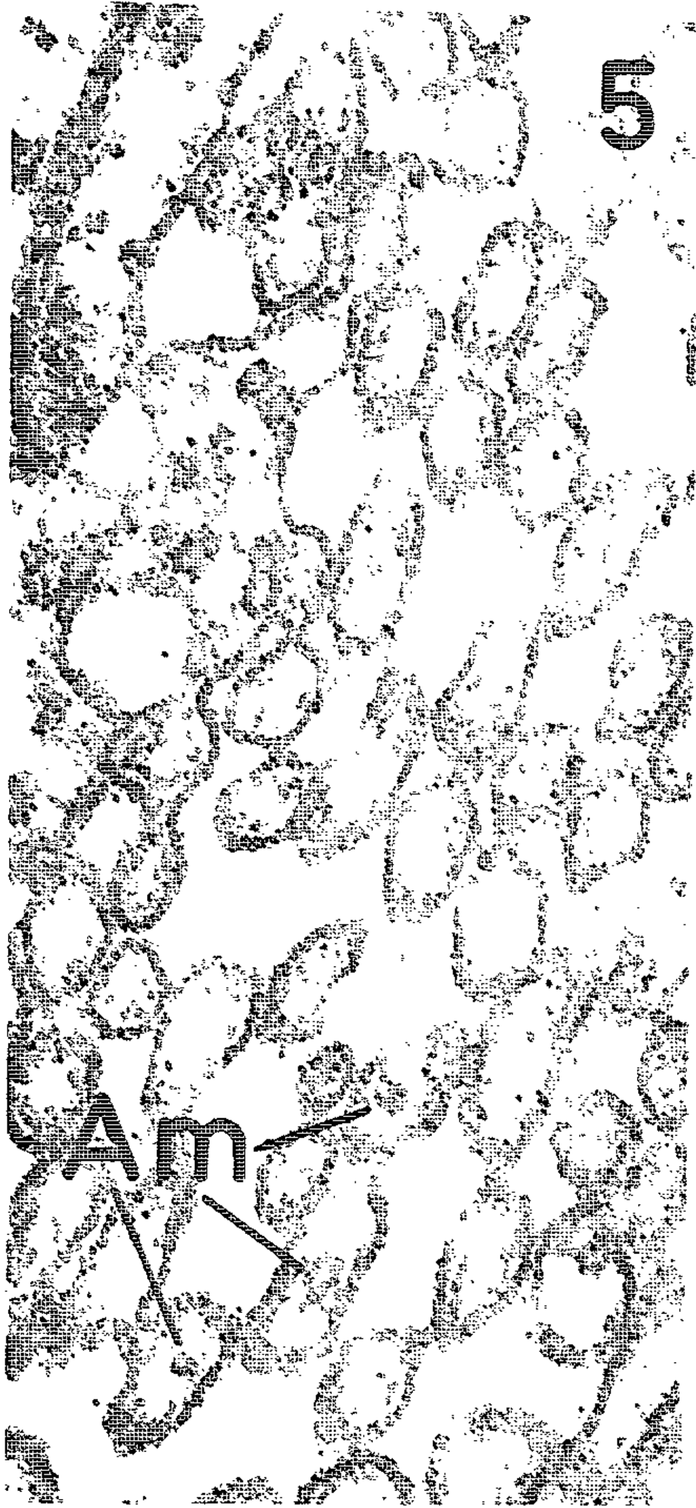
Planche III.

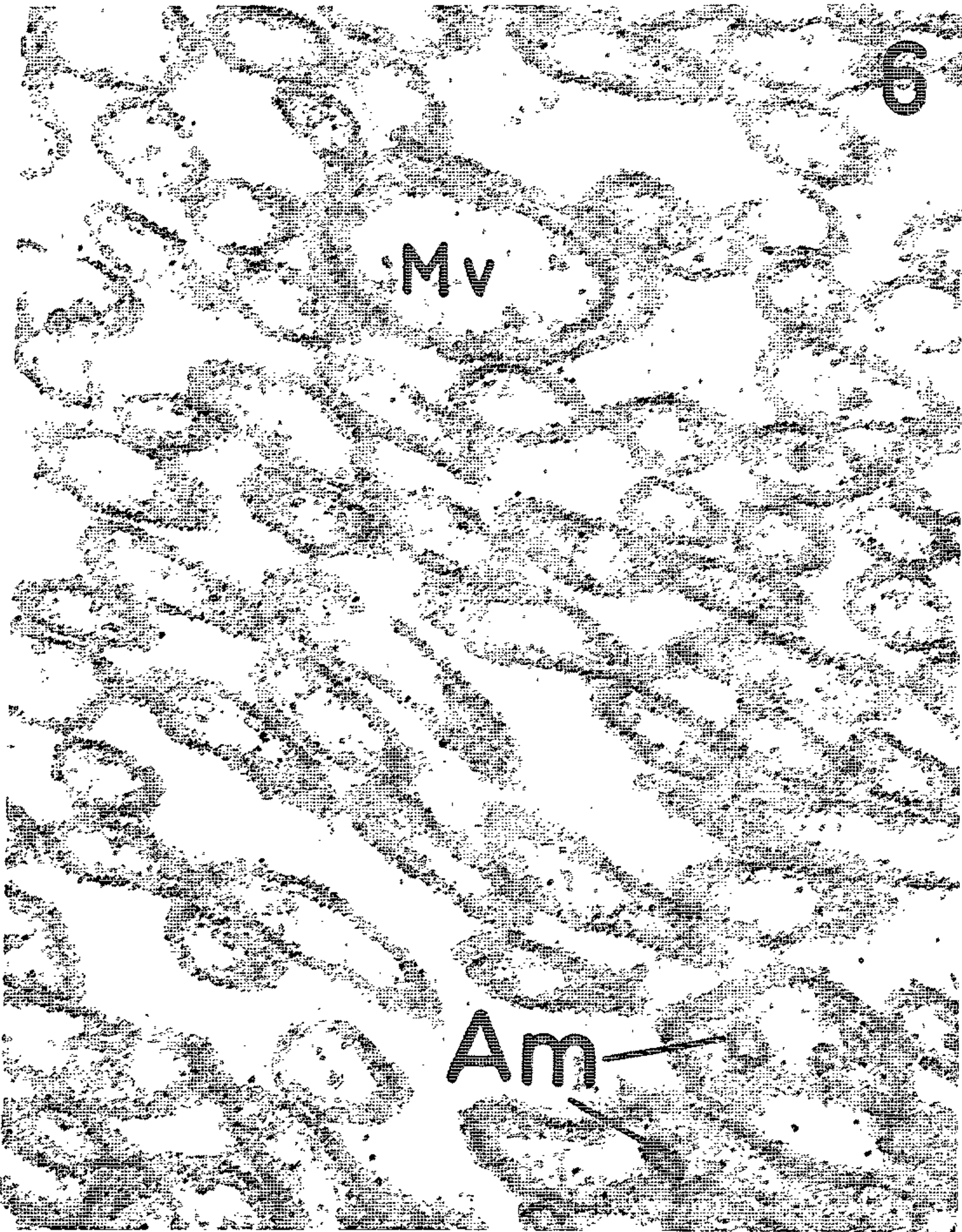
Fig. 4, 5 et 6. — Détail des villosités, montrant leur membrane à double contour, leur axe central et les vésicules de pinocytose. *Am*, axe médian; *Vp*, vésicule de pinocytose (?) (G × 75 000).


Ta
El
1
G
2
Mi
Mv


S
3
Cl
Mr
Mi
Mv
Vp
Tr


4
Mv
Am
Vp


5
Am


6
Mv
Am

toplasme hypertrophié) et, peut-être, le formateur de produits d'excrétion grâce aux endolophocytes.

Insistons sur le fait que la cellule adipeuse ne manifeste ses potentialités que dans la reine de Termite, laquelle possède deux grandes particularités physiologiques : elle reçoit une alimentation composée exclusivement de salive, très riche en protéines, tandis qu'elle produit des œufs d'une façon continue (arrêt hivernal excepté) et en grand nombre. L'afflux des protéines alimentaires et la nécessité de les métaboliser pour les rendre utilisables par les ovocytes paraissent liés aux métamorphoses du corps adipeux.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3596.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S.*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

HISTOPATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Différences suivant les Mammifères du comportement du poumon vis-à-vis de l'empoussiérage. Leur importance pour le choix d'un animal test* [1]. Note (*) de MM. **Albert Policard**, Membre de l'Académie, **André Collet** et **Jean-Charles Martin**.

En raison de la disposition histologique de ses dernières voies bronchiolaires, le poumon du Chat réagit comme celui de l'Homme à l'action des poussières minérales. Pour cette raison, il constitue l'animal de choix pour les études expérimentales sur les pneumoconioses.

Dans les conditions actuelles de la technique, les réactions des cellules phagocytaires conjonctives ou pulmonaires vis-à-vis des particules minérales semblent identiques pour les diverses espèces de Mammifères. On n'observe pas de différences, de nature tout au moins, dans les réactions cytologiques de l'Homme, de la Souris, du Rat, du Cobaye, du Lapin et du Chat. On peut donc raisonnablement extrapoler les résultats observés d'une espèce à l'autre, en particulier d'un animal à l'homme. Par contre, il n'en est pas de même en ce qui concerne les modifications histologiques des organes respiratoires. Les altérations anatomiques entraînées par un empoussiérage minéral expérimental diffèrent sensiblement suivant les espèces. Des empoussiérages, identiques par leur nature chimique, leur durée et leur concentration, fourniront des images lésionnelles pulmonaires fort distinctes. Dans ces conditions, une extrapolation d'une espèce à une autre implique de fortes réserves. Une telle extrapolation étant un des éléments des recherches expérimentales, ces différences doivent être examinées de près.

Au cours de travaux expérimentaux sur la pathogénie des pneumoconioses, nous avons été conduits à rechercher l'animal de laboratoire chez lequel les réactions histopathologiques pulmonaires se rapprochent le plus de celles de l'espèce humaine. Ces recherches nous ont montré qu'un animal de laboratoire commode, très voisin de l'Homme par ses réactions pulmonaires aux poussières minérales, était le Chat. Cette conclusion repose sur un certain nombre de constatations.

Entre le Chat d'une part, et les Rongeurs (Rats, Cobayes, Souris) d'autre part, il existe des différences nettes dans les dépôts de poussières résultant d'empoussiérages identiques par des charbons ou un mélange charbon-quartz ou de bioxyde de titane. Chez le Chat, les cellules à poussières forment des dépôts autour des bronchioles et parfois des artérioles; les alvéoles sont relativement vides. Chez les Rongeurs, les dépôts sont abondants dans les alvéoles et y déterminent la lésion connue sous le nom d'alvéolite à poussière; les dépôts intrapulmonaires péribronchiolaires et périartériolaires sont exceptionnels. On peut en conclure : 1° que les alvéoles se vident plus difficilement de leurs poussières chez les Rongeurs que chez le Chat; et, 2°, que le passage des cellules à poussières des alvéoles

dans le tissu interstitiel du poumon, s'opère plus aisément chez le Chat que chez les Rongeurs.

Si l'on observe plus tardivement les dépôts coniotiques, les différences du début sont encore plus accentuées. Chez le Cobaye, par exemple, les cellules à poussières se groupent dans quelques alvéoles voisins, proches des terminaisons bronchiolaires, en un processus de rassemblement (focalisation) très particulier qui progresse avec le temps. Chez le Chat au contraire, les dépôts périvasculaires et péribronchiques aboutissent parfois, après six mois d'évolution, à la constitution de véritables nodules fibroconiotiques, centrés par un couple bronchiolovasculaire et correspondant, dans certains cas, à des lésions bronchiolaires. Il est alors difficile de reconnaître les lésions expérimentales des lésions humaines précoces.

Ces différences ne semblent pas affecter sensiblement l'épuration bronchique, c'est-à-dire le rejet de cellules à poussières par les bronches vers l'extérieur. Les expériences ont jusqu'ici montré que cette épuration est quantitativement semblable dans les deux types d'animaux.

Les images histopathologiques obtenues expérimentalement chez le Chat par ces empoussiérages et celles montrées par des poumons humains après des empoussiérages peu considérables ou de courte durée (cas des poumons « empoussiérés » obtenus par exérèse chirurgicale chez des mineurs de charbon), sont très voisines. Elles sont très distinctes, au contraire, de celles des rongeurs empoussiérés.

Une observation non expérimentale d'empoussiérages spontanés au charbon conduit à la même conclusion. Dans les galeries de mines de charbon vivent des rats attirés par les restes de nourriture laissés par les mineurs. Ces rats entraînent la présence de chats. Tous ces animaux respirent le même air empoussiéré que les mineurs. Les examens pathologiques de ces rats et de ces chats empoussiérés d'une façon en quelque sorte naturelle, permettent de constater les mêmes différences de localisation intrapulmonaire des cellules à poussières que dans les empoussiérages expérimentaux.

On peut tirer de ces faits plusieurs conclusions. Dans certaines espèces de Mammifères (Homme, Chat), les poussières passent plus facilement des alvéoles dans l'interstitium pulmonaire que dans d'autres espèces (Rongeurs), dans lesquelles ce passage est plus difficile. Chez l'Homme et le Chat, la circulation des cellules à poussières dans le tissu conjonctif interstitiel du poumon se fait plus facilement que chez les Rongeurs. Chez ces derniers, les cellules à poussières, formées dans les alvéoles, y demeurent fixées et entraînent ainsi la formation d'alvéolites à poussières. Elles passent très difficilement dans l'intérieur même du tissu pulmonaire.

Les mécanismes de ces différences morphologiques sont assez difficiles à préciser. Au niveau de la paroi des alvéoles aucune disposition n'a pu être constatée, même au microscope électronique, qui permette d'expliquer

ces différences de passage des cellules à poussières directement de l'alvéole dans l'interstitium pulmonaire. Les caractères inframicroscopiques des macrophages alvéolaires semblent être identiques dans toutes les espèces, même au microscope électronique. Par contre, une différence histologique doit être relevée qui pourrait intervenir dans ces variations spécifiques de comportement. Chez les Rongeurs, les canaux alvéolaires qui unissent l'extrémité des bronchioles aux alvéoles, sont relativement courts, l'épithélium cylindrique cilié des bronchioles s'étend presque jusqu'aux alvéoles. Au contraire, chez l'Homme comme chez le Chat, entre l'extrémité des bronchioles à épithélium cilié et les premiers alvéoles s'étend un segment bronchiolaire à cellules cubiques non ciliées, avec certaines cellules spéciales (cellules de Clara) suivi par le canal alvéolaire relativement long. Ces faits permettent de penser que le passage des cellules à poussières nées dans l'alvéole, pourrait avoir lieu au niveau de cette zone de transition bronchiolaire alvéolaire. Dans cette zone, après empoussiérage expérimental, on constate toujours des cellules à poussières accrochées à ce niveau, spécialement en ces points décrits en histologie comme pédicules d'insertion des alvéoles sur le canal alvéolaire.

En dehors de ce problème encore en suspens, une conclusion peut être tirée des constatations exposées ci-dessus. Pour l'étude expérimentale des lésions du tissu pulmonaire dans les pneumoconioses, un animal de choix est le Chat, en raison de la ressemblance avec le comportement du tissu pulmonaire humain vis-à-vis des poussières de charbon.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) Travail effectué avec l'aide de la Haute Autorité de la Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier.

(Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France Verneuil-en-Halatte, Oise.)

ZOOLOGIE. — *L'anneau gonopodial (VII*^e^*) de* Callipus *et ses homologies avec les VII*^e^ *et VIII*^e^ *diplosomites des Colobognathes (Myriapodes : Diplododes, Chilognathes).* Note (*) de M. **Jean-Marie Demange**, présentée par M. Louis Fage.

La différence fondamentale, admise classiquement, entre les Colobognathes et les autres Chilognathes, selon laquelle les deux paires de gonopodes des premiers appartiendraient aux métamères postérieur et antérieur des diplosegments VII et VIII, au lieu du seul VIIe, n'est qu'apparente. Cette différence de position des pattes copulatrices est le résultat, au moins chez *Callipus*, de la coalescence des deux diplosegments VII et VIII des Colobognathes en un seul apparent (VIIe). Des sclérifications (vestiges sternaux) antérieure et postérieure, par rapport aux gonopodes, les gonopodes eux-mêmes et une paire de pattes ambulatoires (9e), auxquels sont attachés des muscles particuliers, sont les témoignages de cette coalescence.

Les Colobognathes (*Polyzonium* par exemple), premier ordre de Chilognathes, présentent des organes copulateurs dérivés de pattes ambulatoires à peine modifiées et sont considérés comme primitifs. Ces pattes copulatrices sont les 9e et 10e paires de pattes, de sorte qu'on compte huit paires d'appendices ambulatoires normaux prégonopodiaux. Chez les autres Chilognathes, il n'y a que sept paires de pattes ambulatoires entre la tête et les gonopodes.

Nous avons déjà eu l'occasion, à plusieurs reprises [(1) à (4)], de publier les résultats de nos recherches sur le thorax des Diplopodes, Colobognathes exclus, et considérons que le premier anneau (collum) est apode et que les trois suivants possèdent chacun une paire de pattes, les 5e et 6e (début du tronc) ayant normalement deux paires d'appendices. Étant donné que les Colobognathes possèdent une paire de pattes supplémentaire, deux questions se posent :

1° La paire de pattes ambulatoires supplémentaire appartient-elle à l'un des anneaux pourvus d'une seule paire d'appendices?

2° Les organes copulateurs sont-ils issus des mêmes paires de pattes chez les uns et chez les autres?

L'explication du phénomène a donné lieu à deux hypothèses. La première, représentant l'opinion classique, est que les gonopodes résultent de la transformation des pattes postérieure et antérieure des diplosegments VII et VIII. Ce qui revient à dire que les pattes copulatrices des Colobognathes dérivent des 9e et 10e paires d'appendices ambulatoires du corps, tandis que chez les autres Chilognathes elles sont issues des 8e et 9e paires. La seconde hypothèse, due à H. W. Brolemann (5), admet comme principe l'appartenance des pattes copulatrices uniquement au VIIe diplosegment. C'est, au contraire, le IVe anneau qui présente deux paires de pattes ambulatoires au lieu d'une seule.

Afin de trancher cette question, la musculature des sept premiers anneaux des Colobognathes a été étudiée.

....

Nous basant sur les faisceaux musculaires particuliers, trachéo-dorsaux, sterno-dorsaux, déjà mis en évidence [(1) à (4)], qui déterminent la position antérieure ou postérieure des appendices dans les diplosegments, l'ordre des huit paires d'appendices prégonopodiaux est le suivant :

P 1 : Appendices antérieurs du diplosegment II;					
P 2 : » » » III;					
P 3 : » » » IV;					
P 4 et P 5 :	Appendices antérieurs et postérieurs du diplosegment V;				
P 6 et P 7 :	»	»	»	»	VI;
P 8 et P 9 (copul.) :	»	»	»	»	VII;
P 10 (copul.) et P 11 :	»	»	»	»	VIII.

Dans ces conditions l'hypothèse soutenue par les auteurs en général est exacte et les gonopodes seraient dus à la modification d'appendices différents de ceux des autres Chilognathes.

Il faut néanmoins se garder de conclure trop hâtivement, car certaines espèces de Callipoidea, particulièrement celles du genre *Callipus*, présentent des formations curieuses.

En effet, en avant et en arrière des gonopodes, situés dans le VIIe anneau, se trouvent deux larges plages sclérifiées que H. W. Brölemann considère comme des épaississements de la membrane du sac gonopodial. En arrière de la sclérification postérieure se place, en outre, une paire de pattes ambulatoires normales. Les auteurs admettent que cette paire de pattes, la 9e, les gonopodes représentant la 8e paire, est la postérieure du diplosegment VII, une seule paire d'appendices étant modifiée en gonopodes dans ce groupe.

L'étude de la musculature indique que la question n'est pas aussi simple car, en dehors des muscles appartenant aux gonopodes, on remarque, insérées sur la plaque sclérifiée postérieure, trois séries musculaires : deux bandes musculaires portant de la pointe « angiocoxale » des gonopodes, deux faisceaux courts réunissant la sclérification et les poches trachéennes de la 9e paire de pattes et, enfin, deux muscles se croisant avant d'aboutir à la base des hanches de la 9e paire de pattes. Ces derniers faisceaux sont très caractéristiques chez les Diplopodes, car ils réunissent toujours les poches trachéennes d'une paire de pattes donnée aux hanches de la paire suivante. La présence des muscles courts reliant la plaque sclérifiée aux poches trachéennes de la 9e paire d'appendices, muscles longitudinaux ventraux, jointe aux muscles croisés font penser que la sclérification est un vestige trachéo-sternal. En outre, les faisceaux trachéo-dorsaux de la 9e paire de pattes ambulatoires indiquent qu'il s'agit de membres postérieurs du VIIe anneau. Nous sommes donc en présence, ici, pour un même anneau réputé diplosegmentaire, de deux paires d'appendices, gonopodes et 9e paires de pattes ambulatoires et du vestige d'une troisième paire ou, tout au moins, d'une plaque trachéo-sternale correspondante. Le fait qu'il existe en avant des gonopodes, une plage sclérifiée semblable

à une plaque postérieure identique, permet de supposer qu'il s'agit également d'un vestige trachéo-sternal bien que ne servant d'assise à aucun muscle caractéristique.

Chez *Callipus* le VIIe anneau possède, sous forme de vestige ou d'appendices développés, quatre appendices et trachéo-sternites.

Ceci nous amène à comparer ces éléments avec ceux déjà connus chez les Colobognathes. Nous constatons que jusqu'au VIe anneau les appendices sont homologues et disposés de même dans les deux groupes, mais que le VIIe anneau de *Callipus* correspond aux diplosegments VII et VIII réunis des Colobognathes. En effet, la plage sclérifiée antérieure de *Callipus* correspond à la 8e paire de pattes des Colobognathes, les gonopodes (8e paire apparente) aux gonopodes (9e) des Colobognathes, la sclérification postérieure à la deuxième paire de gonopodes (10e) et la paire de pattes ambulatoires (9e apparente) à la 11e des Colobognathes.

Il semble donc que le VIIe anneau des *Callipus* soit le résultat de la coalescence de deux diplosegments VIIe et VIIIe des Colobognathes. Les *Callipus*, à l'inverse des autres Chilognathes [6] conserveraient ainsi les traces d'une condensation des métamères de la région gonopodiale. Il n'est pas impossible, d'autre part, que le métamère antérieur du complexe segmentaire ait été, en partie ou complètement inhibé, et que la sclérification antérieure, en l'absence de muscles directeurs, ne soit, effectivement, qu'une induration du sac gonopodial. Quoiqu'il en soit, au moins trois paires d'appendices ou trachéo-sternites sont visibles dans le VIIe anneau.

En conclusion, les gonopodes des Colobognathes et des autres Chilognathes sont issus de la transformation des mêmes appendices. La différence existant dans le nombre des pattes ambulatoires prégonopodiales doit être recherchée dans la disparition ou la non apparition d'un paire d'appendices (8e) chez les autres Chilognathes. En outre, le VIIe anneau des *Callipus* renferme quatre métamères correspondant à deux diplosomites, VIIe et VIIIe, des Colobognathes.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

[1] J.-M. DEMANGE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2817.

[2] J.-M. DEMANGE, *Bull. Mus. Hist. nat.*, 34, 1962, p. 3555.

[3] J.-M. DEMANGE, *Ibid.*, 34, 1962, p. 467.

[4] J.-M. DEMANGE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3347.

[5] H. W. BRÖLEMANN, *Faune de France, Diplopodes, Chilognathes*, 1935.

[6] Il se pourrait que certaines « anomalies » musculaires situées en avant et en arrière du sac gonopodial, au niveau des 7e et 10e paires de pattes ambulatoires des autres Chilognathes, soient des vestiges très imprécis, moins nets, d'un phénomène identique à celui qu'on observe chez *Callipus*.

(*Laboratoire de Zoologie, Arthropodes du Muséum,*
61, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

ENTOMOLOGIE. — *L'importance du tronc du Genévrier dans le peuplement entomologique de la couronne.* Note (*) de M. **Jean Lepointe**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans le but de mettre en lumière le rôle du tronc comme élément de liaison sol-feuillage pour la faune, nous avons procédé du 11 octobre au 29 octobre 1963 aux expériences suivantes :

1. Mise en place à 4 m l'un de l'autre de *deux genévriers artificiels* à port de parasol. Troncs constitués par de vieilles poutres de chêne de 2,50 m de haut et 14 cm de large, surmontées chacune d'une grille en bois horizontale de 2×2 m de côté où l'on devait accrocher de nombreux rameaux de *Juniperus communis* sur une épaisseur de 70 à 40 cm (centre à pourtour). L'un de ces « parasols » déjà construit en 1962 avait servi à des expériences précédentes (étude des migrations verticales des Collemboles, automne 1962) (1).

2. Après pose d'un *anneau de glu* sur le tronc de l'un d'eux à mi-hauteur, garniture des grilles par des rameaux de *Juniperus*, le 11 octobre 1963.

3. Début des observations le 14 : cinq prélèvements horaires au sélecteur (2) sur chacun des arbres (10 par jour) de 11 h à 16 h avec relevés thermohygrométriques, ceci pendant 7 jours, en tout 30 prélèvements sur chaque arbre.

4. Enlèvement de l'anneau de glu le 23 octobre 1963; examen de l'arbre du 25 au 29 au sélecteur; cinq prélèvements horaires journaliers pour comparaison avec les résultats des observations précédentes.

Durant toute cette période, nous avons bénéficié à Pinsac (Lot) d'un beau temps ensoleillé avec brouillard matinal se dissipant vers 11 h.

Résultats des observations. — Les 7 jours d'observations comparatives du 14 au 23 octobre, nous font ressortir une considérable différence dans tous les domaines entre arbre artificiel avec anneau de glu et témoin.

1. *Total des captures :*

Témoin : 118 Arthrop. capturés (densité : 4,64 %).

Arbre avec anneau : 26 Arthrop. capturés (densité : 1,24 %).

Familles représentées :

Témoin : 19 familles : Formicides, Chloropides, Argiopides, Psocides, Salticides, Silphides, Oribatides, Psychodides, Polyxénides, Sciarides, Chironomides, Aphides, Phorides, Chrysomélides, Chalcidides, Calliphorides, Tachinides, Scatopsides, Phalangiides.

Arbre avec anneau : cinq familles seulement : Oribatides, Argiopides, Thomisides, Sciarides, Chloropides.

2. *Nature des courbes fauniques.* — Les courbes de variations fauniques ne sont pas les mêmes :

Celles du genévrier témoin sans anneau sont « hygrophiles », variant avec la courbe hygrométrique (3).

Celles de l'arbre avec anneau de glu sont mixtes à dominance « xérophile, (variation inverse de la courbe hygrométrique) (3).

La contre-épreuve du 25 au 29 octobre : examen du Genévrier après enlèvement de l'anneau de glu (3 jours et demi d'observations, 18 prélèvements) fait apparaître les faits suivants :

1° Relèvement de la densité faunique qui passe de 1,24 à 4 %; 53 captures dont 26 pendant la seule journée du 29 octobre 1963 (contre 26 en 7 jours et 30 prélèvements avec anneau); 13 familles : en plus des 5 citées plus haut, 8 autres font leur apparition : Psocides, Platypézides, Drosophilides, Formicides, Mycétophilides, Chironomides, Cératopogonides, Curculionides.

2° Les courbes de variation faunique accusent une dominance *hygrophile* sauf celle du 29 octobre 1963 qui reste de type traditionnel.

Le rôle du tronc dans le peuplement du feuillage éclate nettement par l'abondance en individus et en familles représentées dans la faune de « l'arbre » témoin examiné : abondance que commence à acquérir rapidement l'autre « arbre artificiel », l'anneau de glu une fois enlevé.

Il est remarquable de constater que l'*anneau de glu, donc l'obstacle au peuplement du feuillage par les marcheurs, élimine du feuillage nombre des représentants des groupes ailés*, ce qui vient à l'appui d'autres observations qui nous amenaient à penser que nombre de Diptères, surtout Nématocères, se déplaçaient surtout à l'aide de leurs pattes.

Inversement, certains animaux aptères (Arachnides) se trouvent dans le feuillage du genévrier parasol, après pose de l'*anneau de glu*. Dans le cas des Araignées, toutes de petite taille, il est vraisemblable qu'il s'agit de jeunes venues par vol aérostatique. Pour ce qui est des Oribatides, d'ailleurs peu fréquents, il s'agit peut-être d'un phénomène de phorésie.

Conclusion. — Nous mettons en évidence à propos du Genévrier, un mécanisme jusqu'à présent inconnu du peuplement des arbres : le fait que l'invasion de certains arbres se fait surtout en suivant le tronc; et *que beaucoup d'insectes ailés ne se servent pas alors de leurs ailes*. Il reste à savoir quelle est l'importance du tronc comme route d'invasion chez d'autres espèces d'arbres et en particulier chez les arbres à feuilles caduques; il est à peine besoin de souligner les applications pratiques que pourraient comporter de telles recherches.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) J. Lepointe, *Rev. Zool. agric. et appliquée*, 1er trimestre 1963, nos 1-3, p. 1-4.

(2) J. Lepointe, *Vie et Milieu*, 7, fasc. 2, 1956, p. 233-241.

(3) J. Lepointe, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3207.

(*Laboratoire d'Éthologie expérimentale, École Pratique des Hautes Études, Paris, 27, rue du Docteur Grenier, Marseille, 13e.*)

CYTOLOGIE. — *Observations sur l'ultrastructure des capillaires fœtaux dans les villosités du placenta humain.* Note (*) de Mme **Jeanine Nguyen H. Anh** et M. **Maurice Panigel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude de l'évolution ultrastructurale des capillaires fœtaux dans les villosités placentaires humaines présente un grand intérêt pour l'interprétation des mécanismes régissant leur perméabilité. Nous précisons ici l'image des contacts entre cellules endothéliales ainsi que leur infrastructure et leur disposition autour de la lumière. Nous confirmons la présence de péricytes dans la tunique de ces capillaires et décrivons l'ultrastructure de ces cellules ainsi que l'évolution des enveloppes péricapillaires.

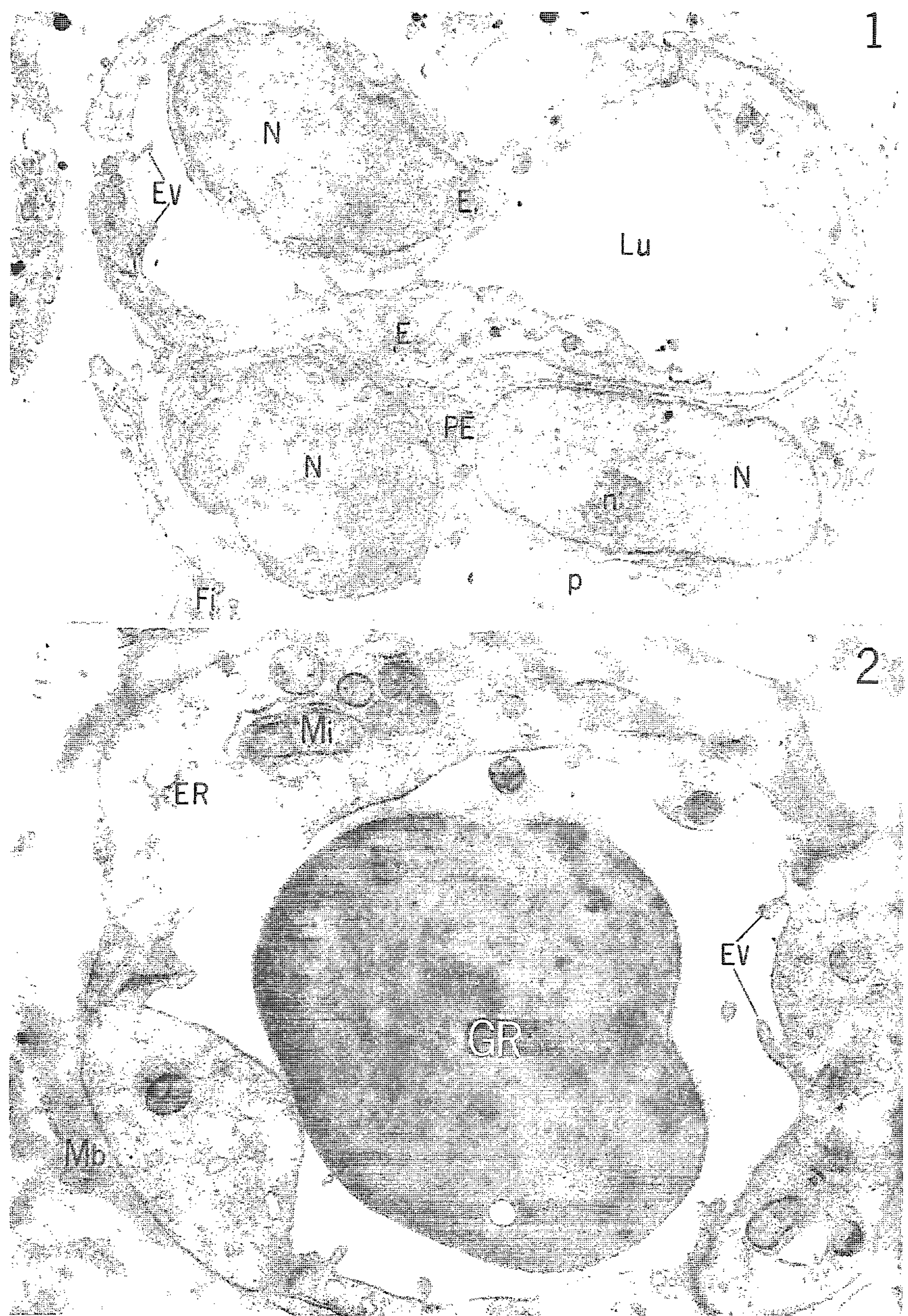
Des publications récentes sur l'ultrastructure des capillaires sanguins de divers organes ont déjà porté sur la cytologie de l'endothélium, ont établi l'existence des péricytes et ont précisé la nature des contacts intercellulaires. Depuis quelques années, l'ultrastructure des capillaires fœtaux a été étudiée dans le placenta humain. Très récemment, plusieurs auteurs [entre autres (1) à (4)], ont proposé une nouvelle image de l'endothélium de la barrière placentaire humaine. L'examen des nombreuses micrographies électroniques que nous avons effectuées (après inclusion à l'Epikote 812, de villosités placentaires à différents stades de la grossesse), nous a apporté des précisions nouvelles sur la constitution de la paroi des capillaires fœto-placentaires et sur l'évolution de leur ultrastructure.

A tous les stades étudiés, la paroi des capillaires est essentiellement formée par le revêtement endothélial limitant directement la lumière. Nous n'avons jamais observé de couche endocapillaire recouvrant la face interne de l'endothélium. Le diamètre des capillaires villositaires s'accroît considérablement du troisième mois jusqu'au terme, leur lumière se dilate et devient circulaire. Par contre l'épaisseur de l'endothélium lui-même ne semble pas varier notablement : il a plutôt tendance à s'amincir au moment du terme (l'épaisseur, là où ne se trouve pas le noyau, répond approximativement aux valeurs suivantes : 0,5 à 4 μ le troisième mois, 0,25 à 3 μ à terme). L'hypertrophie et la dilatation du réseau des capillaires villositaires au moment du terme, les amènent à refouler le stroma conjonctif qui les entoure. Certains capillaires s'accolent à la membrane basale trophoblastique et vont même parfois déprimer la partie profonde du syncytium ou des cellules résiduelles de la couche de Langhans, se rapprochant ainsi progressivement du lac sanguin maternel intervilleux.

Explication des Planches.

Planche I.

Fig. 1. — Capillaire fœtal dans une villosité d'un placenta d'environ trois mois (G × 5 250).
Fig. 2. — Capillaire fœtal dans une villosité d'un placenta à terme (G × 21 250).


1
N
Ev
E
Lu
E
PE
N
N
n
p
Fi
2
Mi
ER
EV
GR
Mb

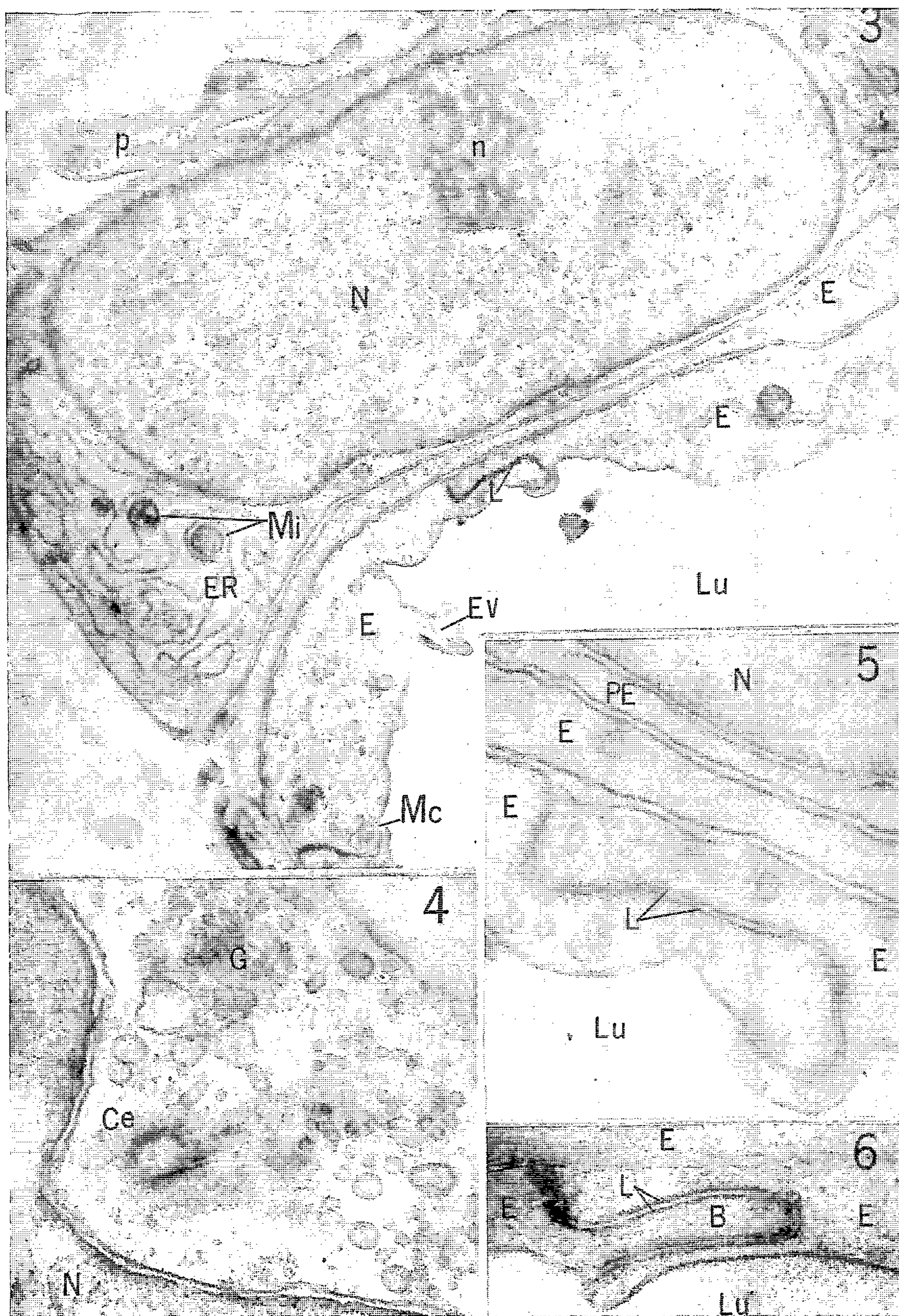

3
p
n
N
E
E
L
Mi
ER
Lu
EV
E
Mc
5
N
PE
E
E
L
E
Lu
4
G
Ce
N
6
E
L
E
B
E
Lu

Planche II.

Fig. 3. — Paroi d'un capillaire dans un placenta d'environ trois mois : ultrastructure du tube endothélial et d'un péricyte (G × 14 500).

Fig. 4. — Le centriole d'une cellule endothéliale : villosité placentaire à terme (G × 48 250).

Fig. 5. — Capillaire villositaire d'environ trois mois : zones de jonction entre les cellules endothéliales (G × 58 750).

Fig. 6. — Mêmes jonctions dans une villosité à terme (G × 58 750).

Infrastructure de l'endothélium. — A tous les stades, la surface de l'endothélium bordant la lumière des capillaires présente de nombreuses irrégularités de contour répondant selon l'endroit, aux variations considérables d'épaisseur de la couche endothéliale. De plus, la membrane cytoplasmique se soulève en un certain nombre d'évaginations (Év) se projetant dans la lumière (Lu). Il convient de noter que ces évaginations sont particulièrement fréquentes au niveau des jonctions entre cellules du revêtement endothélial. On observe également des microcryptes (Mc), communiquant avec la lumière (*fig.* 3), qui semblent être à l'origine de nombreuses vésicules (v) disséminées dans tout le cytoplasme. On note aussi la présence de nombreux organites cytoplasmiques : petites mitochondries (Mi), rares canalicules plus ou moins dilatés bordés de grains de Palade (ergastoplasme, ER). Les cellules endothéliales montrent jusqu'au terme, à proximité du noyau (N), un centriole (Ce) près duquel se reconnaissent des formations golgiennes (G) (*fig.* 4).

Jonction entre les cellules endothéliales (*fig.* 5 et 6). — Les coupes transversales de capillaires montrent à tous les stades qu'il existe un chevauchement longitudinal sur une grande étendue des extrémités des cellules du revêtement endothélial (E). D'où l'aspect généralement bistratifié de ce revêtement qui ne présente aucune solution de continuité de type « pore ». Il n'existe pas de « ciment » liant entre elles les cellules endothéliales. Ces dernières sont simplement séparées par un espace vide qui varie selon les endroits de 20 à 100 Å. Au niveau des jonctions entre cellules endothéliales (couche limitant la lumière du capillaire), les membranes cytoplasmiques, plus ou moins sinueuses, sont soulignées de chaque côté par un liseré osmiophile (L). L'image de ces contacts est généralement du type « bouton-pression » (B, *fig.* 6) et l'espace intercellulaire y est réduit à son minimum.

Enveloppes péricapillaires. — *La membrane basale* (Mb) de l'endothélium, à peine visible au troisième mois, devient plus nette au moment du terme mais, qu'elle soit homogène ou fibreuse, elle est toujours difficile à délimiter. En effet, elle entre en contact avec les fibres collagènes du stroma conjonctif péricapillaire et là où le capillaire se rapproche du trophoblaste, elle touche à la membrane basale de celui-ci.

Le tube endothélial est recouvert par endroits par de grandes cellules (PE, *fig.* 1 et 3) qui lui sont étroitement accolées. Ces cellules qui

s'observent jusqu'au terme, ont l'ultrastructure caractéristique des péricytes déjà décrits [(1), (4)]. Nous avons observé que l'espace qui sépare les péricytes de la face externe de l'endothélium n'est pas plus important que celui qui sépare les couches de cellules endothéliales entre elles. Ces péricytes possèdent un gros noyau ovalaire (N) renfermant un volumineux nucléole (n). Leur cytoplasme, à contour irrégulier (p) du côté du stroma conjonctif, se caractérise par un ergastoplasme bien développé présentant de nombreuses citernes dilatées (ER). On y observe également quelques petites mitochondries (Mi).

Au voisinage des capillaires, on peut noter la présence de quelques fibroblastes (Fi) et de fibres conjonctives collagènes. Ces fibres sont particulièrement nombreuses dans les villosités placentaires ayant atteint le terme.

Conclusions. — L'évolution ultrastructurale des éléments constituant la paroi des capillaires fœtaux dans les villosités placentaires, indique de façon certaine la *participation active* du cytoplasme endothélial et peut-être des péricytes aux mécanismes d'échanges à travers cette partie de la barrière placentaire. D'autre part, la disposition des cellules formant le tube endothélial, le chevauchement de leurs extrémités, l'aspect des jonctions intercellulaires (pas de « pores » ni de « ciment ») suggèrent la possibilité de *transferts passifs* à travers des espaces intercellulaires anormalement dilatés, conséquence d'une pression sanguine intracapillaire accrue ou de modifications pathologiques. L'observation au microscope électronique de la paroi des capillaires villositaires après perfusion prolongée de la circulation fœto-placentaire ainsi que la mise en évidence d'altérations pathologiques ultrastructurales du revêtement endothélial, pourra délimiter la part qui revient à chacun de ces facteurs dans le déterminisme de la perméabilité placentaire.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) M. Arnold, H. F. Geller et D. Sasse, *Arch. Gynäk.*, 196, 1961, p. 238-253.
(2) T. Wakitani, *J. Japan. Obstetr. Gynecol. Soc.*, 8, 1961, p. 208-224.
(3) R. Sermann et A. Rigano, *Arch. Ostet. Ginecol.*, 67, 1962, p. 523-562.
(4) J. A. G. Rhodin et J. Terzakis, *J. Ultrastruct. Res.*, 6, 1962, p. 88-106.

(*Laboratoire C. N. R. S. de Microscopie électronique appliquée à la Biologie*, 105, *boulevard Raspail et Unité I. N. H. de Physiologie placentaire, Hôpital Saint-Antoine, Paris.*)

CYTOLOGIE. — *Variations spontanées et expérimentales du nombre de nucléoles des noyaux somatiques chez l'Amphibien Urodèle* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Duprat**, MM. **André Jaylet** et **Jean-Claude Beetschen**, transmise par M. Albert Vandel.

Le nombre fondamental de nucléoles est de deux par assortiment chromosomique haploïde. La tendance des nucléoles à fusionner entre eux s'accentue, d'une part pendant la différenciation embryonnaire et, d'autre part, avec le degré de ploïdie. Elle est plus forte chez les noyaux triploïdes que chez les noyaux diploïdes dans les cultures cellulaires *in vitro*.

Chez l'Axolotl (1), comme chez *Amblystoma tigrinum* (2), chaque lot chromosomique haploïde ne renferme qu'un seul chromosome à satellite et il lui correspond un nucléole unique. Les noyaux des individus diploïdes normaux ont ainsi habituellement deux nucléoles, mais ce nombre peut être ramené à un seul chez certains d'entre eux par fusion entre les deux organites (2). Il en est de même chez l'Anoure *Xenopus* (3). Chez ces Amphibiens, les individus triploïdes ont normalement des noyaux à 3 nucléoles (1).

L'un de nous avait conclu trop rapidement à une situation identique chez le Pleurodèle (4), à la suite d'observations portant sur la présence de noyaux à un seul nucléole dans des coupes d'embryons haploïdes d'une part, d'autre part de nombreux noyaux à 3 nucléoles dans l'épiderme de mosaïques chromosomiques à base triploïde (mitoses à 36 chromosomes). Mais Fankhauser et Dluhy (5) ont signalé l'existence constante de noyaux à 4 nucléoles chez des individus *diploïdes* de Pleurodèle. Ce nombre est également celui de *Triturus viridescens*, où les fusions secondaires entre nucléoles ont été étudiées sur des fibroblastes vivants en culture *in vitro* (6). Outre la confirmation du nombre de base de 2 nucléoles pour *n* chromosomes chez le Pleurodèle, notre étude met en évidence une variabilité étendue du nombre total de nucléoles dans les différents noyaux d'un même individu à la suite de telles fusions.

Les observations ont été faites sur divers matériels : frottis de cellules embryonnaires; cellules épidermiques de larves haploïdes et diploïdes; cellules épithéliales du péritoine d'adultes; fibroblastes cardiaques vivants en culture; cellules embryonnaires diploïdes et triploïdes cultivées *in vitro* pendant 6 à 13 jours (7). Cent noyaux pris au hasard ont été examinés dans chaque préparation fixée et colorée. La coloration de Unna a été exclusivement employée pour les résultats que nous rapportons ici. Seule sa sélectivité permet de distinguer les plus petits nucléoles pyroninophiles qui peuvent passer inaperçus avec la coloration à l'hématoxyline par exemple.

Les données concernant les germes les plus jeunes sont encore fragmentaires mais instructives. Dans une jeune gastrula diploïde, 94 % des

noyaux possèdent 4 nucléoles, et 84 % dans une neurula, les autres noyaux ayant 3 nucléoles. Mais aux stades du bourgeon caudal, la majorité des noyaux peuvent ne plus montrer que 2 ou 3 nucléoles, de taille variable. Cependant, l'examen de fibroblastes vivants en culture *in vitro* a permis de suivre à la télophase la réapparition de 4 nucléoles individualisés, qui peuvent fusionner entre eux par la suite comme chez *Triturus viridescens* [6]. Le nombre normal de nucléoles est donc bien de 4 par noyau diploïde.

Il existe sans doute une relation entre ce fait et l'existence dans la garniture chromosomique diploïde de deux paires de chromosomes pourvus d'une constriction secondaire subterminale sur un de leurs bras [8], alors qu'il n'y en a qu'une paire chez l'Axolotl.

L'ensemble des résultats numériques portant sur les cellules épidermiques larvaires et sur les cellules embryonnaires en culture est résumé dans les tableaux I et II et dans les histogrammes de la figure 1.

TABLEAU I.

Variations du pourcentage des divers types de noyaux épidermiques chez 30 larves à l'éclosion (*).

		Nombre de nucléoles. 1.	2.	3.	4.
% des noyaux de chaque classe nucléolaire	Noyaux de 15 larves haploïdes.......	12-22,6-40 (*)	60-77,4-88	Néant	Néant
	Noyaux de 15 larves diploïdes........	0-1-5	4-12-26	23-40,8-80	2-44,7-72

(*) En caractères gras, pourcentage moyen relatif à la totalité des individus de chaque groupe de ploïdie, calculé par conséquent sur 1 500 noyaux.
En caractères maigres, pourcentages réels maximal et minimal observés chez deux individus du groupe, sur 100 noyaux de chacun d'eux.

TABLEAU II.

Variations du pourcentage des divers types de noyaux dans 28 cultures de cellulles embryonnaires diploïdes et triploïdes (**).

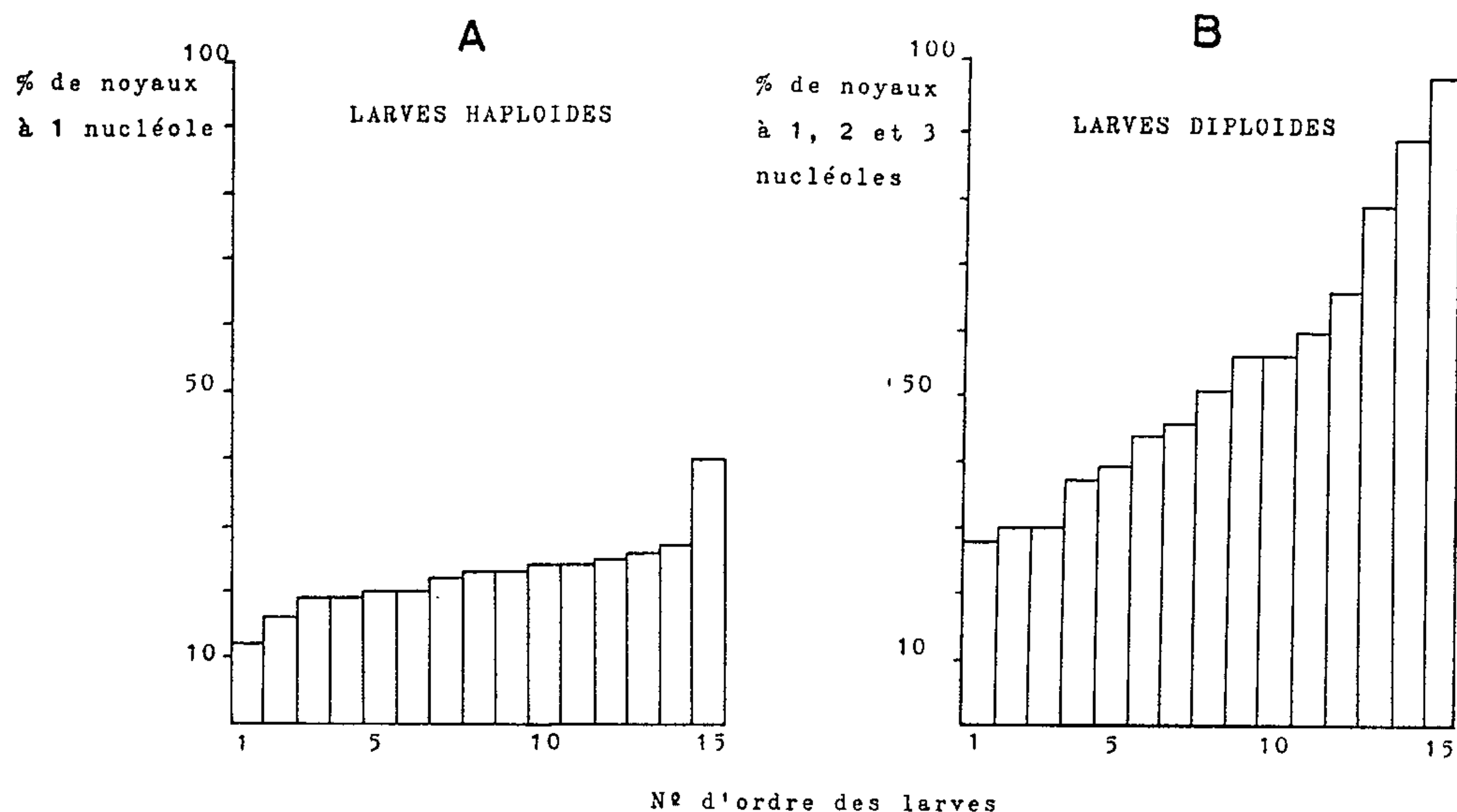
Noyaux de :	Nombre de nucléoles. 1.	2.	3.	4.	5.	6.
15 cultures diploïdes...	0-4,8-23	7-18-38	25-35,8-43	11-39,3-56	0-1,7-5	0-0,4-2
15 cultures triploïdes...	0-2,3-7	3-8-17	13-24,8-46	20-36,2-51	9-23-40	0-6,1-22

(**) Mêmes principes que dans le tableau I.

Si l'on considère la fréquence des processus de fusion des nucléoles deux par deux, on constate que le phénomène intervient dans 22,6 % seulement des noyaux épidermiques haploïdes. Il faut d'ailleurs noter que l'un des deux nucléoles présents dans les autres noyaux est souvent très petit.

Dans les noyaux épidermiques diploïdes, le même processus de fusion affecte une seule paire de nucléoles (40,8 % de noyaux à 3 nucléoles) ou les deux paires (12 % de noyaux à 2 nucléoles), soit au total 52,8 % des noyaux. Un pourcentage du même ordre (53,8 %) est réalisé au total dans les cellules diploïdes en culture, où les noyaux binucléolés sont cependant plus nombreux que dans l'épiderme.

Enfin, cette tendance à la fusion entre nucléoles est encore beaucoup plus forte dans les cellules triploïdes en culture. Par paires, elle affecte au total 84 % des cellules, une seule paire étant fusionnée (5 nucléoles),



Histogrammes exprimant les variations de la fréquence des fusions nucléolaires dans les noyaux épidermiques de (A) 15 larves haploïdes et (B) 15 larves diploïdes (100 noyaux par larve).

ou deux (4 nucléoles), ou les trois (3 nucléoles). Comme des fusions entre paires peuvent intervenir ensuite, il ne reste plus en moyenne que 6 % de noyaux avec le nombre normal de 6 nucléoles.

Dans l'ensemble la fréquence des fusions ne paraît pas augmenter avec l'âge des cultures. On observe, d'autre part, dans celles-ci, même « diploïdes », un faible pourcentage de grands noyaux polyploïdes à un degré élevé, d'origine probablement endomitotique (8, 9 ou même 24 nucléoles), la fragmentation des nucléoles semblant peu fréquente. Enfin, la taille des nucléoles peut varier fortement même s'ils sont en nombre normal, et l'on ne peut savoir si les fusions s'accomplissent ou non entre nucléoles homologues.

Au total, la tendance à la fusion entre nucléoles est donc d'autant plus forte que le degré de ploïdie du noyau est plus élevé ([3]). Si l'on compare les cultures diploïdes et triploïdes, on trouve ainsi un pourcentage presque semblable de noyaux à 4 nucléoles dans les deux cas. Dans les cultures

triploïdes, les noyaux à 3 nucléoles sont également fréquents. Les noyaux triploïdes à 6 nucléoles étant peu nombreux, *seul le nombre de noyaux à 5 nucléoles permet une distinction absolue entre les deux types de cultures.* Il n'y a en effet aucun chevauchement entre les pourcentages de noyaux à 5 nucléoles observés de part et d'autre dans chaque culture considérée isolément. De tels noyaux n'existent qu'à l'état d'anomalie sporadique dans les cultures diploïdes.

Rappelons enfin l'existence des fusions, des anomalies morphologiques et des extrusions qui effectent les nucléoles de cellules aneuploïdes en culture *in vitro* (7). Tous ces faits peuvent faire prévoir l'importance particulière de ces organites dans la physiologie des cellules hétéroploïdes.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) G. Fankhauser et R. R. Humphrey, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 29, 1943, p. 344-350.

(2) W. H. Dearing Jr, *J. Morph.*, 56, 1934, p. 157-179.

(3) H. Wallace, *J. Morph.*, 112, 1963, p. 261-278.

(4) J. C. Beetschen, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 94, 1960, p. 12-127.

(5) G. Fankhauser et R. G. Dluhy, *Proc. Xth Intern. Congr. Genetics*, 2, 1958, p. 80.

(6) P. S. Amenta, *Anat. Rec.*, 139, 1961, p. 155-165.

(7) J. C. Beetschen et A. M. Duprat, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3893.

(8) J. C. Beetschen et A. Jaylet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3055.

(9) Les comparaisons ont également été faites à nombre égal de paires de nucléoles entre groupes de noyaux de ploïdie différente, 100 noyaux triploïdes étant équivalents sous ce rapport à 150 noyaux diploïdes et à 300 noyaux haploïdes.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

EMBRYOLOGIE. — *Incorporation du $Na_2{}^{35}SO_4$ au cours de la formation du cartilage embryonnaire de Souris.* Note (*) de Mme **Madeleine Novel**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'incorporation de $Na_2{}^{35}SO_4$ au niveau des mucopolysaccharides du cartilage a été décrite et analysée par plusieurs auteurs [(1), (2), (3)]. Il est important de souligner que cette incorporation n'est pas qualitativement, mais seulement quantitativement spécifique de ce tissu. En effet dans l'embryon par exemple, des quantités non négligeables de sulfomucopolysaccharides sont présentes dans le mésenchyme et dans diverses ébauches d'organes [(4), (5)]. Des travaux récents (6) ont même pu préciser la nature chimique des mucopolysaccharides présents dans le jeune embryon de Poulet (stades 11 à 23). Il s'agit, dans tous les tissus, des chondroïtine sulfates A et C, c'est-à-dire les mêmes qui constitueront le cartilage typique.

Les observations faites ici ont trait à la phase initiale de la chondrogenèse. Nous avons en particulier cherché à savoir si l'accroissement du marquage dans les zones chondrogènes intervient en même temps que l'apparition du cartilage histologiquement reconnaissable [(7), (8)], ou, au contraire, s'il se produit précocement, au niveau des blastèmes préchondrogènes, comme l'ont soutenu d'autres auteurs [(9), (5)]. La durée d'incubation du traceur a été pour cela fixée à 24 h.

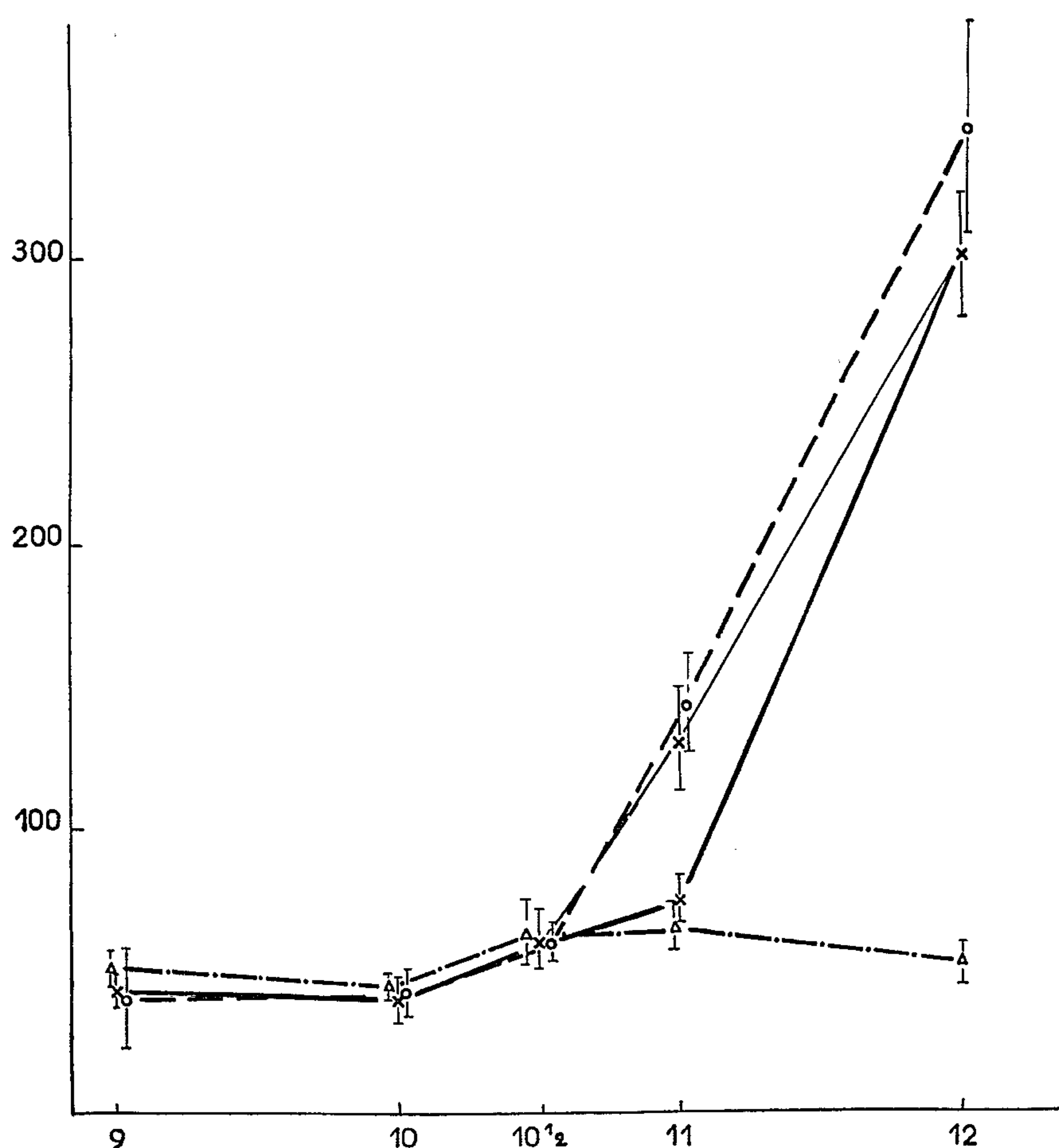
Méthode. — Des souris gestantes reçoivent par injection intrapéritonéale 400 μC de $Na_2{}^{35}SO_4$ et sont sacrifiées 24 h plus tard. L'incorporation est mesurée par autoradiographie quantitative.

Trois zones sont choisies sur les coupes d'embryon. La première est située soit dans le sclérotome, soit dans le centre vertébral lorsque celui-ci est formé. La seconde zone étudiée est soit le centre du blastème préchondrogène axial du membre antérieur, soit la diaphyse de l'humérus dès qu'elle est reconnaissable. La dernière zone est le mésenchyme du flanc, juste en dessous de l'insertion du membre antérieur.

Résultats. — L'examen des trois courbes figurées ci-après montre deux phases nettement distinctes dans l'incorporation au cours de cette période du développement. Pendant la première phase, les trois zones étudiées se comportent de façon absolument identique, et montrent une incorporation modérée et constante. Puis brusquement les territoires chondrogènes subissent un changement métabolique extrêmement important qui se traduit par une très forte incorporation, alors que le taux reste le même dans le mésenchyme. On voit le changement s'opérer d'abord dans le membre antérieur où il est perceptible dès le 11e jour, puis dans la vertèbre où le marquage est déjà fort important au 12e jour. C'est aussi à 11 jours dans le membre et à 11 jours et demi dans la vertèbre qu'apparaissent les réactions positives à la métachromasie et au bleu

Alcian. Le marquage suit donc exactement le processus de différenciation histologique. L'intensité du marquage progresse ensuite avec la maturation du cartilage.

Il faut noter une petite exception à ce schéma. En effet, chez les embryons examinés à 11 jours, l'angle interne du sclérotome, dirigé vers la chorde, montre une incorporation beaucoup plus forte que ne le laisse attendre



Incorporation pour 24 h d'incubation.

En abscisse : Age de l'embryon à la fixation.
En ordonnée : Nombre de grains révélés par autoradiographie.

+ —·— Mésenchyme;
× ——— Vertèbre;
× ——— Angle interne du sclérotome;
○ — — Membre.

son aspect histologique. Il est probable que cet accroissement est dû à l'activité de la gaine périchordale, le mésenchyme entourant la chorde étant lui-même assez fortement marqué.

De cette série de courbes, nous pouvons conclure que la différenciation cartilagineuse ne semble pas être précédée par une synthèse accrue de mucopolysaccharides; les deux phénomènes sont au contraire étroitement synchrones.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) H. BOSTROM et E. ODEBLAD, *Anat. Record*, 115, 1953, p. 505-513.
(2) R. AMPRINO, *Acta Anat.*, 24, 1955, p. 121-163.
(3) D. DZIEWIATKOWSKI, *Internat. Rev. Cytol.*, 111, 1958, p. 159-193.
(4) U. FRIBERG et N. RINGERTZ, *J. Emb. Exp. Morph.*, 4, 1956, p. 313-326.
(5) P. M. JOHNSON et C. C. COMAR, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 231-237.
(6) S. FRANCO-BROWDER, J. DE RYDT et A. DORFMAN, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 643-647.
(7) H. HOLTZER, in *Synth. Mol. Cell Struct.*, 19e *Growth Symposium*, Rudnick, 1961, p. 35-87.
(8) B. WALKER, *J. Emb. Exp. Morph.*, 9, 1961, p. 22-31.
(9) T. S. OKADA, *Experientia*, 16, 1960, p. 160-162.

(*Institut National des Sciences appliquées, Lyon-Villeurbanne.*

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les somites attirent les gonocytes primordiaux situés dans l'endoderme : démonstration expérimentale chez la Grenouille verte* Rana esculenta *L.* Note (*) de M. **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. P.-P. Grassé.

Nous avons déjà démontré ([1]) que l'ablation de la corde dorsale et des uretères primaires (chez le jeune embryon du Crapaud commun, *Bufo bufo* L.) entraîne une réduction importante du nombre des gonocytes primordiaux, dont la migration intra- et extra-endodermique reste normale. Ce résultat suggère une action attractive possible des somites envers les cellules germinales. Cette hypothèse fut confirmée par les résultats d'expériences ultérieures de greffes d'organes dorsaux ([2]). Ces résultats démontrent l'action attractive relativement faible des greffons constitués seulement de corde dorsale et d'uretère primaire. Aussi, l'un des principaux facteurs dirigeant la migration des gonocytes nous paraissait devoir être localisé dans la musculature dorsale embryonnaire. L'ablation élective de cette dernière parut alors nécessaire pour vérifier cette hypothèse. Malheureusement, cette opération ne put pas être réalisée correctement, à cause de la très forte adhérence des somites aux tissus adjacents, tube nerveux et corde dorsale principalement. Aussi, avons-nous dû procéder en quelque sorte « par différence », et pratiquer deux séries parallèles d'opérations : dans l'une, nous enlevons la totalité des organes dorsaux : tube nerveux, corde dorsale, somites, uretères primaires; dans l'autre, nous ne laissons en place qu'une portion réduite de la musculature dorsale, à l'exclusion de tout autre tissu, nerveux ou mésodermique dorsal. L'évolution des cellules germinales est comparée dans les deux séries d'expérience, et doit confirmer ou non le rôle attractif éventuel du matériel somitique.

Matériel et techniques. — Nous avons utilisé des embryons de Grenouille verte (*Rana esculenta* L.) au stade du « bourgeon caudal âgé », stade correspondant au stade 22 de la table chronologique du développement de la Grenouille agile (*Rana dalmatina* Bon.) ([3]). Dans la première série d'expériences, on excise la totalité des organes dorsaux. Après section transversale de ces organes en arrière des capsules optiques, la totalité des tissus dorsaux est décollée avec précaution du toit endodermique de l'archentéron; on enlève ainsi le tube nerveux, la corde dorsale et les somites. Les blastèmes des uretères primaires, situés plus latéralement, sont ensuite extirpés. Enfin, un lambeau d'ectoderme, prélevé sur un autre embryon de même stade, est greffé sur la plaie afin d'obturer celle-ci.

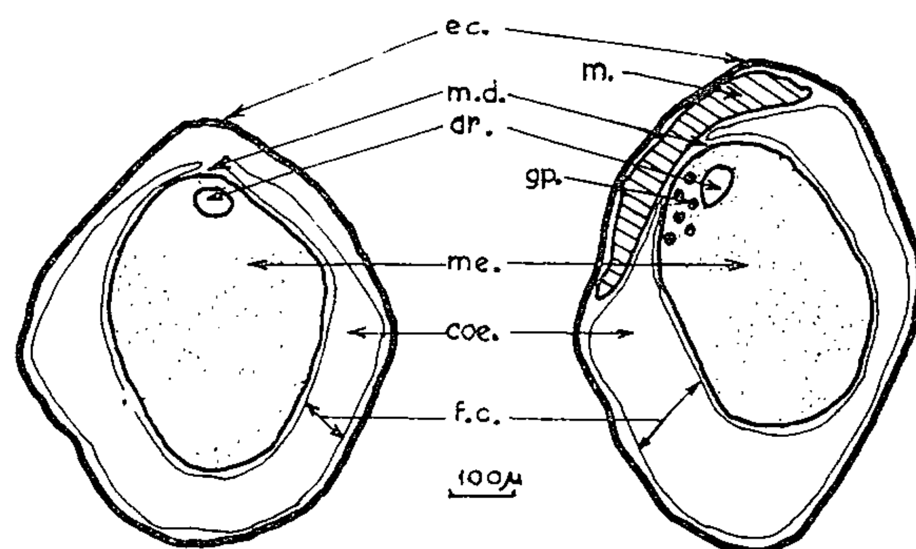
Dans la seconde série d'expériences, seule la base des somites est conservée. Pour cela, les organes dorsaux sont sectionnés transversalement en arrière des capsules optiques. Une seconde section, horizontale, permet de séparer la majeure partie des organes dorsaux (à l'exception de la région

basale des myotomes) du reste de l'embryon. Enfin, les blastèmes des uretères primaires sont prélevés bilatéralement. Comme dans le cas précédent, un lambeau ectodermique est employé pour obturer la plaie.

Nous élevons les animaux opérés et témoins à une température relativement basse (12 à 16°C), afin d'obtenir une parfaite cicatrisation.

Résultats. — Les animaux d'expérience et les larves témoins sont fixés 17 jours après l'opération. A ce moment, chez les témoins, les crêtes génitales sont bien développées et colonisées par de nombreux gonocytes primordiaux (35 environ au total).

Le massif endodermique des larves privées de la totalité des organes dorsaux a conservé l'aspect compact qu'il présentait au moment de l'opération. Il est creusé de l'archentéron et limité extérieurement par le feuillet



Dessin semi-schématique de coupes transversales d'embryons ayant subi, *à gauche* : l'excision totale des organes dorsaux; *à droite* : l'excision partielle (seule, la base des myotomes a été conservée). Résultat 17 jours après l'opération.

ar., lumière archentérique; *cœ.*, cavité cœlomique; *ec.*, ectoderme; *f. c.*, feuillets cœlomiques; *gp.*, gonocytes primordiaux; *m.* musculature dorsale réduite; *m. d.*, mésentère dorsal; *me.*, massif endodermique.

splanchnopleural. Entre ce dernier et l'ectoderme, doublé intérieurement par la somatopleure, on observe un volumineux cœlome. Aucune partie des feuillets cœlomiques ne se différencie en crête génitale (nous savons que cette différenciation n'est possible qu'en présence de la corde dorsale ou des uretères primaires). Chez les animaux normaux, les gonocytes primordiaux sont reconnaissables à l'intérieur même de l'endoderme grâce à leur noyau très peu basophile et à l'arrangement particulier de leurs plaquettes vitellines. Chez les animaux opérés, on ne peut déceler l'existence de cellules possédant les caractères des cellules germinales ni à l'intérieur, ni à l'extérieur du massif endodermique (voir la figure).

Chez les animaux de la deuxième série d'expériences, la base des somites a seule été laissée en place et se trouve à proximité du massif endodermique. On constate que celui-ci a subi un commencement d'organisation et notamment, on observe la digestion d'une partie des réserves vitellines intracellulaires. Néanmoins, la lumière digestive secondaire est toujours absente;

seul est présent l'étroit archentéron. Les feuillets cœlomiques sont disposés comme chez les animaux de la série précédente. Les crêtes génitales sont absentes. Mais le fait remarquable est constitué par la présence, dans l'endoderme, d'un ou plusieurs amas de cellules germinales totalement différenciées au voisinage immédiat du matériel somitique restant (voir la figure). Le nombre de ces gonocytes primordiaux, tous situés dans l'endoderme, est de 13 à 18, soit environ la moitié du nombre normal.

Conclusions. — Ces résultats paraissent clairement démontrer, d'une part, que l'absence totale des organes dorsaux entraîne l'absence de migration et de différenciation des cellules germinales; d'autre part, que la présence d'une quantité minime de matériel somitique est capable de provoquer la migration intra-endodermique normale de la moitié environ du nombre normal de cellules germinales. Arrivées à proximité du tissu somitique, celles-ci ne peuvent quitter l'endoderme, mais présentent néanmoins les caractères cytologiques des cellules germinales; en particulier, colorabilité nucléaire et arrangement intracellulaire typique des réserves vitellines.

Il n'est donc pas douteux que, chez le jeune embryon d'Anoure, les tissus de la musculature dorsale jouent un rôle important dans la migration en direction dorsale et la différenciation cellulaire des gonocytes primordiaux.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) J.-D. GIPOULOUX, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1150.

(2) J.-D. GIPOULOUX, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2719.

(3) R. GAMBAR et BR. MARROT, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 88, n° 2, 1954, p. 168-177.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Anatomie pathologique ultrastructurale du ventricule épuisé du cœur de Grenouille.* Note (*) de

MM. **Boris Rybak**, **Helmut Ruska** et Mme **Carla Ruska**,

présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

La durée limitée de la survie en contractions du cœur extirpé — et du cœur de Batraciens en particulier — peut être considérablement accrue soit par perfusion soit par ouverture et mise en tension mécanique [(1), (2)] puisque par cette technique d'étalement la durée des contractions peut se trouver multipliée près de 50 fois à la température ordinaire. L'ordre de cessation des battements est tel que le ventricule interrompt en premier ses mouvements. Nous avons cherché à établir si cette immobilisation ventriculaire par vieillissement, comme terme du travail électromécanique cardiaque, est associée à des altérations submicroscopiques.

Le cœur de *Rana esculenta* est extirpé de l'organisme (à t_0) puis étalé, ouvert par la face ventrale et mis à évoluer à $\theta \doteq 20^{\circ}$C sur plaque de paraffine sous tension de 6×1 g environ et en solution de Ringer non phosphatée et non glucosée. Les pièces anatomiques qui ont fait l'objet de cette étude sont constituées par plusieurs fragments de 1-3 mm^3 environ prélevés dans la paroi dorsale de trois ventricules frais se contractant régulièrement et du même nombre de ventricules rendus inertes par exhaustion spontanée (à un stade où les systèmes sino-auriculaires correspondants présentent encore des contractions). Immédiatement après les prélèvements, ces fragments sont fixés pendant 1 h dans une solution tamponnée renfermant 1 % d'acide osmique. Ainsi fixées puis lavées dans la solution tampon, les préparations sont déshydratées dans l'acétone et enrobées dans du « Vestopal W » polymérisé à 60°C pendant 24 h. On a pris soin de traiter exactement de la même façon les fragments frais et les fragments sénescents de manière à exclure toute possibilité d'artefacts. Une cinquantaine de clichés ont été réalisés correspondant à une sélection d'au moins 300 observations électromicroscopiques toutes concourantes et portant sur une quinzaine de pièces anatomiques. Les clichés électroniques sont obtenus avec le microscope Siemens Elmiskop I.

Le cliché 1 (G = 5 000) montre l'aspect d'une portion dorsale du ventricule prélevée à $t_0 + 30$ mn. On y voit notamment des mitochondries groupées en paquets aux cristæ bien conformées ainsi que des grains de glycogène dans le cytoplasme.

Le cliché 2 (G = 5 000) montre l'aspect d'une portion ventriculaire homologue prélevée à $t_0 + 17$ h. On note en premier lieu la remarquable transformation des mitochondries dont la taille a augmenté et dans lesquelles les cristæ, profondément altérées, se présentent sous forme de tubules plus ou moins vésiculés distribués dans une matrice claire et gonflée ; on remarque par ailleurs que le cytoplasme est dépourvu de grains de glycogène.

L'abondance des cristæ au sein de la matière mitochondriale qui se manifeste dans les mitochondries du ventricule frais est en relation avec les importants travaux, mécaniques et électriques notamment, qu'effectue normalement le myocarde ventriculaire et correspond à l'importance des phosphorylations oxydatives [(3), (4)]. Les altérations morphologiques des sarcosomes au cours de la sénescence ventriculaire du cœur de Grenouille correspondent à une baisse du métabolisme respiratoire (mesuré polarographiquement et qui fera l'objet d'une autre publication), baisse respiratoire contemporaine d'une exhaustion du glycogène ; ces phénomènes doivent dépendre en particulier d'une disparition de l'adénosine triphosphate (5). En somme le vieillissement *in situ* des mitochondries pourrait correspondre au vieillissement de mitochondries isolées qui se caractérise par un découplage des phosphorylations oxydatives (6) ; notons d'ailleurs que nous avons décrit une altération expérimentale *réversible* des mitochondries dans le cœur branchial de Myxine arrêté par le 2-désoxy-D-glucose (7), altération qui correspond dans ce cas à un estompage des cristæ lié à une inhibition de la dégradation du glycogène et l'on doit se demander, dans ces conditions, si d'une façon générale le gonflement *in situ* des mitochondries cardiaques n'est pas l'expression d'une exhaustion énergétique alors que l'aspect flou des cristæ serait au contraire associé à un blocage énergétique.

Nos présents résultats étendent ceux de Hoffmeister (8) qui a trouvé que le muscle alaire de *Vespa germanica* présente, après un vol forcé prolongé, des altérations submicroscopiques caractérisées par un gonflement — voire un éclatement — des mitochondries ; notons d'ailleurs que le gonflement mitochondrial est associé chez le Rat à une mauvaise nutrition (9). L'appareil mitochondrial *in vivo* se révèle ainsi très sensible structuralement aux anomalies métaboliques et il se montre particulièrement révélateur de l'état de fatigue, ce qui constitue une nouvelle manière de formuler la fatigue musculaire, formulation qui présente cet avantage d'avoir une signification ultrastructurale, objective et de permettre une expérimentation précise dans cet ordre de phénomènes.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Coupe dans le ventricule du cœur de *Rana esculenta* frais. *a*, cytoplasme montrant des grains de glycogène. Près des myofibrilles, des mitochondries normales entassées.

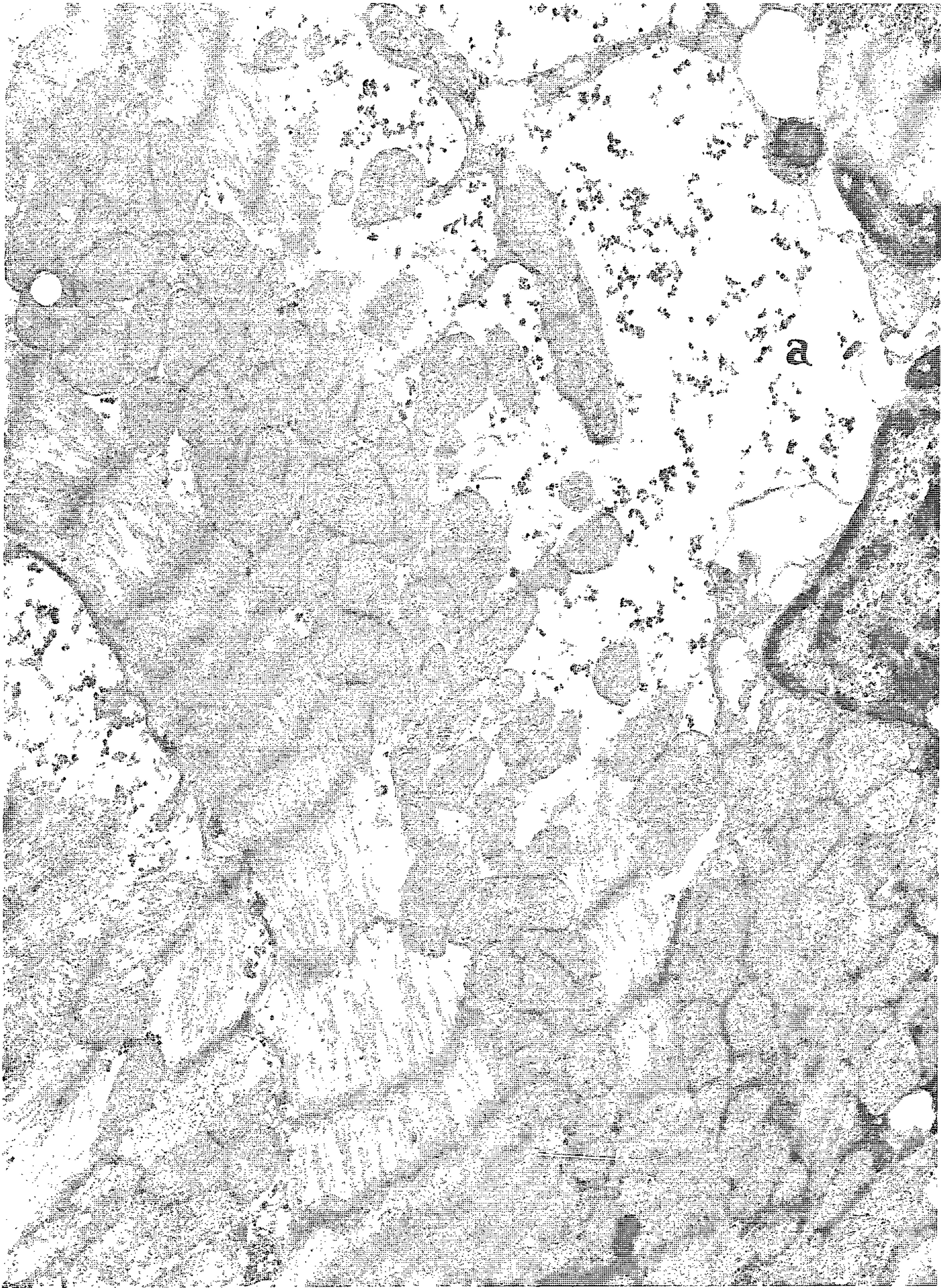

a

PLANCHE II.

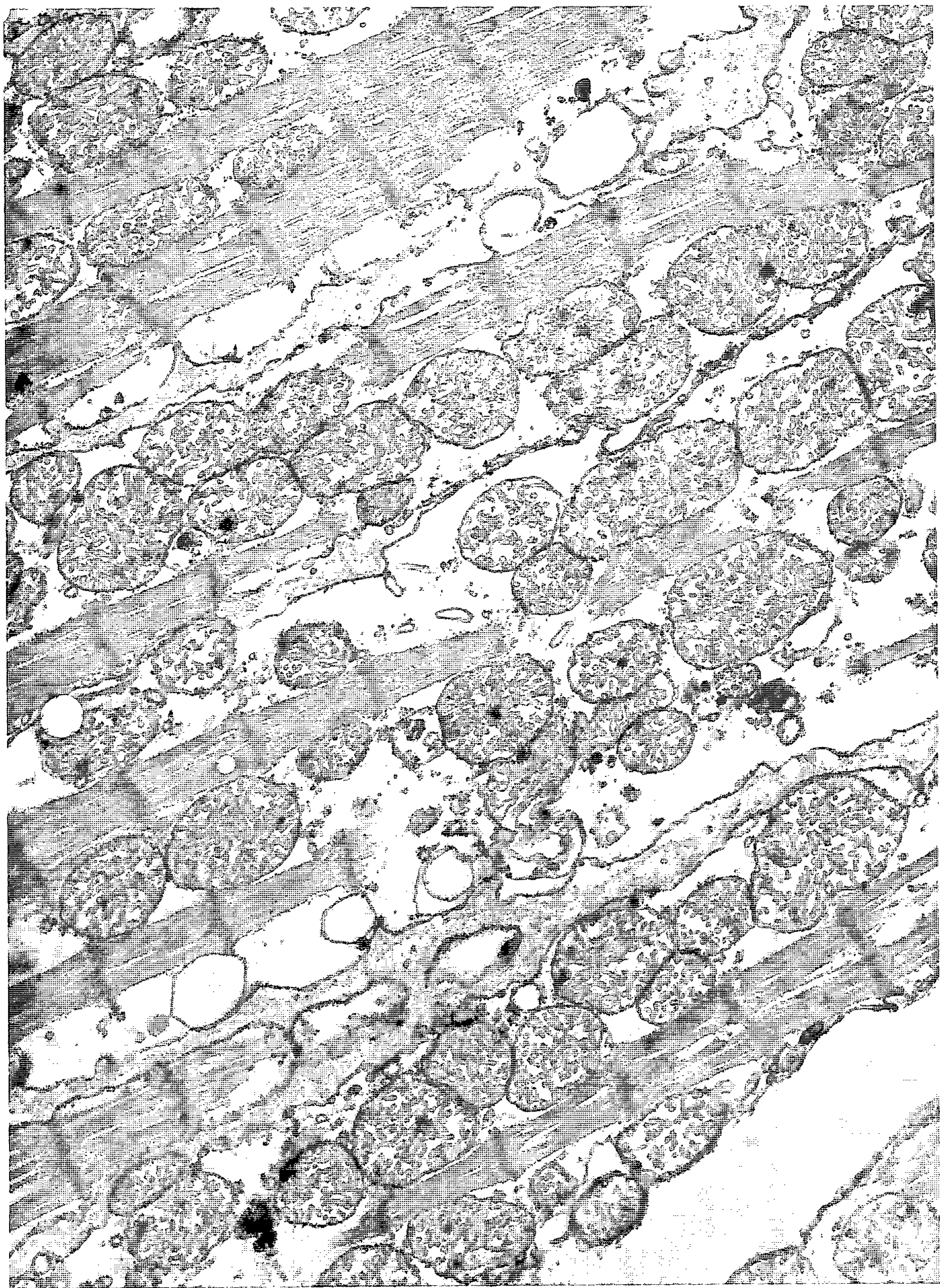


Fig. 2. — Coupe dans le ventricule du cœur de *Rana esculenta* rendu électromécaniquement inerte après 17 h de contractions sous tension. La vacuité du cytoplasme est manifeste ainsi que le gonflement des mitochondries et l'altération tubulaire des crêtes.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) B. Rybak et H. Cortot, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 574.
(2) B. Rybak, *Pathol.-Biol.*, 11, nos 9-10, 1963, p. 639.
(3) P. Siekevitz et K. R. Porter, *J. biol. Chem.*, 215, 1955, p. 237.
(4) G. E. Palade, in *Henry Ford Hospital Intern. Symp.*, Acad. Press, 9, 1956, p. 185.
(5) A. L. Lehninger, *J. biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2187.
(6) W. W. Kielley et R. K. Kielley, *J. biol. Chem.*, 191, 1951, p. 485.
(7) B. Rybak, H. Hoffmeister et H. Ruska, *Life Sciences*, no 4, 1962, p. 109.
(8) H. Hoffmeister, *Z. Zellforsch.*, 54, 1961, p. 402.
(9) C. Rouiller, *Intern. Rev. Cytol.*, 9, 1960, p. 227.

(*Zoophysiologie, Faculté des Sciences, Caen et Institut de Biophysique et de Microscopie électronique de l'Académie de Médecine de Düsseldorf.*)

PHYSIOLOGIE. — *Transferts ioniques globulo-plasmatiques et irradiation par les rayons X.* Note (*) de M. **Jean Philippot**, présentée par M. Léon Binet.

L'irradiation, par les rayons X, de globules maintenus en « survie » provoque, aux conditions expérimentales utilisées, une accélération importante des transferts passifs par détérioration croissante de la membrane des hématies, qui se poursuit jusqu'à hémolyse totale.

A la suite de travaux antérieurs [1] portant essentiellement sur les échanges globulo-plasmatiques du potassium et du sodium, nous nous sommes attaché à approfondir l'étude du transfert actif de ces deux ions en envisageant l'effet des radiations ionisantes sur les transferts ioniques (passifs et actifs). On peut, en effet, penser que sous l'effet des rayons X l'un ou l'autre de ces transferts, ou les deux à la fois, seraient modifiés et ainsi approfondir leur mécanisme. Dans cette première série d'expériences on montre l'action des rayons X sur les transferts passifs du K^+, nous verrons ultérieurement leur effet sur les transferts actifs [2].

On prépare une suspension de globules, lavés par une solution de Ringer sans potassium, dans un milieu dont la composition approche celle du plasma ([K] = 7 méquiv). L'hématocrite est toujours voisin de 10 %. On partage cette suspension en deux lots identiques, dont l'un est additionné d'un inhibiteur [soit un inhibiteur de la glycolyse comme le fluorure de sodium (7,5 mM), soit un inhibiteur du mécanisme du transfert actif comme le K-strophantoside (10^{-5} g/ml)]. On réalise alors une expérience classique de survie (glucose : 200 mg/100 ml) et l'on suit, en fonction du temps, la teneur en potassium du milieu extraglobulaire (transferts nets) *simultanément* sur un échantillon de ces deux suspensions, mis à incuber à 37°C et soumis à une irradiation continue et sur un échantillon de ces deux mêmes suspensions non irradiées, pris comme témoin et maintenus à 37°C. Les échantillons sont constamment homogénéisés. Les doses de rayons administrées sont de 60 r/mn.

Les courbes obtenues sont reproduites sur la figure 1 où les abscisses représentent indifféremment, soit des heures, soit des rœntgens administés (heure × 3 600). On ne reproduit ici que les résultats obtenus au cours d'une seule expérience; nous verrons par la suite une accumulation de courbes présentant les mêmes caractéristiques.

De cette première série de résultats se dégagent les points suivants :

1° La concentration extra-globulaire du potassium du sang témoin reste pratiquement constante (flux net = 0), ce qui correspond aux conditions expérimentales (addition de glucose).

2° Lorsque le même sang est irradié, la concentration extra-globulaire du potassium augmente de façon significative (+ 20 % au bout de 7 h d'irradiation, courbes I et II).

Pour interpréter ce fait on peut, à la suite des travaux de Glynn ([3]), envisager trois hypothèses :

a. Les rayons X ne modifient pas les transferts passifs (sortie de K^+ globulaire) et inhibent totalement ou partiellement les transferts actifs (pénétration de K^+ dans les globules).

b. Les rayons X ne modifient pas les transferts actifs, mais accélèrent les transferts passifs.

c. Les rayons X agissent sur les deux types de transferts.

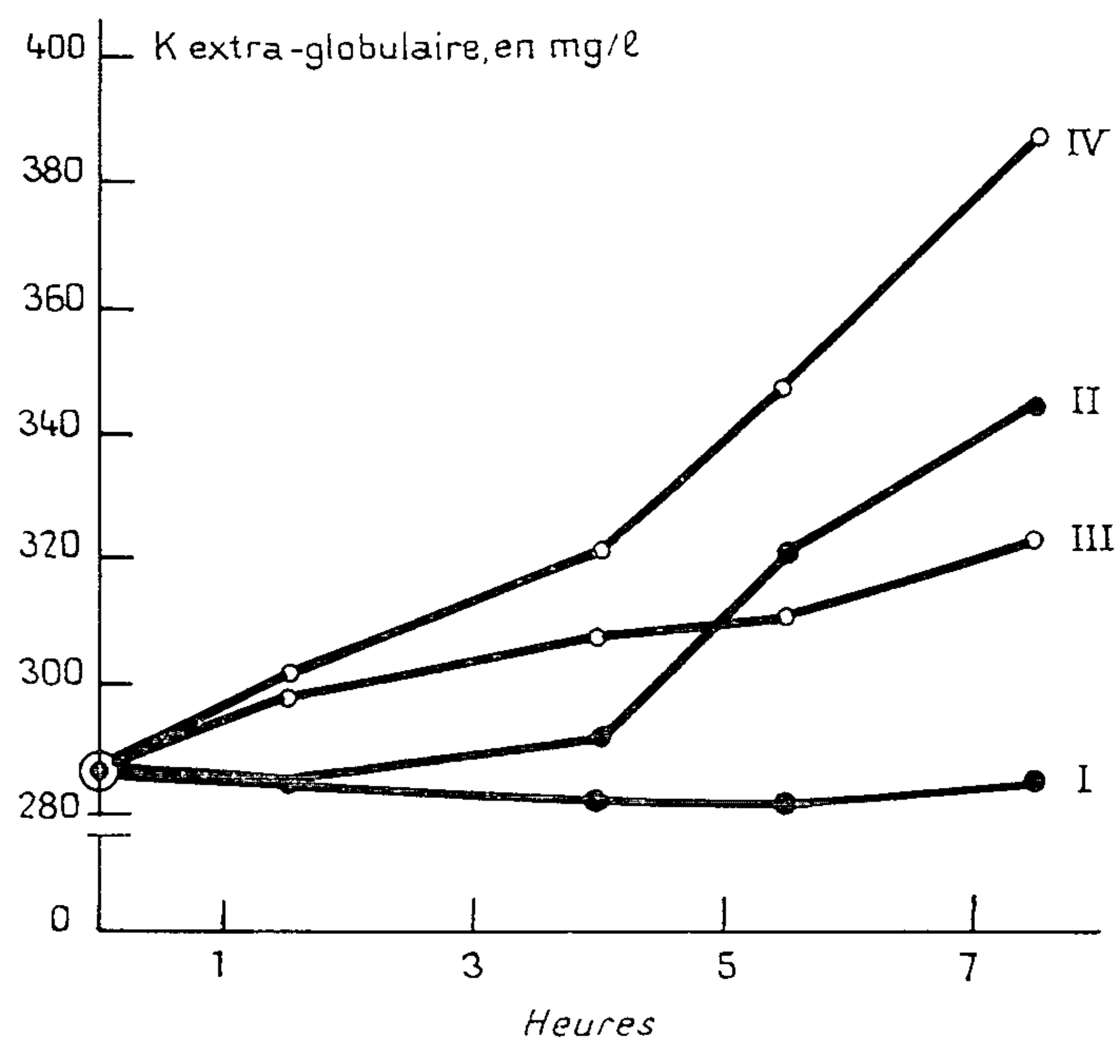


Fig. 1. — Action des rayons X sur le transfert net et passif du potassium, durant une expérience de survie. On représente la concentration du potassium extra-globulaire en fonction du temps ou de la dose de rayons X administrée (1 h = 3 600 r).

Courbe I : Échantillon témoin;
» II : » irradié;
» III : » témoin, inhibé par NaF (7,5 mM);
» IV : » inhibé et irradié.

Les courbes III et IV de la figure 1 montrent l'effet des rayons X sur la sortie du potassium globulaire dans le sang traité par NaF; celle-ci, sous l'action des radiations, est sensiblement augmentée (courbe IV).

Par ailleurs, l'augmentation du potassium extra-globulaire après irradiation est du même ordre de grandeur avec ou sans inhibition du transfert actif. On peut donc en conclure que l'effet majeur des rayons X s'exerce essentiellement en augmentant la diffusion passive du K^+ globulaire.

Remarquons toutefois qu'on ne saurait éliminer catégoriquement tout effet des radiations sur les transferts actifs; nous montrerons dans un prochain travail que cet effet existe; mais il n'apparaît que moyennant certaines conditions expérimentales permettant d'éviter que l'effet prépon-

dérant des rayons X sur les échanges passifs masque l'effet plus discret sur les échanges actifs.

Si nous calculons à partir des données expérimentales précédentes, à un instant donné (pour une dose donnée), la différence entre la concentration extra-globulaire du potassium d'un échantillon témoin (inhibé ou pas) et du même échantillon irradié on obtient la courbe suivante (*fig.* 2). Celle-ci est construite à partir de sept expériences, identiques quant au procédé d'irradiation :

quatre séries de points sont le résultat d'une expérience de survie normale (échantillon témoin et échantillon irradié);

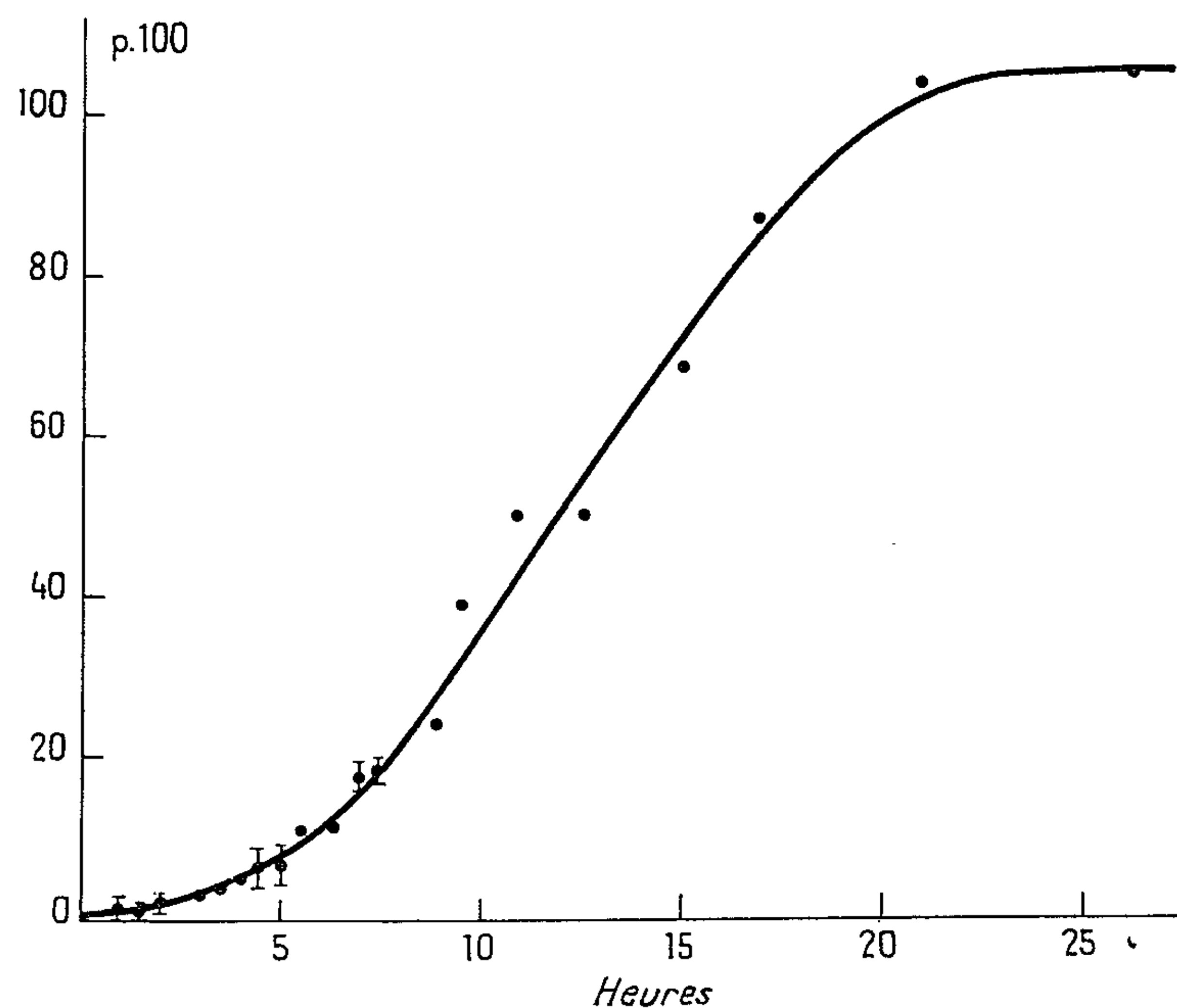


Fig. 2. — Pourcentage d'accroissement de la concentration extra-globulaire en potassium par rapport à la concentration initiale, en fonction de la dose reçue (exprimée en heures d'irradiation).

Les crochets indiquent en certains cas l'écart maximal entre différentes expériences. On a représenté ici, sur un même graphique les résultats de quatre expériences de survie normale sans inhibition, et trois expériences de survie avec inhibiteurs (NaF : 7,5 mM et K-strophantoside : 10^{-5} g/l).

deux séries sont calculées à partir d'un échantillon inhibé par K-strophantoside et le même échantillon irradié;

une série enfin réalisée avec le fluorure de sodium comme inhibiteur.

Lorsqu'on irradie donc des globules, en état de survie, il apparaît progressivement une sortie de plus en plus importante du potassium globulaire. La courbe présentée sur la figure 2 est d'ailleurs d'un type souvent rencontré en radiobiologie (courbe sigmoïde) montrant que l'hématie subit un véritable bombardement (plus de deux coups à la cible) avant de se dissocier, comme par hémolyse dans des solutions fortement hypotoniques.

Nous avons pu vérifier cette fragilisation croissante des hématies en fonction de la dose reçue de rayons X, en construisant des courbes d'hémolyse pour différentes doses de rayons. Le tableau suivant présente l'abaissement cryoscopique de la solution hypotonique qu'il faut utiliser pour observer 50 % d'hémolyse sur des hématies irradiées.

Temps d'irradiation.	Doses (rœntgens).	50 % d'hémolyse pour Δ (°C).
0	0	0,304
3 h	10 800	0,310
5 h	18 000	0,319
7 h	25 200	0,322
9 h 30 mn	34 200	0,332
13 h 15 mn	47 700	0,335

Nous avons pu également vérifier, connaissant les concentrations initiales en potassium des globules et du milieu extra-globulaire et l'hématocrite de nos suspensions, que le palier observé sur la figure 2, après 20 à 25 h d'irradiation, correspond à une hémolyse totale des globules, à 2 % près.

Les rayons X semblent donc agir sur les transferts passifs en s'attaquant à la texture même de la membrane des hématies, qui laissent progressivement fuir le potassium intra-globulaire au travers des brèches créées par les rayons X.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) J. Philippot, *Contribution à l'étude physicochimique des échanges globulo-plasmatiques* (*Thèse de Doctorat ès-sciences*, Paris, 1962).

(2) Note en cours de préparation.

(3) I. M. Glynn, *J. Physiol.*, 134, 1956, p. 278-310.

(*Laboratoire de Physicochimie biologique de la Faculté de Médecine de Montpellier.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Variations avec l'état de vigilance et au cours du sommeil des réponses électrocorticales obtenues par stimulation des voies visuelles.* Note (*) de Mme **Odile Benoit**, présentée par M. Alfred Fessard.

Les réponses électrocorticales obtenues chez le Chat par une stimulation électrique du chiasma optique ont été étudiées en fonction de l'état de vigilance et des phases du sommeil. Un accroissement de la réactivité centrale a été mise en évidence durant le stade de sommeil caractérisé par un tracé électroencéphalographique fourni d'éléments rapides.

Les réponses électrocorticales à longue latence obtenues par stimulation somesthésique varient au cours de l'état de veille et selon le stade de sommeil (Benoit et coll. 1962 ; Hirsch, Benoit et Hungerford, 1962). En ce qui concerne la vision une stimulation périphérique se heurte à la complexité du récepteur oculaire et aux adaptations possibles à son niveau. L'étude des variations de ces réponses en fonction de l'état de veille et de sommeil a été abordée par nous à l'aide de stimulations électriques portées sur la voie visuelle.

Technique. — Le travail a été fait chez le Chat, porteur d'électrodes implantées. Des électrodes bipolaires de stimulation sont placées au niveau du chiasma et du corps genouillé latéral (CGL). L'enregistrement est fait à l'aide d'électrodes bipolaires transcorticales implantées d'une part, sur l'aire visuelle proprement dite, c'est-à-dire sur la partie postérieure du gyrus marginal (GMP), d'autre part, sur la partie moyenne du gyrus marginal (GMM) et sur la partie postérieure du gyrus suprasylvien (SSP). L'électrocorticogramme, le myogramme de la nuque et l'observation du comportement sont utilisés pour établir les différents stades de vigilance schématisés en : A, éveil simple; B, sommeil avec ondes lentes sur l'électrocorticogramme; C, sommeil avec activité électrique corticale rapide.

Tous les enregistrements sont faits sur l'animal placé dans l'obscurité. Les réponses électrocorticales sont recueillies sur oscillographe cathodique. Leur moyenne est établie à partir de 15 réponses environ, pour chaque intensité de stimulation. L'analyse des résultats est effectuée en traçant la courbe de l'amplitude moyenne de la réponse corticale pour différentes intensités de stimulation des voies afférentes. Les courbes établies au cours du sommeil et de la veille lors d'une même séance d'enregistrements sont comparées.

Résultats (*fig.* 1 et 2). — La courbe obtenue à *l'état de veille* (A) sert de référence. Les variations d'amplitude des potentiels évoqués, pour une stimulation d'intensité donnée, sont peu importantes.

Au cours du sommeil avec prédominance d'ondes lentes à l'EEG (B) l'amplitude des potentiels évoqués pour une stimulation donnée varie beaucoup d'une réponse à l'autre. La moyenne d'amplitude des réponses est très voisine de celle observée au cours de l'éveil.

Dans le sommeil avec activité électrique rapide et de bas voltage (C), on constate un accroissement important de la réactivité corticale à une stimulation chiasmatique donnée, par rapport à la réactivité observée au cours de l'état de veille. Cet accroissement se traduit par une augmentation très nette de

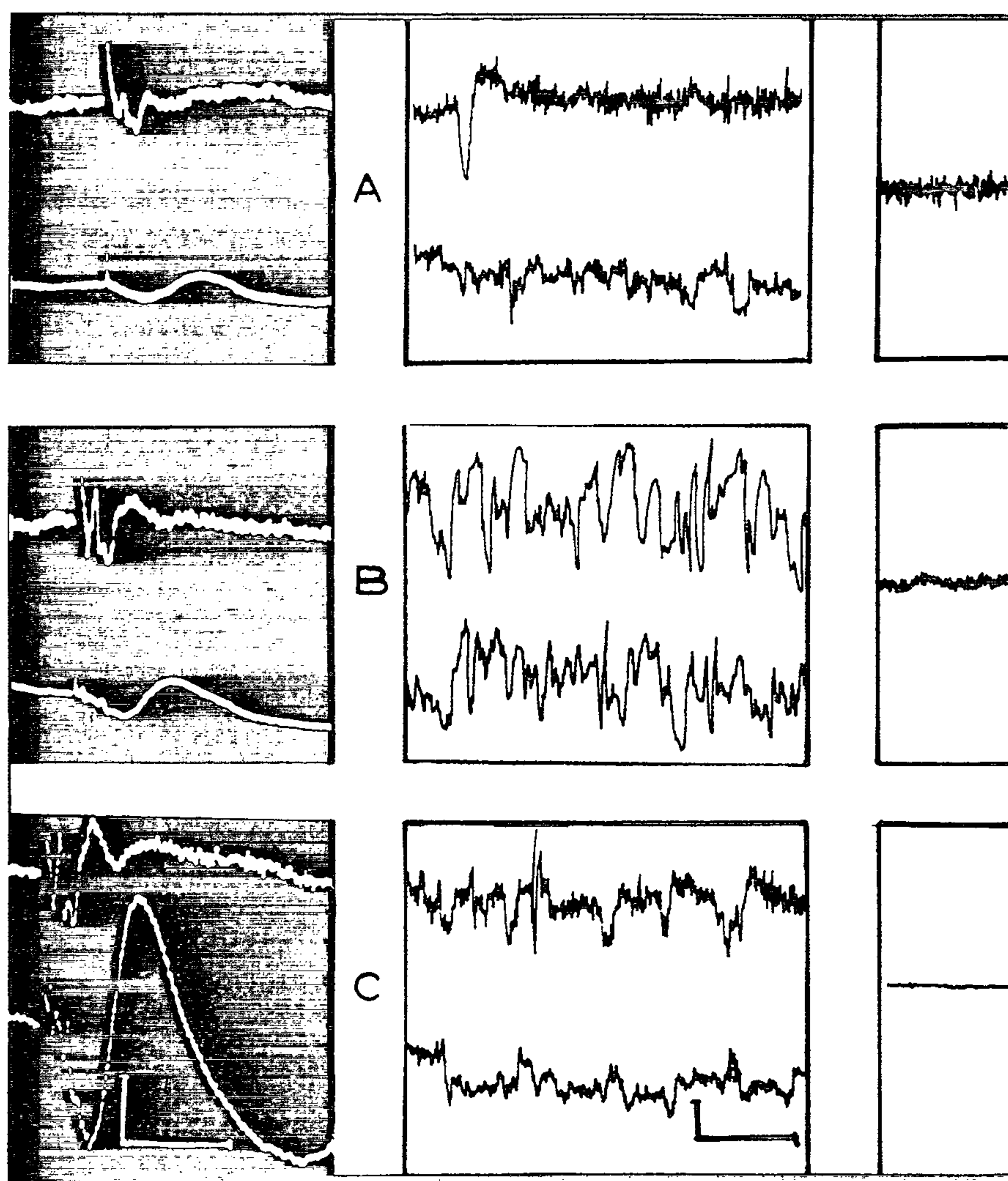


Fig. 1. — Réponses évoquées simultanément sur le gyrus marginal postérieur (*tracé du haut*) et sur le gyrus supra-sylvien postérieur (*tracé du bas*) par une stimulation électrique du chiasma (calibrage : 100 μV; temps : 20 ms).

En regard : les électrocorticogrammes correspondants et (*à droite*) l'électromyogramme de la nuque (calibrage : 100 μV; temps : 1 s).

A, état d'éveil; B, sommeil avec ondes lentes; C, sommeil avec activité rapide.

l'amplitude de la partie positive de la réponse évoquée sur le GMP (onde 4 de la réponse électrocorticale visuelle classique). Les accroissements de la partie négative de la réponse sont d'ailleurs aussi, sinon plus importants dans nos conditions expérimentales.

Les modifications de la réactivité corticale décrites ci-dessus concernent l'aire visuelle proprement dite, mais elles se retrouvent avec la même netteté au niveau du cortex entourant cette aire, comme le montre la figure 1. Il apparaît même que le plus souvent la facilitation au cours du sommeil avec activité rapide est plus importante sur les aires visuelles adjacentes que sur le GMP.

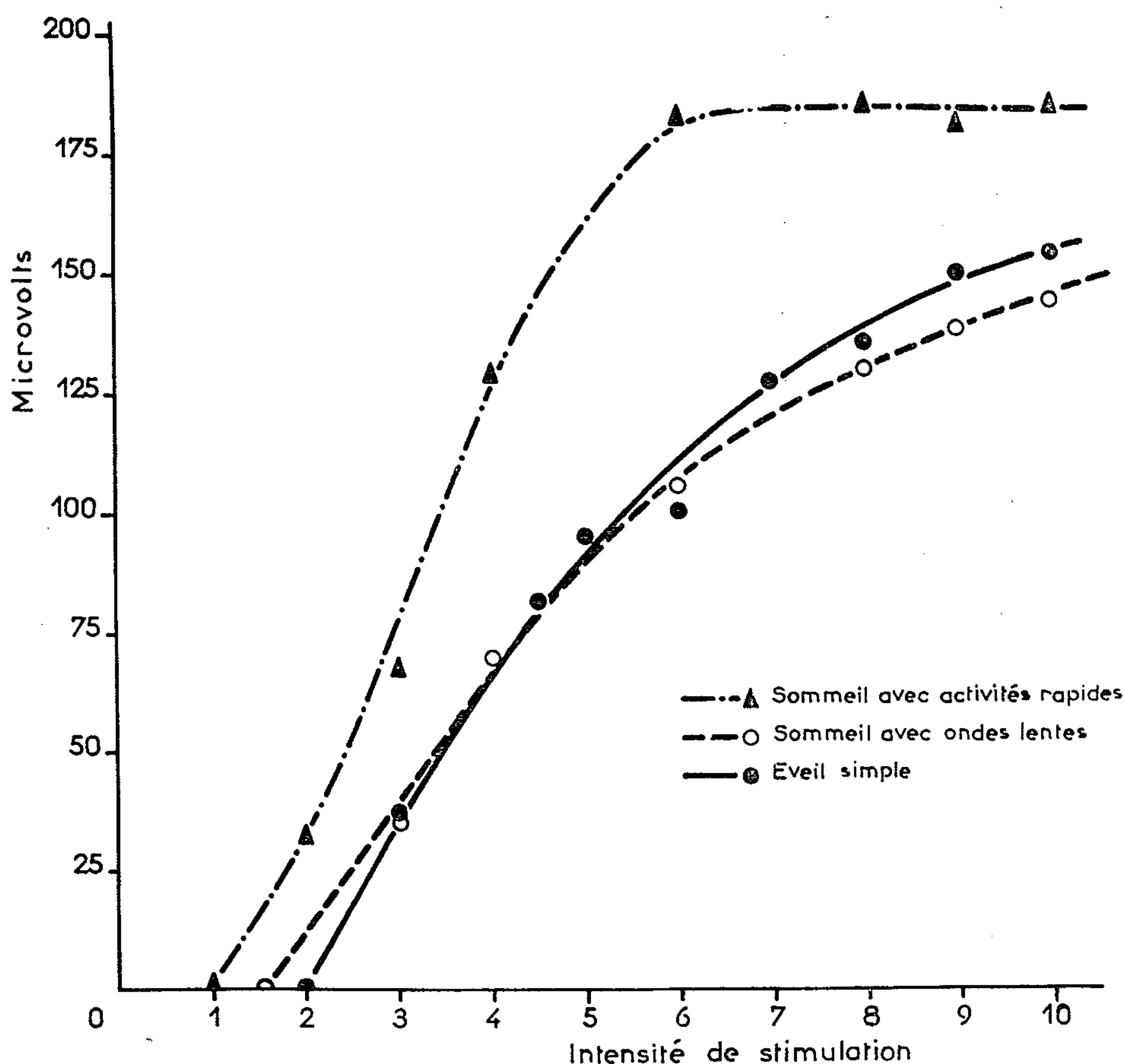


Fig. 2. — Amplitude de la partie positive de la réponse électrocorticale au niveau du gyrus marginal postérieur en fonction de l'intensité (en volts) de la stimulation électrique du chiasma, selon l'état de l'animal. Chaque point de la courbe représente la moyenne d'environ 15 réponses.

Discussion. — Plusieurs études avaient souligné l'analogie entre l'aspect électrocortical du sommeil caractérisé par une activité électrique rapide d'une part et de l'état de veille d'autre part. Non seulement le tracé EEG est comparable dans ces deux cas mais l'étude des réponses recrutantes ou augmentantes ne révèle pas de différence d'excitabilité corticale (Hara et coll., 1960 ; Favale, 1961 ; Rossi et coll., 1961). De même l'activité unitaire spontanée du cortex visuel témoignerait d'un état comparable des neurones dans l'éveil et dans le sommeil avec activité rapide (Evarts, 1962).

Les résultats que nous apportons montrent une différence notable de la réactivité des voies et centres visuels selon qu'il s'agit de l'état de veille ou d'un sommeil à activité rapide. Ces résultats obtenus paraissent devoir être rapprochés de ceux tout récemment communiqués par Cordeau (1963) et par Rossi (1963), et obtenus par Albe-Fessard (1963), qui montrent également des différences de l'excitabilité globale du cortex dans les deux états comparés ici. La facilitation des réponses corticales visuelles peut avoir lieu soit au niveau cortical, soit au niveau du relais thalamique. En faveur d'une facilitation thalamique à laquelle s'ajouterait éventuellement une facilitation corticale, nous retenons le fait que les fluctuations des réponses électrocorticales obtenues par stimulation du CGL au cours de la veille et du sommeil sont moins importantes que celles observées par stimulation du chiasma, tout en se faisant dans le même sens.

Il est intéressant de comparer cette facilitation des réponses évoquées visuelles lors de l'activité rapide de sommeil aux facilitations obtenues sur la même voie par Bremer (1960) et par Dumont et Dell (1960) au cours d'états d'éveil provoqué. Cependant l'hypothèse d'une simple intervention réticulaire paraît insuffisante pour expliquer la facilitation constatée dans le sommeil avec activité rapide, car dans les cas d'éveil intense que nous avons pu observer, les réponses électrocorticales ne tendent nullement à augmenter. Une levée d'inhibition expliquerait éventuellement la facilitation observée dans le sommeil à tracé rapide.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) D. Albe-Fessard, J. Massion, R. Hall et W. Rosenblith, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 353.

(2) O. Benoit, J. F. Hirsch, D. Hungerford et J. Scherrer, *Proceedings XXII intern, Congress of Physiol. Sciences*, Leiden, n° 1052, 1962.

(3) F. Bremer, N. Stoupel et P. Ch. Van Reeth, *Arch. ital. Biol.*, 98, 1960, p. 229-247.

(4) P. Cordeau, *Colloque international du C. N. R. S.*, Lyon, 9-11 septembre 1963 (sous presse).

(5) S. Dumont et P. Dell, *E. E. G. clin. Neurophysiol.*, 12, 1960, p. 769-796.

(6) E. Evarts, *J. Neurophysiol.*, 25, 1962, p. 812-816.

(7) E. Favale, *Boll. Soc. ital. Biol. sper.*, 37, 1961, p. 1060-1063.

(8) T. Hara, E. Favale, G. F. Rossi et G. Sacco, *Boll. Soc. ital. Biol. sper.*, 36, 1960, p. 1203-1205.

(9) J. F. Hirsch, O. Benoit et D. Hungerford, *J. Physiol.* (Paris), 54, 1962, p. 353.

(10) G. F. Rossi, E. Favale, T. Hara, A. Giussani et G. Sacco, *Arch. ital. Biol.*, 99, 1961, p. 270-292.

(11) G. F. Rossi, *Colloque international du C. N. R. S.*, Lyon, 9-11 septembre 1963 (sous presse).

(*Centre de Recherches neurophysiologiques. Hôpital de la Salpêtrière, Paris.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Nouvelles données sur les variations de l'électrogenèse corticale du Rat par la stimulation de la formation réticulaire mésencéphalique.* Note (*) de MM. **André Soulairac**, **Claude Gottesmann** et **Marie-Joseph Thangapregassam**, présentée par M. Alfred Fessard.

Pour une fréquence de stimulation de 300 Hz, nous avons pu constater, à côté des effets classiques d'éveil cortical à une tension supérieure à 550 mV, le même phénomène pour des stimulations de très faible tension (de 50 à 150 mV). Une synchronisation corticale peut également être obtenue à cette fréquence, alors qu'elle est habituellement considérée comme le résultat de stimulations à faible fréquence (inférieures à 30 Hz).

De nombreuses études [(1) à (5)] ont mis en évidence la possibilité d'obtenir la réaction d'éveil cortical par stimulation de la formation réticulaire mésencéphalique; ce type de réponse était considéré comme exclusif pour une fréquence de stimulation élevée, supérieure à 30 c/s (6).

En reprenant l'étude des effets de la stimulation réticulaire mésencéphalique chez des rats porteurs d'électrodes à demeure, nous avons constaté que pour des fréquences de stimulation de 300 Hz, à côté de l'éveil cortical classique survenant à des voltages de l'ordre de 550 mV, il existe deux autres modalités de réponse :

1° une réaction d'éveil se manifestant pour des tensions très basses, de l'ordre de 50, 100 et 150 mV, surtout au début de la séance expérimentale;

2° une possibilité d'effets synchronisateurs de la stimulation de la formation réticulaire mésencéphalique sur l'électrogenèse corticale (*fig.* 1) pour des tensions intermédiaires (entre 150 et 450 mV).

La distribution des trois types de réponse s'effectue de la manière suivante, au cours de la progression des tensions de stimulation :

— pour des tensions basses, au début de la séance expérimentale, on obtient une réaction d'éveil fugace;

— pour des tensions plus élevées, on observe une influence synchronisatrice au niveau cortical : bouffées d'ondes de grande amplitude et de faible fréquence, différentes du tracé caractéristique de l'éveil hippocampique (dans nos expériences cette synchronisation se caractérise par des ondes dépassant parfois 150 μV et de 10 à 12 c/s, alors que dans l'éveil d'origine hippocampique nous obtenions des ondes dépassant rarement 100 μV et de 5 à 7 c/s). Nous devons également signaler que ces réactions sont obtenues sans lésion du gris central (7) comme le montre la microphotographie (*fig.* 2);

— pour des tensions supérieures, proches de celles provoquant l'ébauche du comportement, il y a réaction d'éveil stable et reproductible : il s'agit de la réponse couramment décrite.

Nous avons vérifié l'existence de ces types de réponse à huit niveaux topographiques différents de la formation réticulaire mésencéphalique, depuis le niveau pontique jusqu'à la limite postérieure de l'hypothalamus. Ce fait semble remettre en cause le problème d'une distinction électrocorticographique trop tranchée en niveaux activateur et inhibiteur de la formation réticulaire [8].

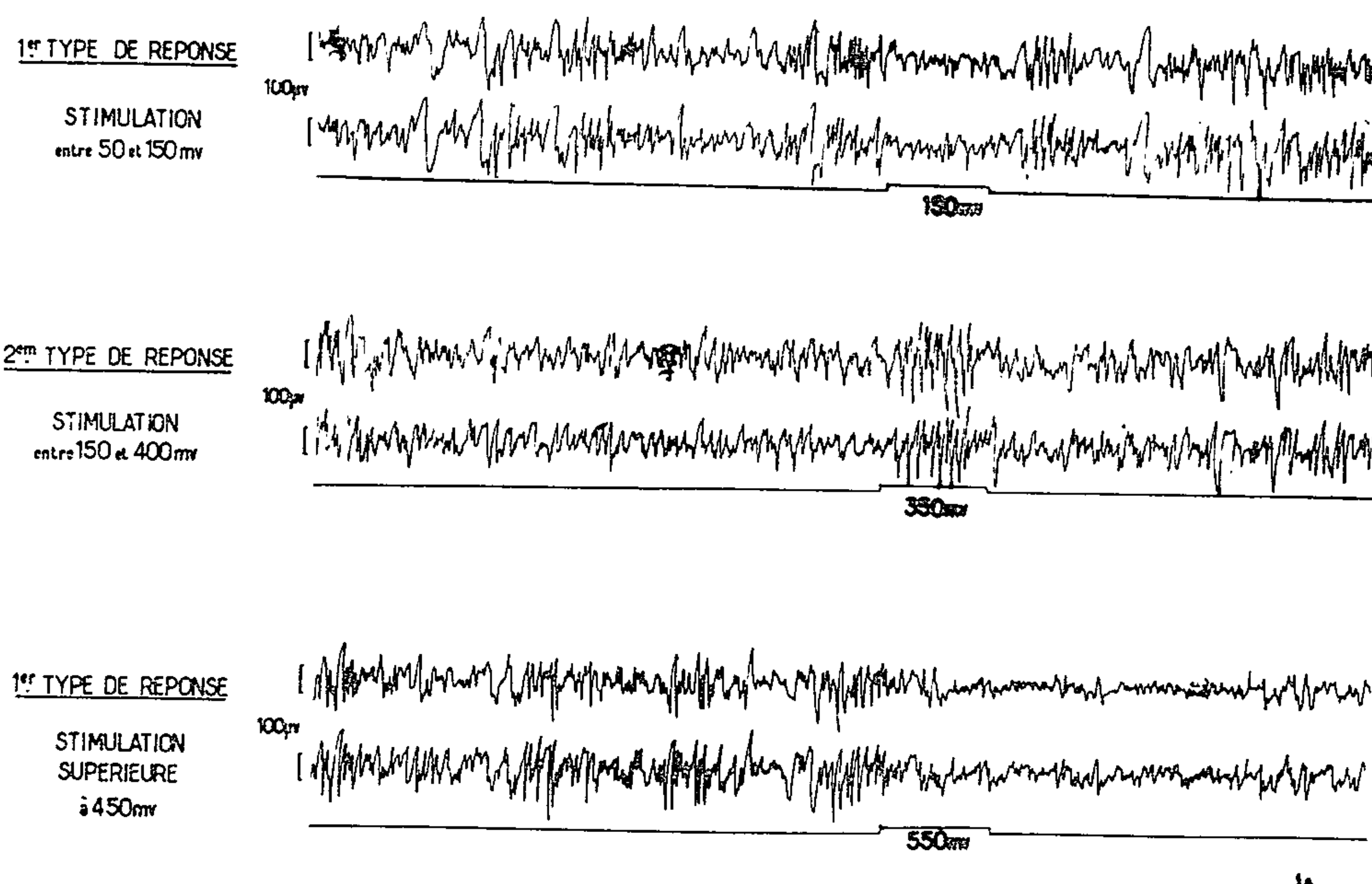


Fig. 1. — Réactions électrocorticales obtenues à trois niveaux différents de voltage de stimulation.

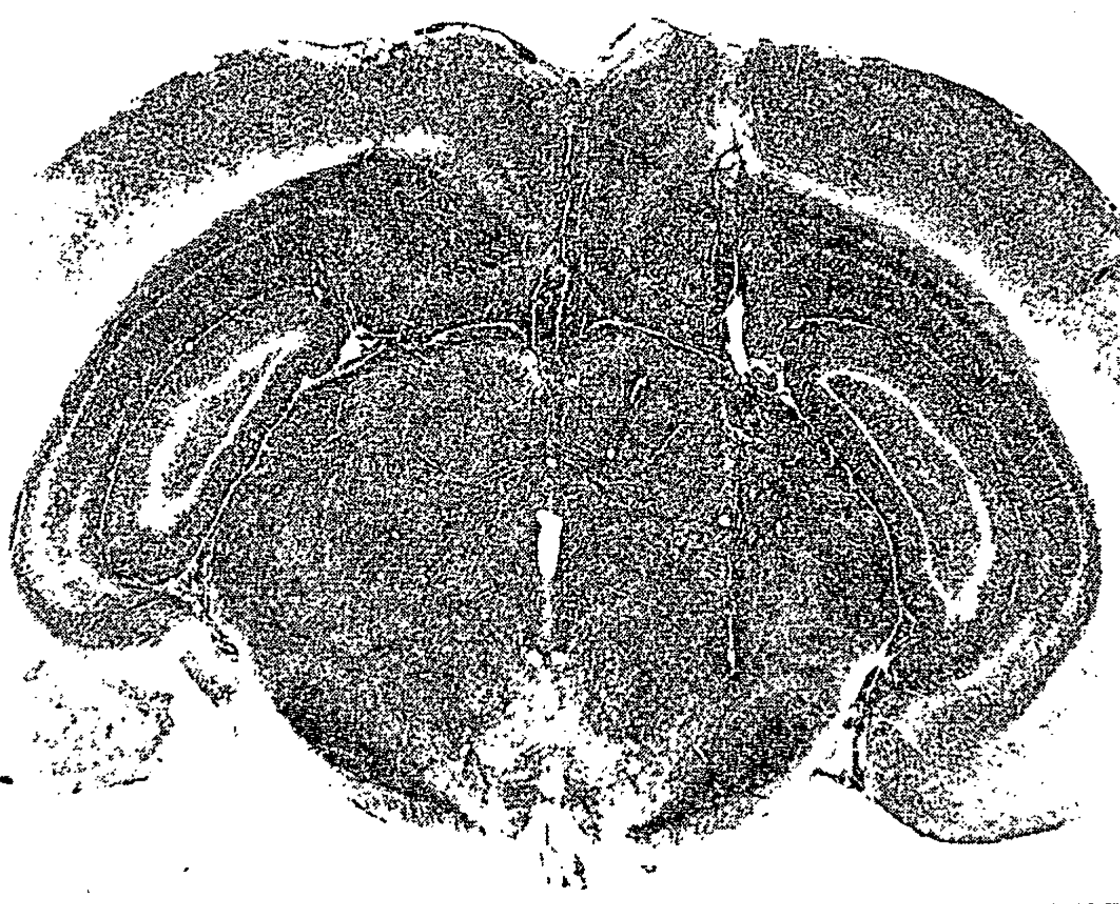


Fig. 2. — Coupe transversale dans un cerveau de Rat (niveau A 2, 2 de De Groot) montrant l'emplacement et le trajet de l'électrode stimulatrice. On peut constater qu'il n'y a aucune atteinte du gris central.

En conclusion, l'étude systématique des modifications électrocorticographiques chez le Rat, au cours de la stimulation de la formation réticulaire mésencéphalique, montre que les modalités de réponse ne sont pas univoques, même lorsqu'elles sont évoquées à partir de niveaux identiques. Cette stimulation peut, au cours de la progression de la tension du courant, modifier le tracé cortical dans le sens d'une activation initiale, d'une inhibition et enfin de l'activation classique aboutissant à l'ébauche du comportement.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) E. Favale, C. Loeb, G. F. Rossi et G. Sacco, *Arch. Ital. Biol.*, 99, 1961, p. 1-22.
(2) J. D. Green et A. Arduini, *J. Neurophysiology*, 17, 1954, p. 533-577.
(3) G. Moruzzi et H. W. Magoun, *E. E. G. and Clin. Neurophysiol.*, 1, 1949, p. 455-473.
(4) G. A. Roelofs, R. H. Van den Hoofdakker et H. F. R. Prechtl, *Exp. Neurology*, 8, 1963, p. 84-92.
(5) G. F. Rossi, K. Minobe et O. Candia, *Arch. Ital. Biol.*, 101, 1963, p. 470-492.
(6) J. Magnes, G. Moruzzi et O. Pompeiano, *Arch. Ital. Biol.*, 99, 1961, p. 23-32.
(7) M. Demetrescu et M. Demetrescu, *E. E. G. and Clin. Neurophysiol.*, 14, 1962, p. 602-620.
(8) J.-Cl. Roy et V. Bloch, *J. Physiologie* (Paris), 55, 1963, p. 334.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets de la stimulation hypophysaire sur la sécrétion cortico-surrénalienne du Rat blanc carencé en vitamine A : étude* in vitro. Note (*) de MM. **René Grangaud**, **Marc Nicol**, **Jean-Yves Le Gall** et **André Soussy**, présentée par M. Robert Courrier.

La comparaison de l'élaboration *in vitro* des corticostéroïdes du Rat normal et du Rat carencé en vitamine A en présence de stimulines hypophysaires montre qu'une stimulation subsiste jusqu'aux stades terminaux de l'avitaminose.

La participation de la vitamine A à la biogenèse des hormones stéroïdes, envisagée de longue date [(1), (2)] est actuellement établie [(3), (4), (5)], mais le mode d'action reste à préciser. Il a été en effet récemment montré (6) que la corticosurrénale continue d'élaborer jusqu'à un stade avancé de la carence en vitamine A, les six stéroïdes (7) que la chromatographie descendante sur papier en système de Bush (8) détecte chez le Rat normal, les perturbations engendrées par la carence étant d'ordre quantitatif. Il était dès lors intéressant d'étudier comparativement chez le Rat normal et chez le Rat carencé les effets de la stimulation hypophysaire sur la sécrétion surrénalienne. Tel a été l'objet de l'expérimentation entreprise *in vitro*.

1. *Protocoles expérimentaux.* — Trois expériences identiques ont été réalisées : des rats blancs, sevrés à 36 g, ont été répartis en deux groupes recevant un régime synthétique dépourvu d'activité vitaminique A (9). Aux sujets de l'un des groupes a été en outre administré *per os*, *pro die*, 4 μg d'acétate de rétinol en solution huileuse. Les animaux ont été sacrifiés par décapitation entre le 28e et le 35e jour, les sujets carencés étant alors en plateau pondéral, sans altération grave de l'état général et ne présentant dans l'ensemble qu'une xérophtalmie discrète : un contrôle a montré que la vitamine A n'était cependant décelable, ni dans les foies, ni dans les reins.

Une quatrième expérience, réalisée dans les mêmes conditions a été effectuée sur des animaux carencés depuis six semaines, en décroissance pondérale et atteints de xérophtalmie en pleine évolution.

Immédiatement après le sacrifice, les surrénales ont été prélevées, nettoyées, pesées et coupées en quartiers. Les quatre lots suivants ont été incubés à 37°C pendant 3 h, avec barbotage d'oxygène et agitation continue :

1° Surrénales de sujets carencés, dans 3 ml de liquide de Krebs.

2° Surrénales de sujets carencés dans 2 ml de liquide de Krebs et 1 ml de solution de stimulines (10).

3° Surrénales de sujets normaux dans 3 ml de liquide de Krebs.

4° Surrénales de sujets normaux dans 2 ml de liquide de Krebs et 1 ml de la solution de stimulines.

Le poids total de surrénales de chaque lot a été aussi voisin que possible de 50 mg. Afin d'éviter l'influence de variations individuelles, les glandes d'une même paire étaient alternativement réparties dans des lots stimulés et non stimulés.

Après extraction des stéroïdes par épuisement au chloroforme, séparation des extraits et évaporation à sec, les résidus repris en deux fois par 0,4 ml de chloroforme ont été déposés sur une même feuille de papier Whatman n° 1, chromatographiés à 30°C dans le système benzène-méthanol-eau 2/1/1 (v/v). La révélation a été effectuée par imbibition du chromatogramme dans une solution de bleu de tétrazolium en milieu sodique ([11]) et examen sous radiations ultraviolettes après chauffage à 80°C pendant 20 mn.

2. *Résultats.* — Les trois premières expériences (animaux carencés en plateau) confirment l'observation antérieurement rapportée qu'en dehors de toute stimulation, à ce stade de l'avitaminose, la surrénale élabore encore une sécrétion comparable à celle des sujets normaux, la quantité d'aldostérone étant même souvent augmentée.

Elles montrent en outre que les surrénales de rats carencés et de rats normaux répondent à la stimulation hypophysaire; le constituant pour lequel cette réponse est la plus notable étant la corticostérone dont l'augmentation est même dans deux expériences sur trois plus accusée chez les carencés. Quant à l'aldostérone, qui augmente après stimulation chez les sujets normaux, elle diminue au contraire dans deux expériences sur trois chez les carencés.

La quatrième expérience (animaux carencés en décroissance pondérale) permet de constater que jusqu'aux stades terminaux de l'avitaminose subsiste encore une réponse à la stimulation. L'ensemble des résultats est consigné au tableau ci-dessous.

	I.				II.				III.				IV.			
	C.		T.		C.		T.		C.		T.		C.		T.	
	NS.	S.	NS.	S.	NS.	S.	NS.	S.	NS.	S.	NS.	S.	NS.	S.	NS.	S.
11-déhydrocorticostérone										+		+		+		+
Corticostérone	+	++++	+	+++	+	++++	++	+++	+	+++	+	++++	+	+++	++	++++
18-hydroxy 11-désoxycorticostérone		+		+		++		+		+		+		+		+
Aldostérone	+		+	++	+					+	+	++	+			+
18-hydroxycorticostérone + X_1				+		+					+	++				+

C, carencés; S, stimulés; T, témoins; NS, non stimulés.

Pour un même stéroïde la concentration relative est indiquée par le nombre de croix. L'absence de signe indique une concentration très faible.

En conclusion : Chez le Rat en avitaminose A, l'incubation des corticosurrénales en présence de stimulines, obtenues elles-mêmes par incubation d'hypophyses de rats normaux, est suivie jusqu'à un stade avancé de la carence d'une augmentation de l'élaboration des corticostéroïdes particulièrement marquée pour la corticostérone.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) O. Neumann, *Wien. Klin. Wochschr.*, 62, 1950, p. 910.

(2) G. E. Lamming et G. W. Salisbury, *Proc. Intern. Congr. Animal Husbandry*, Copenhagen, 1952, III; *Animal Nutrition and Fertility*, p. 101-106.

(3) G. Wolf, M. D. Lane et B. Connor Johnson, *J. Biol. chem.*, 225, 1957, p. 995.

(4) R. Grangaud, Mme Th. Conquy et M. Nicol, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 931.

(5) U. Gloor et O. Wiss, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 1, 1959, p. 182.

(6) R. Grangaud, M. Nicol, P. Jouan et J. Y. Le Gall, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 14 décembre 1963.

(7) 11-déhydrocorticostérone (R/ 0,81); corticostérone (R/ 0,76); 18-hydroxy-11-désoxycorticostérone (R/ 0,66); aldostérone R/ 0,38); 18-hydroxycorticostérone (R/ 0,15) et X_1(R/ 0,08) stéroïde de structure non encore établie.

(8) I. Bush, *Biochem. J.*, 50, 1952, p. 372.

(9) R. Grangaud et Mme Th. Conquy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3274.

(10) La solution de stimulines hypophysaires a été préparée extemporanément par incubation de deux hypophyses de rats normaux adultes dans 2,5 ml de liquide de Krebs, pendant 1 h à 37°C, avec barbotage d'oxygène et agitation.

(11) S. Simpson, J. Tait, A. Wettstein, K. Neher, J. von Euw, O. Schinder et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1953, p. 1163.

(*Laboratoire de Biochimie médicale,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Rennes.)

ENDOCRINOLOGIE DES INVERTÉBRÉS. — *La vitellogenèse et la sécrétion des* corpora allata *de* Tenebrio molitor (*Coléoptère*). Note (*) de M. **Théodore Lender** et Mlle **Anne-Marie Laverdure**, présentée par M. Étienne Wolff.

Chez la nymphe de *Tenebrio molitor* âgée de 5 jours, des ponts cytoplasmiques apparaissent entre les cellules nourricières du germarium et les ovocytes des follicules du vitellarium. Chez l'adulte nourri, âgé de 2 jours, le vitellus (constitué de glycoprotéines) se dépose dans le cytoplasme de l'ovocyte. A ces deux moments le volume des *corpora allata* passe par un maximum.

L'ovariole de *Tenebrio molitor* est du type acrotrophique (Schlottman et Bonhag, 1956) [1]. Chez la jeune nymphe on y distingue un germarium contenant les ovocytes, les cellules nourricières et les noyaux du tissu interstitiel. Chez la nymphe de 4 jours, à la base du germarium les noyaux du tissu interstitiel entourent deux à trois ovocytes qui entrent en phase d'accroissement. Dans le cytoplasme, qui entoure ces noyaux, les membranes cellulaires apparaissent. L'ovocyte est alors entouré par une couronne de cellules folliculeuses. Le 5e jour de la vie nymphale le germarium se prolonge par le vitellarium dans lequel s'engagent les follicules. Les ovocytes y continuent leur accroissement. De 90 sur 50 μ, leur taille passe à 1120 sur 700 μ le 8e jour de la vie imaginale quand débute la ponte.

Chez la nymphe âgée de 5 jours, les ovocytes du vitellarium communiquent avec les cellules nourricières du germarium par des ponts cytoplasmiques. Dès le début de la vie imaginale (la vie nymphale dure 6 jours) ces cordons déversent dans les ovocytes des substances, entre autres de l'acide ribonucléique (Schlottman et Bonhag, 1956) qui rendent le cytoplasme basophile.

Le dépôt du vitellus commence chez l'adulte nourri de 48 h. Les premières gouttelettes apparaissent dans le cytoplasme cortical en contact avec les cellules folliculeuses dans la région du noyau. Un peu plus tard elles sont visibles dans tout le cytoplasme périphérique, puis dans la région centrale.

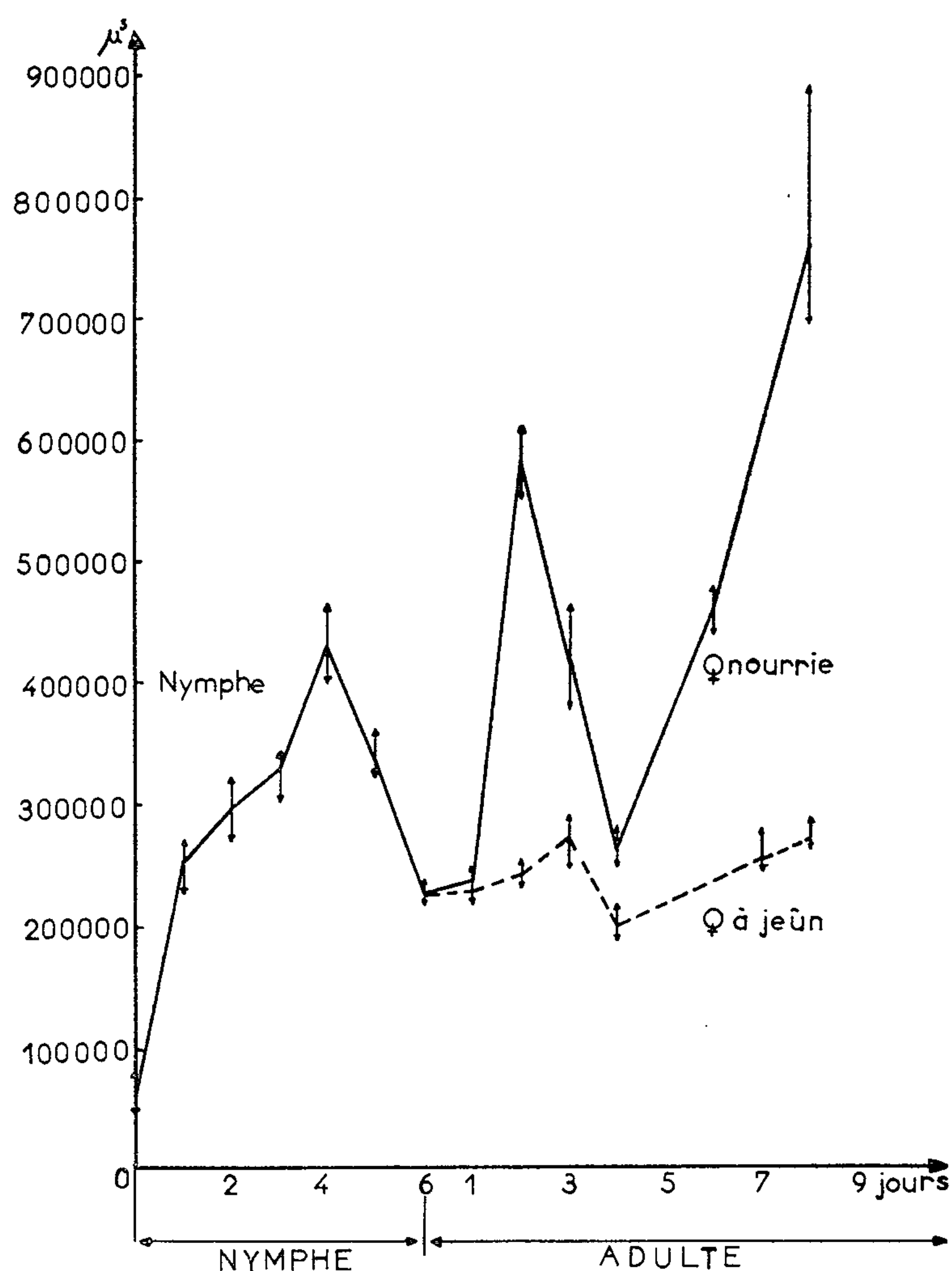
Les gouttelettes de vitellus sont APS-positives. Un traitement par la pepsine supprime leur colorabilité; après un traitement par la pyridine (réaction de Mac Mannus) elles se colorent encore en rouge. D'après Bonhag (1955) [2], ces réactions indiquent la présence de glycoprotéines.

Le vitellus ne se forme que chez les adultes nourris. Une femelle au jeûne depuis la naissance possède un vitellarium. Les ovocytes sont reliés aux cellules nourricières par les cordons nourriciers. Mais le test à l'APS est négatif. L'apparition du vitellus est donc conditionnée par l'alimentation.

On sait que chez de nombreux insectes la vitellogenèse est sous la dépendance de la sécrétion des *corpora allata*. D'autre part, Arvy et Gabe (1953) [3] ont montré que les *corpora allata* de *Tenebrio molitor* sont fonctionnels chez la nymphe et l'adulte. Nous avons donc étudié les variations de

volume des *corpora allata* chez la nymphe et l'adulte jusqu'au moment où se produit la ponte (*fig.*).

Le volume des *corpora allata* passe par trois maximums. Le premier, le 4e jour de la vie nymphale, précède de peu l'apparition des cordons nourriciers ; le deuxième coïncide avec le dépôt du vitellus dans l'oocyte ;



Courbe de variation du volume des *corpora allata* de la nymphe et de l'adulte de *Tenebrio molitor*.

En abscisse, l'âge de la nymphe et de l'adulte. En ordonnée, le volume des *corpora allata* en microns cubes. Chaque point représente la moyenne de 10 mesures. Les flèches verticales correspondent à la dispersion des mesures.

le troisième est concomitant de la ponte. Si, comme on l'admet, les variations de volume des *corpora allata* expriment les variations de leur activité fonctionnelle on remarque que l'émission de l'hormone des *corpora allata* accompagne les différentes phases de la vitellogenèse. Chez les femelles adultes à jeun depuis la naissance la vitellogenèse ne se produit pas et les *corpora allata* n'augmentent pas de volume. Dans ce cas, les

déficiences sont vraisemblablement dues à un effet général de l'inanition sur l'animal.

La constatation qu'une augmentation de la sécrétion des *corpora allata* accompagne le dépôt de vitellus suggère l'idée que la nourriture n'est pas le seul facteur indispensable. On peut alors se demander si, en présence de nourriture, les *corpora allata* agissent directement sur la vitellogenèse ou si leur sécrétion joue le rôle d'hormone métabolique favorisant la transformation de la nourriture en vitellus.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) L. Schlottman et Ph. F. Bonhag, *Univ. California. Publi. Entomol.*, 2, 1956, p. 352-394.

(2) Ph. F. Bonhag, *J. Morph.*, 96, 1955, p. 381-439.

(3) L. Arvy et M. Gabe, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 844.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences, Centre d'Orsay, Orsay, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Culture organotypique de gonades de* Patella vulgata *L.* (*Mollusque Gastéropode Prosobranche*). Note (*) de M. **Marcel Choquet** [1], présentée par M. Étienne Wolff.

Depuis quelques années, de nombreux travaux ont été entrepris dans le domaine de la culture organotypique chez divers Invertébrés.

Il convient de citer en particulier les recherches de C. Sengel [2] sur les Planaires, Em. Wolff [3] sur les Xiphosures, Ph. Sengel [4] sur les Lamellibranches, Ph. Sengel et M. Kieny [[5], [6]] sur les Ascidies, Th. Lender et J. Duveau-Hagège [[7], [8]] sur les Insectes, J. Berreur-Bonnenfant [9] sur les Crustacés, W. Streiff et A. Peyre [10] sur les Gastéropodes, M. Durchon et F. Schaller [11] sur les Annélides Polychètes.

Nous avons adapté cette méthode à l'étude de l'évolution génitale chez les Gastéropodes Prosobranches et rapportons ici les premiers résultats.

W. Streiff et A. Peyre ont cultivé des organes de *Calyptræa sinensis* L., tels que tentacules, pénis, ovaires, testicules, vésicules séminales, fragments d'intestin et ont pu montrer qu'au bout de 17 jours, aucun de ces organes ne présentait de phénomènes de nécrose. Dans les glandes génitales, les éléments germinaux des deux lignées continuent leur différenciation et présentent des mitoses normales.

Matériel et techniques. — Nos recherches ont porté sur les glandes génitales de *Patella vulgata* L., Prosobranche abondant sur les côtes rocheuses du Boulonnais et dont l'étude de la population *in vivo* est actuellement en cours. Quelques jours avant la mise en culture, les individus sont placés dans de l'eau de mer stérile additionnée de pénicilline (500 U. I./ml) et de streptomycine (0,025 mg/ml).

Le prélèvement des explants est réalisé après exposition des individus extraits de leur coquille, pendant 20 mn sous les rayons ultraviolets.

Cette opération, ainsi que la mise en culture, sont réalisées en salle stérile.

Les organes sont cultivés sur un milieu solide selon la technique mise au point par Ét. Wolff et K. Haffen [12] pour les embryons de Vertébrés.

Le milieu utilisé est identique à celui employé par M. Durchon et F. Schaller [11]; sa composition est la suivante :

Gélose à 1 % dans eau de mer stérile, glucosée à 1 ‰	7 gouttes
Eau de mer stérile, glucosée à 1 ‰	3 »
Albumine d'œuf à 50 % dans eau de mer glucosée à 1 ‰	3 »
Sérum de cheval (Difco)	1 goutte
Embryon de poulet à 50 % dans eau de mer glucosée à 1 ‰	1 »
Spécilline G	100 U.I.
Streptomycine	0,009 mg

Les cultures, repiquées tous les 4 jours, sont maintenues à l'obscurité et à la température constante de 20°C.

Des fragments témoins de chaque gonade sont fixés au moment de la mise en culture.

Résultats. — Sur les fragments de gonades de *Patella vulgata*, cultivés *in vitro*, la cicatrisation survient au bout de 8 à 10 jours et les explants peuvent être maintenus en survie pendant plus de 3 mois.

Au début, les gonades présentent des contractions spontanées et sont capables de se déplacer sur la surface du milieu; au bout de 100 jours, elles restent très sensibles aux variations thermiques passagères (lampe de la loupe binoculaire) et aux excitations physiques (piqûre). Les premiers explants ont été mis en culture en mai; à cette époque de l'année, le sexe n'est pas déterminable extérieurement, les individus étant en période de repos génital. L'examen histologique des fragments témoins montre cependant, qu'à côté des protogonies quiescentes, certaines cellules germinales présentent déjà un début de différenciation marquée par des phénomènes mitotiques.

La reprise de l'activité génitale semble donc être assez précoce au sein de la population de la côte boulonnaise, des précisions ultérieures seront apportées à ce sujet.

Une étude histologique réalisée sur les gonades maintenues *in vitro* montre qu'aucune figure de pycnose n'est décelable, ni dans les tubules, ni dans le tissu intertubulaire. Les fragments de gonades s'entourent d'une couche épithéliale néoformée, continue, assurant la protection de l'organe et les échanges avec le milieu.

Les cellules germinales des deux sexes présentent, d'autre part, une évolution normale.

Lignée mâle. — L'étude du fragment témoin montre l'existence d'éléments germinaux isolés ou groupés en amas (*fig.* 1); certains sont quiescents, d'autres sont en mitose. Après 20 jours de culture, la présence de spermatogonies et de spermatocytes est décelable (*fig.* 2) et au 36e jour des spermatozoïdes flagellés sont présents dans la lumière des tubules séminifères (*fig.* 3).

Explication des figures.

Fig. 1. — État de la gonade mâle au moment de la mise en culture. Ilots de cellules germinales dont certaines sont en mitose.

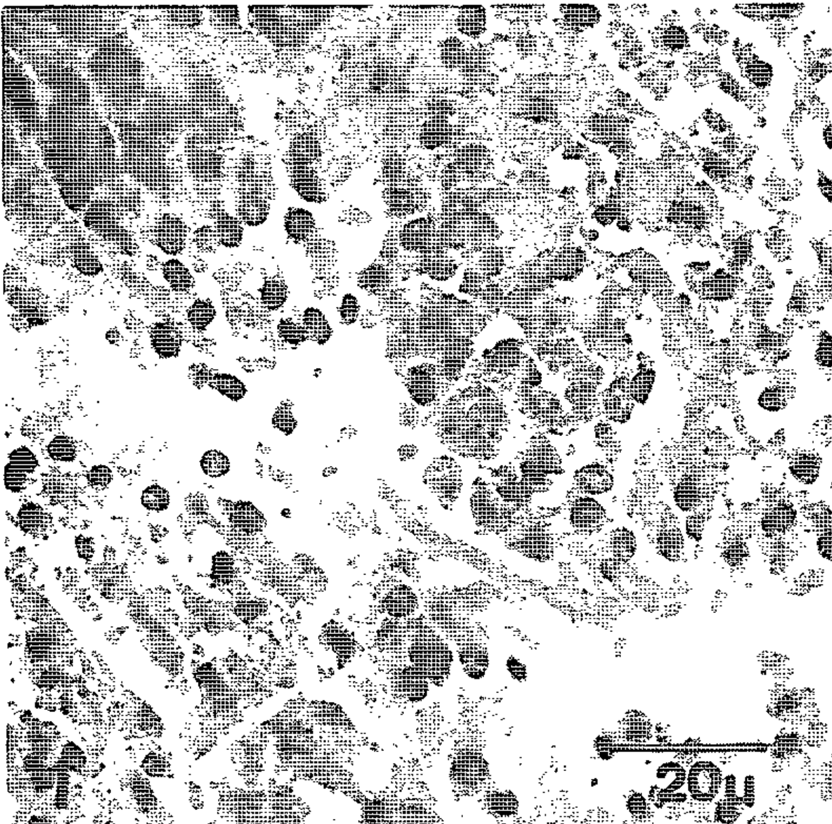
Fig. 2. — Parois de deux tubules séminifères après 20 jours de culture. Présence de spermatogonies et de spermatocytes.

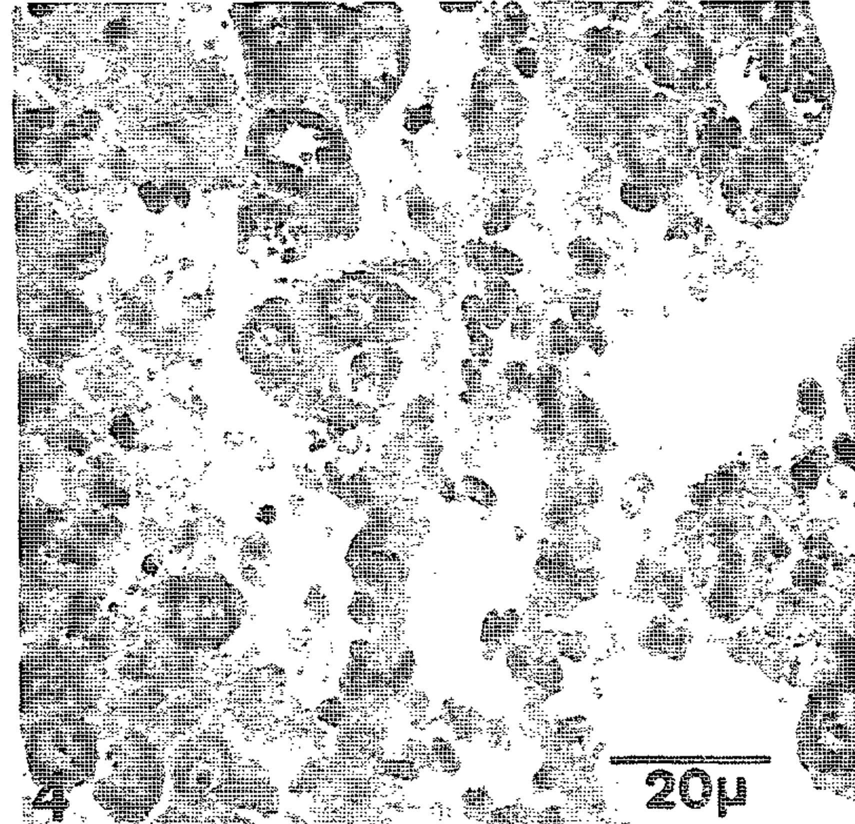
Fig. 3. — État de la glande génitale mâle au bout de 36 jours de culture. Tous les stades de la gamétogenèse sont présents.

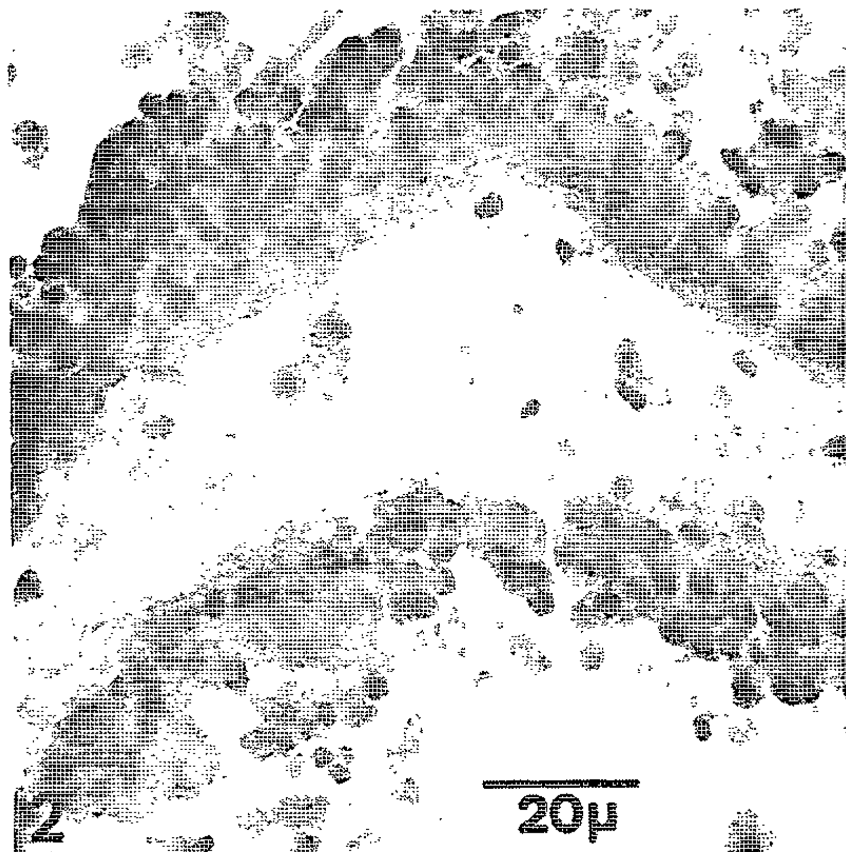
Fig. 4. — État de la gonade femelle au moment de la mise en culture. Cellules germinales disposées en îlots et présentant des figures mitotiques (stade 1).

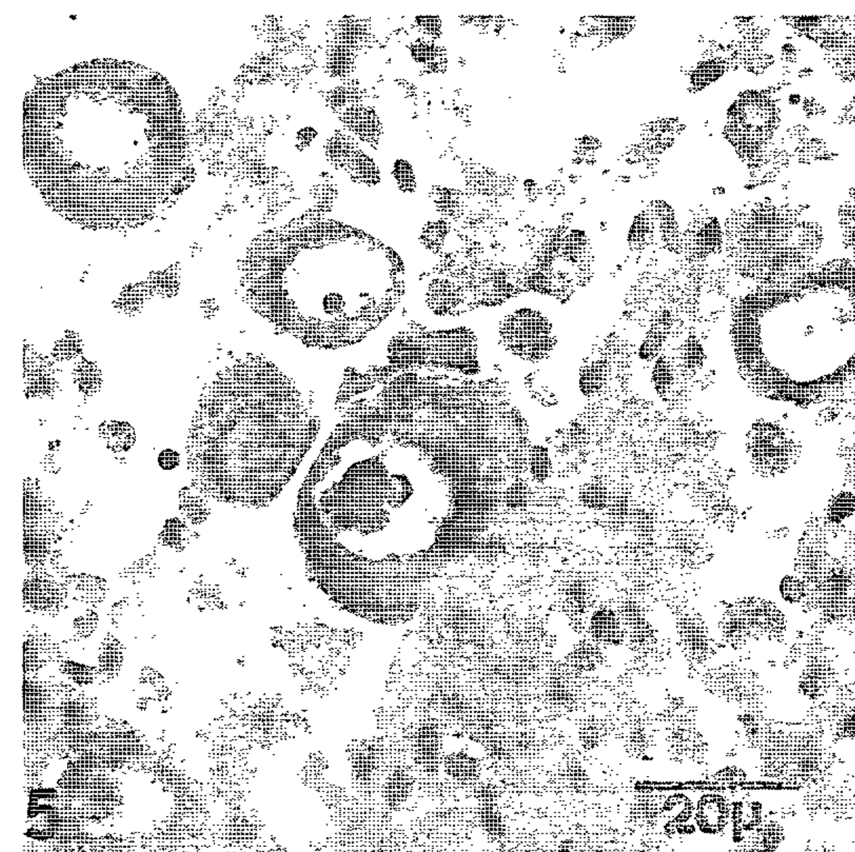
Fig. 5. — État de la gonade au bout de 36 jours de culture. Présence d'ovocytes en prévitellogenèse.

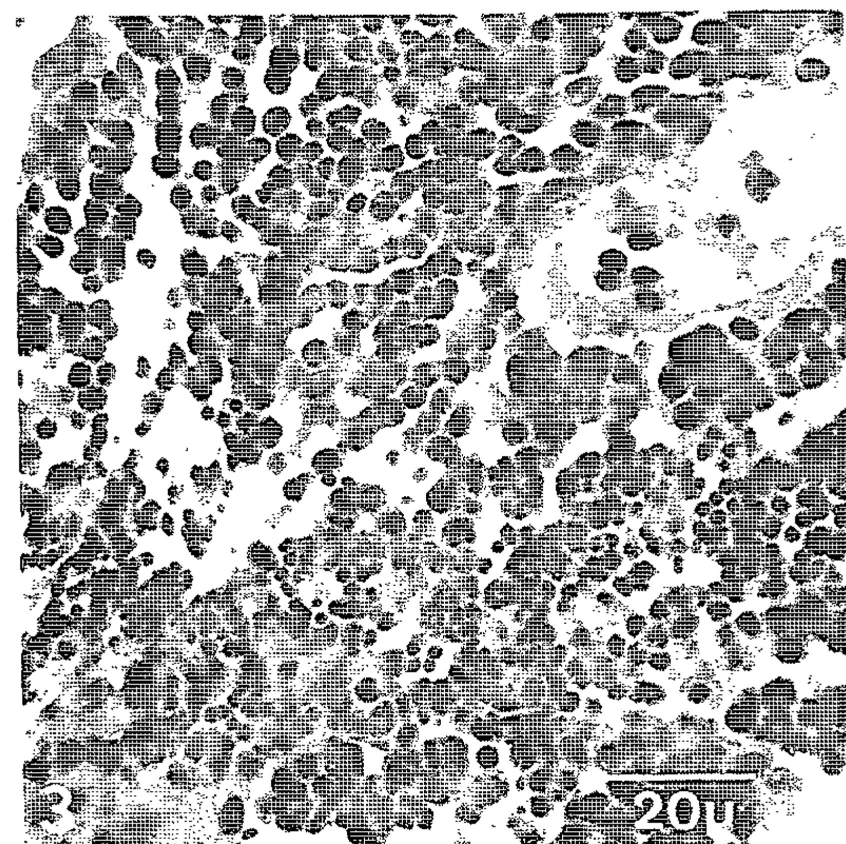
Fig. 6. — Début de la vitellogenèse, visible sur l'ovocyte central.

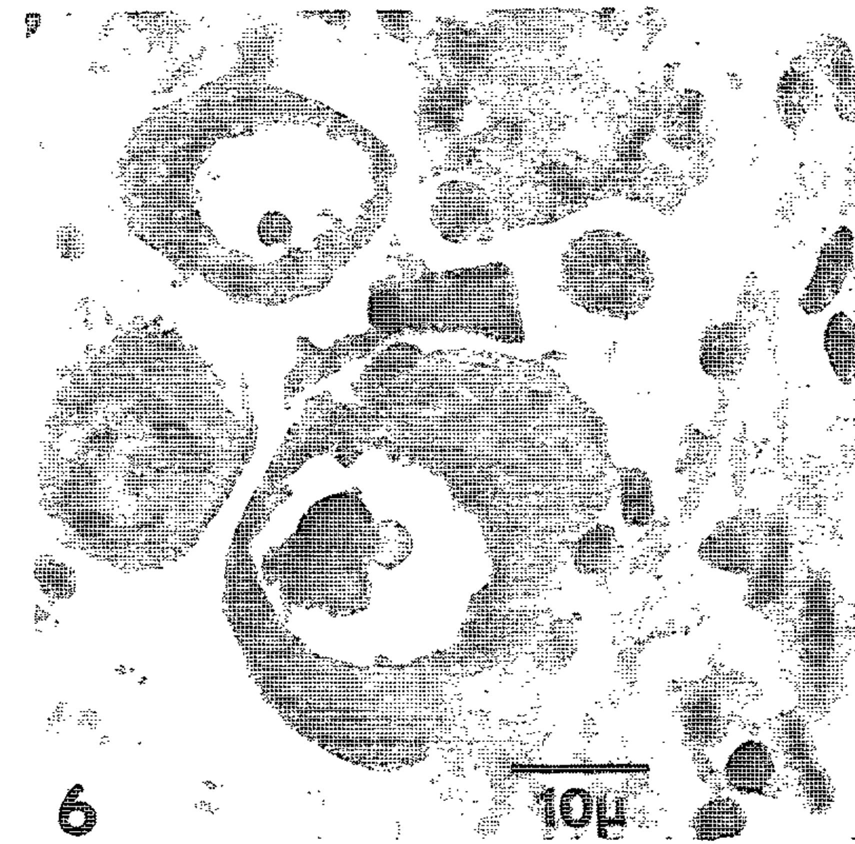

1
20µ


4
20µ


2
20µ


5
20µ


3
20µ


6
10µ

Lignée femelle. — Les gonades témoins, fixées le jour de la mise en culture, possèdent des éléments germinaux dont la répartition est identique à celle observée chez les mâles. De nombreuses cellules sexuelles sont en première période d'évolution (M. Jörgensen sur *Patella cœrulea* L.) ([13]), période correspondant au stade 1 de l'ovogenèse chez les Polyplacophores (M. Gabe et M. Prenant) ([14]).

Ces ovocytes, d'un diamètre moyen de 10 μ, ont des noyaux à nucléole de petite taille; beaucoup sont en méïose (*fig.* 4).

Au bout de 36 jours de culture, on observe une grande densité d'ovocytes dont le diamètre moyen est de 25 μ; leur cytoplasme est fortement basophile et dans certains noyaux, on remarque la présence d'un nucléole primaire très chromatique et d'un ou plusieurs amphinucléoles de type vésiculeux (*fig.* 5). Cet état ovocytaire correspond aux stades 2 et 3 décrits par Gabe et Prenant et représente la phase de prévitellogenèse.

Certains ovocytes atteignent près de 40 μ; leur cytoplasme, moins basophile, renferme les premiers globules de vitellus (*fig.* 6). Ils doivent être considérés comme étant en début de vitellogenèse.

En conclusion, on constate que des gonades de *Patella vulgata*, cultivées *in vitro*, survivent jusqu'à 3 mois et présentent une différenciation gamétogénétique des lignées mâle et femelle.

De nouvelles expériences sont en cours.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Lucette Meunier.

(2) *J. Embryol. exper. Morph.*, 8, 1960, p. 468-476.
(3) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 87, 1962, p. 120-126.
(4) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3666.
(5) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1682.
(6) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 87, 1962, p. 615-627.
(7) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2825.
(8) *Develop. Biol.*, 6, 1963, p. 1-22.
(9) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2244.
(10) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 292.
(11) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5615.
(12) *Texas Repts Biol. and Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(13) *Arch. Zellforsh.*, 10, 1913, p. 1-126.
(14) *La Cellule*, 53, 1949, p. 99.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille*).

ENZYMOLOGIE. — *Étude d'un inhibiteur de la désoxyribonucléase neutre, présent dans le sérum de Rat.* Note (*) de MM. **Gérard Berger** et **Pierre May** (1), présentée par M. Jacques Duclaux.

On met en évidence un inhibiteur de la désoxyribonucléase neutre dans le sérum de Rat. On le sépare par chromatographie sur diéthylaminoéthylcellulose et l'on montre que cette substance est une protéine.

On sait que des cellules vivantes de types variés [(2) à (9)] contiennent un inhibiteur de la désoxyribonucléase neutre. On peut penser que celui-ci joue un rôle important dans la régulation du métabolisme de l'acide désoxyribonucléique.

Pour notre part, nous avons observé la présence d'un tel inhibiteur dans le sérum de Rat, d'où nous l'avons séparé par chromatographie. Nous exposerons ici ces résultats. Nos recherches ont été facilitées par l'utilisation d'une méthode de dosage de l'inhibiteur, que nous avons établie récemment au laboratoire (10).

Principe du travail. — Nous avons fractionné le sérum de Rat par chromatographie sur colonne de diéthylaminoéthylcellulose, comportant un gradient de pouvoir éluant obtenu avec un pH progressivement décroissant et une force ionique croissante. Des chromatographies préliminaires ont été effectuées selon la technique de Fahey et coll. (11). Dans cette méthode, l'éluant est initialement constitué par une solution de phosphate disodique 0,01 M pH 8,3 à laquelle on ajoute progressivement une solution de phosphate monopotassique 0,3 M. Dans ces conditions, l'inhibiteur est élué dans les dernières fractions (de pH 5,4-5,2 et de molarité 0,23-0,26 M).

Ces premières expériences nous ont amenés à modifier la technique en utilisant un éluant constitué initialement par un tampon phosphate 0,15 M, pH 5,8, auquel on ajoute progressivement une solution de phosphate monopotassique, 0,3 M.

En définitive, la technique adoptée est la suivante :

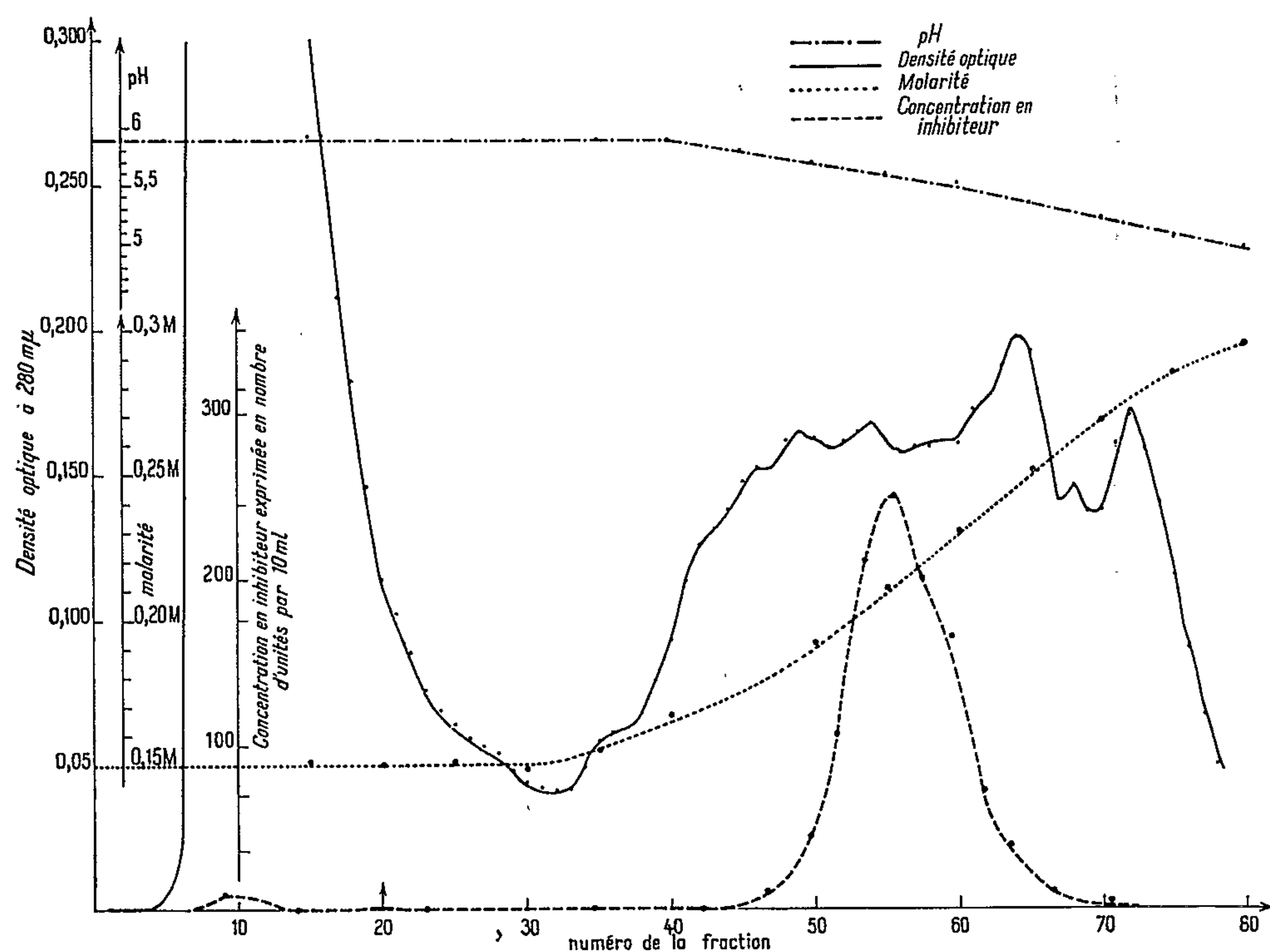
Méthode. — *Préparation du sérum de Rat.* — On recueille le sang de Rat par ponction aortique, puis on le laisse coaguler pendant une nuit, à la température du laboratoire. Le sérum ainsi obtenu est centrifugé 15 mn à 11 000 g dans une centrifugeuse réfrigérée « International ». Cette vitesse permet d'éliminer les plaquettes.

Chromatographie. — Une colonne de 25 × 2,5 cm contenant 16 g de DEAE-cellulose est équilibrée avec du tampon phosphate 0,15 M, pH 5,8. 10 ml de sérum de Rat sont introduits sur la colonne. On commence le développement de la chromatographie avec 200 ml du tampon de départ pour éliminer les protéines non adsorbées. Ensuite, on applique un gradient de force ionique croissante (molarité de phosphate augmentant de 0,15

à 0,30 M) et de pH décroissant (de 5,8 à 4,4). Pour obtenir ce gradient, on utilise un dispositif approprié analogue à celui de Fahey [11].

On recueille les fractions de 10 ml dans un collecteur automatique avec un débit de 90-110 ml/h. L'élution est pratiquement achevée à la fraction 80.

Étude de l'effluent. — Les fractions sont soumises aux divers examens suivants : mesure de la densité optique sous 1 cm, à 280 mμ (pour le taux de protéine), mesure du pH à la température du laboratoire, mesure de la conductivité à 25° (d'où l'on déduit la molarité en phosphate), détermination du taux d'inhibiteur par une méthode viscosimétrique précise [10].



Résultats. — Les résultats sont représentés sur la figure. On observe que la grande majorité des protéines (88 % des protéines totales, 93 % des protéines récupérées) passent sans être retenues par l'échangeur d'ions dans les 200 ml du tampon de départ; ces protéines ne contiennent pas d'activité inhibitrice. Les protéines adsorbées par la DEAE-cellulose sont éluées ensuite, dans les fractions 30-80. La courbe d'activité inhibitrice dessine un pic aigu entre les fractions 52-60. Rapporté aux protéines, le taux d'inhibiteur est 25 fois plus élevé dans les fractions 55-56 que dans le sérum total, 16 fois plus élevé dans les fractions 50-60. Ce sont ces dernières fractions (50-60) qui nous ont permis d'établir un dosage viscosimétrique de l'inhibiteur [10] et d'en étudier quelques propriétés brièvement rapportées ci-après.

REMARQUE. — Dans nos toutes dernières expériences, nous avons introduit des modifications techniques, en particulier le refroidissement à 6°C de la colonne à chromatographie. Nous avons obtenu ainsi une séparation améliorée de l'inhibiteur, l'enrichissement étant au moins de 80 fois par rapport au sérum de départ.

PROPRIÉTÉS DE L'INHIBITEUR. — C'est une substance non dialysable. Elle perd toute son activité par un traitement de 30 mn à 56°C, ou par l'action de la trypsine. Ces indications permettent de penser qu'il s'agit d'une protéine. Il convient de rapprocher nos résultats de ceux de Festy et Paoletti (9). Ces auteurs ont mis en évidence et étudié un inhibiteur de la DNase neutre, de nature protéique dans le foie de Rat.

Nous nous proposons de poursuivre la purification de l'inhibiteur, d'approfondir ses propriétés physicochimiques, son mécanisme d'action et d'étudier son rôle physiologique.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle Janine Bordé.

(2) W. DABROWSKA, E. J. COOPER et M. LASKOWKI, *J. Clin. Invest.*, 28, 1949, p. 1094.
(3) H. HENSTELL et R. FREEDMAN, *Cancer Research*, 12 1952, p. 341.
(4) H. HENSTELL et R. FREEDMAN, *Cancer Research*, 12, 1952, p. 346.
(5) R. FEINSTEIN, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 733.
(6) V. DOCTOR, *Arch. Biochem. et Biophys.*, 96, 1962, p. 475.
(7) R. N. FEINSTEIN et U. HAGEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 56.
(8) UNO LINDBERG, *Act. Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 898.
(9) B. FESTY et C. PAOLETTI, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3682.
(10) G. BERGER et P. MAY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 738.
(11) J. FAHEY, P. MAC COY et M. GOULIAN, *J. Clin. Invest.*, 37, 1958, p. 272.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C.N.R.S.*, B. P. n° 8, *Villejuif*.)

VIROLOGIE. — *Démonstration et estimation de l'activité protectrice antivirale des globules blancs* in vitro ([1]). Note (*) de MM. **Ernesto Falcoff**, **Ion Gresser** et **Charles Chany**, présentée par M. Robert Debré.

Les globules blancs humains infectés, protègent les cellules contre l'action destructrice du poliovirus *in vitro*. Un test quantitatif de leuco-protection est présenté.

Une série de travaux récents a repris l'étude du rôle joué par les globules blancs dans le transport du virus dans l'organisme [([2]), ([3]), ([4])].

Actuellement, on peut également attribuer à ces éléments, une participation dans la protection locale des tissus, contre l'agression virale.

In vitro, l'infection des globules blancs humains à des multiplicités élevées, par le virus Sendaï, aboutit à une auto-inhibition presque complète. Après quelques cycles de multiplication, les cellules produisent essentiellement des particules incomplètes et une grande quantité de substances inhibitrices anti-virales. Ces dernières, par leur mode d'action et par leurs propriétés physicochimiques, rappellent l'interféron ([5]).

Chez l'animal, les globules blancs infectés augmentent la résistance de l'organisme à l'infection expérimentale ([6]).

Par ailleurs, l'étude histologique de zones inflammatoires a montré qu'au cours de l'infection virale, les éléments mononucléaires du sang infiltrent les tissus après diapédèse. Il apparaît ainsi une nouvelle population cellulaire dans les tissus normaux.

Les observations citées ci-dessus et d'autres études concernant le comportement, au cours de l'infection virale, des populations cellulaires hétérogènes ([7]) ou artificiellement mélangées ([8]), ont suggéré le modèle expérimental suivant :

Une suspension de globules blancs lavés, provenant de donneurs en bonne santé apparente, est préparée, en utilisant une technique précédemment décrite ([9]).

Les cellules sont suspendues à la concentration de 3.10^6 cellules par millilitre, dans le milieu de Eagle, contenant 10 % de sérum de veau. La suspension est divisée en deux parties. La moitié est infectée en utilisant, soit le virus Sendaï, soit le virus morbilleux, à des multiplicités d'infection élevées. L'autre moitié est gardée comme contrôle. Les cellules infectées et témoins sont incubées dans des flacons de 60 ml, bouchés au coton, et placés dans la position verticale, dans l'atmosphère air + 5 % CO_2, dans un caisson étanche, à 37°. Après une incubation de 3 jours, les globules blancs infectés et les témoins sont soigneusement lavés dans 10 ml de solution de Hanks, ressuspendus dans le milieu de Eagle + 5 % de sérum de veau, à la concentration de $1,5.10^6$ cellules par millilitre. Ce procédé élimine pratiquement l'interféron résiduel, car le taux d'inter-

féron extracellulaire avant le lavage est 1/30; après lavage, le surnageant initial est dilué au 1/10 000. A partir de cette suspension mère, des séries de dilutions contenant des globules blancs à des concentrations décroissantes, sont préparées, allant de $1,5.10^6$ globules blancs par millilitre, jusqu'à 10^5 globules blancs par millilitre. La concentration réelle des globules blancs dans chaque préparation est vérifiée à l'aide d'un compteur Coulter. Un millitre de chaque suspension est inoculé dans deux tubes de cellules KB ou de cellules amniotiques, contenant environ $4\text{-}6.10^5$ cellules. Les cellules sont incubées horizontalement et placées pendant 24 h à la température de 37°. Pendant ce temps, les globules blancs se déposent au fond du tube, et certains d'entre eux se fixent sur la couche monocellulaire sous-jacente. Après 24 h d'incubation, 100 DL_{50} de poliovirus type 1 (souche LSC 2 *ab* de Sabin), sont inoculés dans les deux séries de culture, et incubés à 36°,5. L'effet cytopathogène produit par le poliovirus est suivi par l'examen quotidien des tubes.

Résultats. — Les résultats d'une expérience typique sont présentés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Évaluation quantitative de la protection cellulaire par les globules blancs infectés et normaux, contre le poliovirus type 1.

Quantité de globules blancs.	Cellules KB.		Cellules amniotiques.	
	G. B. infectés.	G. B. témoins.	G. B. infectés.	G. B. témoins.
$1,5.10^6$	0	++++	0	+++
10^6	0	++++	0	++++
8.10^5	0	++++	0	++++
6.10^5	0	++++	0	++++
4.10^5	±	++++	0	++++
2.10^5	±	++++	0	++++
10^5	±	++++	0	++++
0	++++	++++	+++—	++++
Cellules sans virus...	0		0	

++++, 100 % destruction; +++, 75 % destruction; ++, 50 % destruction; +, 25 % destruction; ±, 25 % destruction; o, pas de destruction.

Dans le tableau II sont résumés les résultats de quatre séries d'expériences. Ils indiquent la quantité de globules blancs infectés, nécessaire pour assurer une protection de 75 % ou > des cellules. La lecture est faite après 4 jours d'incubation, lorsque les cellules infectées, mais n'ayant pas reçu de globules blancs, sont à 100 % détruites. L'effet cytopathogène du poliovirus est nul ou très faible dans les cellules KB et les cellules amniotiques, protégées par 10^5 ou > de globules blancs infectés. Les cellules restent morphologiquement intactes et acidifient normalement le milieu. A l'opposé, les globules blancs normaux ne protègent les cellules que dans certaines expériences, lorsque de fortes concentrations de globules blancs normaux sont utilisées. Cette faible protection pourrait être attribuée

en partie au poliovirus utilisé comme virus révélateur. En effet, il a été démontré précédemment, qu'après 3-4 jours d'incubation, le poliovirus se multiplie activement dans les globules blancs humains [9].

TABLEAU II.

		Cellules KB.		Cellules amniotiques.	
Expérience nº	Virus inducteur.	G. B. infectés (*).	G. B. normaux.	G. B. infectés.	G. B. normaux.
1	Sendaï	10^5	$1,5.10^6$	10^5	$1,5.10^6$
2	»	10^5	$7,5.10^5$	$1,8.10^5$	$1,5.10^6$
3	»	–	–	$2,1.10^5$	$8,3.10^5$
4	Rougeole	$9,3.10^4$	$3,7.10^5$	–	–

(*) Quantité de globules blancs assurant une protection de 75 % > ou des cellules contre 100 DL_{50} poliovirus type 1.

Dans certains cas, à de fortes concentrations (> 10^6 cellules/ml) les globules blancs sont toxiques pour les cellules.

Discussion. — Les résultats observés montrent que les globules blancs infectés protègent les cellules environnantes contre l'action cytopathogène du poliovirus, vraisemblablement par la production de substances du type interféron et de virions incomplets.

Le modèle expérimental étudié *in vitro* permet de supposer que l'interféron produit par les globules blancs infectés *in situ*, dans les zones inflammatoires, contribue à la défense tissulaire locale *in vivo*.

Un autre fait intéressant, est le pouvoir protecteur élevé de « l'interféron globules blancs » pour les cellules KB. Ces cellules sont habituellement peu sensibles à l'interféron, même produit par elles-mêmes [10].

On peut espérer que ce système expérimental pourra être utilisé comme test non spécifique, pour mettre en évidence des virus connus ou inconnus, présents dans le sang circulant, au cours de l'infection naturelle.

(*) Séance du 16 décembre 1963.
(1) Ce travail a été subventionné par :
— Délégation générale à la Recherche Scientifique, Convention nº 61-FR-069;
— National Institute of Allergy and Infectious Diseases, Grant AI 02235 05.
(2) B. B. Berg et M. S. Rosenthal, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 106, 1961, p. 581.
(3) A. Inglot et F. M. Davenport, *J. Immunol.*, 88, 1962, p. 55.
(4) I. Gresser et C. Chany, *Proc. Soc. Biol. Med.*, 113, 1963, p. 695.
(5) I. Gresser, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 108, 1961, p. 799.
(6) L. A. Glasgow et K. Habel, *J. Exp. Med.*, 117, 1963, p. 149.
(7) P. Daniel et C. Chany, *Canad. J. Microbiol.*, 8, 1962, p. 709.
(8) I. Gresser et J. F. Enders, *Virology*, 16, 1962, p. 428.
(9) I. Gresser et C. Chany, *Fed. Proc.*, 1963.
(10) C. Chany, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3903.

(*Centre de Recherches sur les Virus,
Hôpital Saint-Vincent-de-Paul,
74, rue Denfert-Rochereau, Paris, 14e;
Research Division Infections Diseases,
The Children's Medical Center, Boston 15, Mass., U. S. A.;
Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur deux hétérosides nouveaux, l'érigéroside isolé des* Erigeron *(Composées) et le dianthoside isolé des* Dianthus *(Caryophyllacées)*. Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Le présent travail a pour but de décrire les propriétés et la répartition de deux hétérosides nouveaux pour lesquels je propose les noms d'érigéroside et de dianthoside rappelant leur origine. Leurs aglycones sont des hydroxypyrones voisines.

Érigéroside. — *Extraction.* — Les feuilles sèches d'*Erigeron ramosus* (1) sont soumises à une méthode d'extraction qui a été décrite (2). L'érigéroside impur cristallise déjà dans la liqueur acétonique d'épuisement. Il est obtenu beaucoup plus propre après reprise de l'extrait déféqué par l'alcool à 95c bouillant. Une ou deux cristallisations dans l'alcool le fournissent tout à fait pur.

Propriétés. — Aiguilles incolores, inodores, de saveur légèrement amère, anhydres, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther. F_{lente} 196°; F_{inst} 201°. $[\alpha]_D$ — 112° (eau, $c = 1,3\ \%$). Pas de coloration avec H_2SO_4, NaOH ou $FeCl_3$. Pas d'acidité au bicarbonate de sodium ou à la phénolphtaléine. Coloration brune avec $KMnO_4$, pas d'absorption sensible de brome à froid. Propriétés réductrices avec la liqueur de Fehling : 1 g d'érigéroside réduit comme 0,28 g de glucose. Pas de méthoxyle. Composition centésimale conforme à la formule $C_{11}H_{14}O_8$.

L'hydrolyse acide (solution à 1,5 %, H_2SO_4 à 3,5 %) est effectuée à 100° pendant 3 h. Elle ne provoque ni coloration ni cristallisation. Plusieurs agitations à l'éther en vue de séparer l'aglycone fournissent une faible quantité de cristaux dont le poids diminue après exposition à l'air libre. Il s'agit d'une substance lentement sublimable dès la température ordinaire. Assez soluble dans l'eau, elle reste en partie dans la couche aqueuse mais elle est entraînable par la vapeur d'eau.

Cet aglycone se présente en prismes incolores, inodores, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, insolubles dans l'éther de pétrole et l'essence. F 116°. Pas de coloration avec H_2SO_4 et NaOH. Coloration rouge sang avec $FeCl_3$: l'aglycone était donc fixé au sucre par un hydroxyle phénolique. Non acide au bicarbonate de sodium mais nettement acide à la phénolphtaléine et au tournesol. Coloration brune avec $KMnO_4$, absorption de brome à froid. Pouvoir réducteur avec la liqueur de Fehling. Composition centésimale conforme à la formule $C_5H_4O_3$. Spectre d'absorption dans l'infrarouge montrant l'existence de groupements OH et CO et de double liaison.

Tous ces caractères identifient l'aglycone à l'acide pyroméconique (hydroxy-3 pyrone-4). Ce composé n'a été rencontré qu'une seule fois chez les végétaux, précisément chez un *Erigeron* : K. Imai et T. Mayama

l'ont isolé des feuilles et fleurs d'*E. annuus* Pers. où il se trouvait à l'état libre ([3]).

Le sucre de l'érigéroside a été identifié au glucose par son osazone; la déviation polarimétrique observée après hydrolyse s'accorde avec l'existence d'une seule molécule de glucose. L'érigéroside est également hydrolysable par l'émulsine des amandes et fournit les mêmes produits de dédoublement.

Répartition. — L'érigéroside a été isolé des feuilles des sept espèces suivantes : *Erigeron atticus* Vill., *E. glaucus* Ker-Gawl., *E. Karvinskianus* DC. (Rdt 3 g pour 100 g sec), *E. Naudini* G. Bonn., *E. pulchellus* DC. (Rdt 2 %), *E. ramosus* Britton, Sterns et Pogg. (Rdt, feuilles radicales en septembre, 6 à 8 %), *E. speciosus* DC. (Rdt 0,1 %). Il a également été extrait des feuilles caulinaires, tiges et inflorescences de l'*E. ramosus* qui est l'espèce la plus riche; ses racines en renferment très peu.

L'érigéroside n'a pas été obtenu à partir de l'*Erigeron canadensis* L., de l'*E. linifolius* Willd. et des 13 espèces suivantes rangées avec les *Erigeron* dans la tribu des Astérées : *Grindelia squarrosa* Dunal, *Solidago canadensis* L., *Bellis perennis* L., *Boltonia asteroides* L'Hérit., *Callistephus hortensis* Cass., *Aster alpinus* L., *A. Amellus* L., *A. ericoides* L., *A. Novi-Belgii* L., *A. ptarmicoides* Torr. et Gray, *Olearia Haastii* Hook., *Agathæa amelloides* DC., *Baccharis halimifolia* L. Ainsi, la répartition de l'érigéroside se trouve limitée au genre *Erigeron* où certaines espèces en sont d'ailleurs dépourvues.

Dianthoside. — *Extraction.* — Les tiges feuillées sèches de certains *Dianthus* (Œillets) sont traitées par une méthode déjà décrite ([2]). Le dianthoside cristallise dans les liqueurs estéro-acétiques d'épuisement de l'extrait déféqué. Or, cette méthode conduit également à l'obtention du D-pinitol, composé largement répandu chez les Caryophyllacées. Dans les espèces où il est abondant, le D-pinitol est séparé par cristallisations fractionnées et son élimination est suivie par la recherche de son méthoxyle. Le dianthoside pur est obtenu par cristallisation dans l'alcool à 95c puis dans l'ester acétique.

Propriétés. — Toutes les réactions générales énoncées ci-dessus pour l'érigéroside s'appliquent au dianthoside. Les caractères distinctifs sont les suivants : saveur amère persistante, solubilité plus grande dans l'alcool et l'acétate d'éthyle, perte de poids environ 3,2 % par dessiccation à 90° dans le vide (donc une demi-molécule d'eau de cristallisation). F_{lente} vers 120°; F_{inst} 132°. $[\alpha]_D$ — 52°8 pour la substance hydratée (eau). Pouvoir réducteur comparé au glucose 0,44. Composition centésimale conforme à la formule $C_{12}H_{16}O_8$.

L'aglycone donne toutes les réactions de l'acide pyroméconique mais fond à 161° et répond à la formule $C_6H_6O_3$. Je crois pouvoir l'identifier au maltol (méthyl-2 hydroxy-3 pyrone-4). Ce composé existe dans les produits volatils qui se dégagent pendant la torréfaction du malt

(J. Brand, 1894) et du café (O. Högl, 1958); il se forme dans la distillation sèche de la cellulose (E. Erdmann et C. Schaefer, 1910). Il a été rencontré à l'état libre chez quelques végétaux : écorces de *Larix europæa* DC. (J. Stenhouse, 1862), aiguilles d'*Abies alba* Mill. (W. Feuerstein, 1901), racines et parties aériennes de *Corydalis ochotensis* Turcz. (Fumariacées) (R. H. F. Manske, 1940), aiguilles d'*Abies Mariesii* Mast., *A. Veitchii* Lindl. et *Tsuga diversifolia* Mast. (T. Kariyone et T. Sawada, 1959) ([1]).

Le sucre du dianthoside est également le glucose. Cet hétéroside est aussi hydrolysable par l'émulsine.

Répartition. — Le dianthoside a été isolé des tiges feuillées des 12 Caryophyllacées suivantes : *Heliosperma alpestre* Reichb. (*Silene alpestris* Jacq.) (Rdt 2 à 3 %), *Dianthus arenarius* L., *D. Boissieri* Willk., *D. cæsius* Sm. (Rdt 1,3 %), une race horticole de *D. Caryophyllus* L. (Rdt 4 %), *D. glutinosus* Boiss. et Heldr. (Rdt 1 %), *D. monspessulanus* L., *D. orbelicus* Panc., *D. Seguieri* Chaix, *D. spiculifolius* Schur, *D. trifasciculatus* Kit., *Saponaria cæspitosa* DC.

Il n'a pas été obtenu à partir de 18 espèces appartenant comme les précédentes à la sous-famille des Silénoïdées et classées comme suit : *Silene Armeria* L., *S. Cucubalus* Wibel, *S. italica* Pers., *S. Saxifraga* L., *Heliosperma pudibundum* Griseb., *Lychnis coronaria* Desr., *L. dioica* L., *L. Flos-cuculi* L., *Gypsophila paniculata* L., *Tunica Saxifraga* Scop., *Dianthus Carthusianorum* L., *D. Caryophyllus* L. (type récolté sur les ruines de châteaux et plusieurs races horticoles), *D. gallicus* Pers., *D. plumarius* L., *D. pungens* L., *D. tatræ* Bord., *Saponaria ocymoides* L., *S. Vaccaria* L.

Ainsi, chez les Silénoïdées, la répartition du dianthoside se trouve limitée à certaines espèces des genres *Heliosperma*, *Dianthus* et *Saponaria*; aucune relation n'a été reconnue avec leur classification systématique.

Recherche des hydroxypyrones. — L'entraînement par la vapeur d'eau et la coloration rouge avec $FeCl_3$ ont été utilisés pour la recherche (non spécifique) de l'acide pyroméconique et du maltol à l'état libre ou hétérosidique chez les végétaux. Après épuisement du matériel *frais* par l'eau bouillante (avec reflux), la moitié de la liqueur obtenue est soumise à une distillation partielle, l'autre moitié subit la même distillation après action de l'émulsine. $FeCl_3$ décèle l'hydroxypyrone libre dans le premier distillat, l'hydroxypyrone hétérosidique dans le second. La coexistence des deux formes est établie par comparaison colorimétrique, dans des conditions opératoires identiques.

Cette méthode a montré l'absence d'acide pyroméconique à l'état libre dans les feuilles de presque tous les *Erigeron* à érigéroside (*E. pulchellus* en renferme un peu en mai, non en septembre). Cependant, l'acide pyroméconique apparaît dans les feuilles d'*E. ramosus* au cours de la dessiccation, sans doute par hydrolyse de l'hétéroside. Chez l'*E. cana*-

densis, l'*E. linifolius* et les autres Astérées qui n'ont pas fourni d'érigéroside, la recherche de l'hydroxypyrone a été négative avant et après action de l'émulsine.

Par contre, le maltol existe à l'état libre dans presque toutes les Silénoïdées à dianthoside (*Saponaria cæspitosa* en renferme en juin, non en septembre); sa quantité n'a pas augmenté au cours de la dessiccation chez le *Dianthus cæsius*; il a été décelé à l'état hétérosidique dans quelques espèces où le dianthoside, sans doute trop peu abondant, n'a pas été isolé (*Dianthus plumarius*, *D. tatræ*). Dans toutes les autres espèces qui n'ont pas fourni de dianthoside, les essais ont été négatifs avant et après action de l'émulsine.

Appliquée aux rameaux et aiguilles de *Larix europæa* DC. et aux pousses de *Tsuga canadensis* Carr. et *T. Sieboldii* Carr., la méthode précédente a montré l'existence exclusive de maltol à l'état hétérosidique; le maltol libre apparaît dans les rameaux de *Larix* et *Tsuga* après une lente dessiccation. Il est possible que le dianthoside existe chez ces trois Pinacées.

En résumé, deux hétérosides nouveaux ont été décrits : l'érigéroside dont l'aglycone est l'acide pyroméconique (hydroxy-3 pyrone-4) isolé de sept espèces d'*Erigeron*, le dianthoside dont l'aglycone est le maltol (méthyl-2 hydroxy-3 pyrone-4) isolé de 10 espèces de *Dianthus*, d'un *Heliosperma* et d'un *Saponaria*. Une méthode simple a été décrite pour la recherche des hydroxypyrones chez les végétaux.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) Les espèces étudiées ont été fournies par les Établissements Vilmorin (Verrières-le-Buisson), l'École d'Horticulture du Breuil (Vincennes) et le Jardin des Plantes de Paris.

(2) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1643.
(3) K. Imai et T. Mayama, *J. Pharm. Soc. Japan*, 73, 1953, p. 128.
(4) T. Kariyone et T. Sawada, *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 11532.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

BIOCHIMIE. — *Considérations sur le métabolisme de la 5-hydroxytryptamine et de la tryptamine chez le Mollusque* Helix pomatia. Note (*) de M. **Jean Cardot**, présenté par M. Maurice Fontaine.

La monoamine-oxydase existe chez le Mollusque *Helix pomatia*; elle est plus active sur la tryptamine que sur la 5-hydroxytryptamine. L'enzyme est décelée dans les ganglions nerveux et dans le cœur mais ne paraît pas intervenir dans le métabolisme de la 5-hydroxytryptamine au niveau de ces structures.

La monoamine-oxydase (MO) est l'enzyme généralement rendue responsable de l'inactivation des amines biologiques. Elle existe chez les Vertébrés mais aussi chez les Invertébrés. Dans le cas des Mollusques, en particulier, elle a été trouvée chez les Bivalves (*Mytilus edulis*, *Pecten maximus*, *Pecten opercularis*), chez les Gastéropodes (*Buccinum undatum*) et chez les Céphalopodes (*Sepia officinalis*, *Loligo forbesii*, *Octopus vulgaris*) par la technique manométrique [([1]), ([2])] ou par la technique histochimique ([3]). Cependant elle n'a pu être décelée dans la glande digestive ou les gonades des Bivalves *Mya arenaria*, *Mya truncata* et *Cyprina islandica*.

Chez le Mollusque Gastéropode *Helix pomatia* nous avons mis en évidence la 5-hydroxytryptamine (5-HT) et la tryptamine dans le tissu nerveux, dans différents organes et dans l'hémolymphe. La 5-HT est considérée comme étant un transmetteur des influx cardio-accélérateurs. La tryptamine a également une action cardio-stimulante. Le problème qui se pose immédiatement à l'esprit est de savoir :

1° si ces deux substances sont détruites au niveau du cœur;

2° si le système nerveux qu'on peut considérer comme le point de départ des influx cardio-accélérateurs n'utiliserait pas la MO pour lui-même, comme un facteur de régulation de son taux intratissulaire d'amines indoliques.

Techniques. — L'activité enzymatique est appréciée par analyse chromatographique d'extraits acétoniques d'homogénéisats incubés avec la tryptamine ou la 5-HT. L'estimation de cette activité est faite en tenant compte, d'une part, de la diminution du substrat et, d'autre part, de l'apparition des produits de transformation, acide hydroxy-5-indolyl-3-acétique (5-HIAA) dans le cas de la 5-HT ou acide indolyl-3-acétique (IAA), dans le cas de la tryptamine.

De façon conventionnelle, les activités enzymatiques du collier nerveux et du tissu cardiaque sont comparées à celle du jabot, tissu de référence car, au cours d'investigations préliminaires, il nous a paru le plus actif parmi différents tissus éprouvés. Après un rapide lavage au liquide physiologique les organes essorés sont pesés puis homogénéisés avec l'appareil de

Potter refroidi en présence de 4 ml de tampon phosphate 0,067 M de pH 7,4 (¹) par gramme de tissu. Les homogénéisats sont incubés à 27°C, en présence de 100 μg de 5-HT, ou de tryptamine, par gramme de tissu pendant 4 h, sous agitation constante, en atmosphère d'oxygène. Ils sont ensuite précipités par l'acétone et les culots de centrifugation sont traités quatre fois par ce solvant. Les extraits acétoniques sont réunis, évaporés sous vide et soumis à la chromatographie bidimensionnelle sur papier « Whatman 3 MM », essentiellement par les mélanges butanol-acide acétique-eau (4-1-1) et isopropanol-ammoniaque à 28 %-eau (10-1-1). Les chromatogrammes sont révélés par le réactif d'Ehrlich. La 5-HIAA a été identifiée plus spécialement par révélation à l'α-nitroso-β-naphtol (réaction de Gerngross), ou par le sel de diazonium de l'*o*-dianisidine, et l'IAA par pulvérisation d'une solution alcoolique de nitrite de soude suivie d'une seconde pulvérisation avec ClH. Parallèlement, dans chaque expérience, des chromatogrammes de 5-HIAA et IAA standard permettent le contrôle des métabolites obtenus.

Résultats. — Le tissu du jabot oxyde la 5-HT et l'on observe l'apparition de 5-HIAA dans les milieux d'incubation; cependant il persiste une forte proportion de substrat. Avec les tissus cardiaque et nerveux, au cours d'une quinzaine d'essais, nous n'avons pu mettre en évidence une activité 5-hydroxytryptaminoxydasique; ce résultat est en accord avec le fait qu'un inhibiteur de la MO, le Marsilid (1-isonicotinyl-2-isopropylhydrazine) n'augmente pratiquement pas les taux de 5-HT formée *in vitro* par des homogénéisats de tissu nerveux, ou cardiaque, incubés avec le 5-hydroxytryptophane (⁴).

Si le substrat utilisé est la tryptamine, l'IAA est produite en quantités importantes, dans le cas du jabot, et parfois l'amine disparaît totalement. De petites quantités d'IAA sont trouvées avec le cœur ou les ganglions nerveux. Dans tous les cas, deux autres métabolites, au moins, sont constamment rencontrés mais en très faibles proportions. La tryptamine, d'après ces observations, se comporte donc comme un meilleur substrat que la 5-HT pour la MO. (Quelques essais préliminaires effectués avec du jabot indiquent que la tyramine constitue, elle aussi, un excellent substrat pour l'enzyme.)

Il apparaît ainsi que la MO ne semble pas régler les taux intratissulaires de 5-HT au niveau du cœur et du système nerveux et qu'elle n'est pas responsable de l'inactivation de cette amine cardio-stimulante par le tissu cardiaque. L'amine cardio-active est dégradée suivant une autre voie catabolique qui n'est pas influencée par le Marsilid et qui a lieu, *in vitro*, même sous atmosphère d'azote. En effet, si l'on observe avec différents tissus (cœur, ganglions nerveux, glandes salivaires, muscles rétracteurs du pied, poumon, rein et hémolymphe) et dans les conditions de nos expériences, la persistance d'une forte proportion de 5-HT dans

les milieux d'incubation, il apparaît, dans tous les cas, deux autres métabolites X_1 et X_2 dont les R_F sont indiqués dans le tableau suivant :

	Butanol-acide acétique-eau (4-1-1).	Isopropanol-Ammoniaque à 28 %-eau (10-1-1).
5—HT	0,50	0,48—0,49
X_1	0,38	0,45
X_2	0,16	0,29

Quantitativement X_1 est le plus important. L'identification de ces substances est en cours et nous pouvons affirmer qu'il ne s'agit pas de catabolites N-méthylés (N-méthyl-5-hydroxytryptamine, bufoténine, bufoténidine), ou N-acétylés (N-acétyl-5-hydroxytryptamine, mélatonine) de la 5-HT, ni de la 5-méthoxytryptamine. X_1 et X_2 sont des 5-hydroxyindoles car la réaction de Gerngross est positive à leur niveau.

En résumé, chez le Mollusque *Helix pomatia* la tryptamine est plus sensible à la monoamine-oxydase que la 5-hydroxytryptamine. Dans le jabot l'activité tryptamine-oxydasique est plus forte que dans le collier nerveux périœsophagien et le cœur. Le jabot oxyde la 5-hydroxytryptamine alors que le tissu nerveux et le cœur sont inactifs sur ce substrat. Aussi la monoamine-oxydase ne semble pas responsable de l'inactivation de la 5-HT, substance cardio-stimulante, au niveau des structures cardiaques. Sa présence dans les ganglions centraux ne paraît pas conditionner les taux de 5-HT nerveuse. Une autre voie catabolique dont les différents termes sont à préciser, a lieu dans les différents tissus et dans l'hémolymphe.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) H. Blaschko et J. Hawkins, *J. Physiol.*, Grande-Bretagne, 118, 1952, p. 88.
(2) H. Blaschko et D. B. Hope, *Arch. Biochem. Biophys.*, 69, 1957, p. 10.
(3) L. Arvy, *Arch. Anat. microsc. et Morphol. exp.*, 49, 1960, p. 229.
(4) J. Cardot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1036.

(*Laboratoire de Physiologie animale de la Faculté des Sciences, Besançon.*)

HISTOCHIMIE. — *Les lipides colorés par le noir Soudan B chez les Flagellés symbiotiques des Termites.* Note (*) de Mme **Andrée Lavette**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le cadre d'une étude cytochimique des Flagellés symbiotiques des Termites, nous avons, depuis 1961, fait des recherches sur la présence et la localisation des lipides. Pour appliquer la méthode par la solution alcoolique (70°) saturée de noir Soudan B à notre matériel, nous avons dû lui faire subir quelques modifications. Nous n'opérons que sur frottis dont l'épaisseur est en moyenne de 35 μ pour les gros Flagellés xylophages littéralement farcis de débris de bois. Fixation, pénétration du colorant et conservation acceptable du matériel biologique nous ont posé de sérieux problèmes aggravés par la qualité irrégulière du colorant livré par le commerce. Irrégularité plus sensible pour nous qui travaillons sur un matériel biologique fragile. Il nous a fallu faire un très grand nombre de frottis pour nous permettre d'énoncer les faits qui suivent. Dans la mesure où la richesse de nos élevages nous l'ont permis, nous avons pratiqué la coloration par le noir Soudan B alcoolique, soit directement, soit après oxydation.

L'oxydation par le réactif de Lugol nous a donné les meilleurs résultats, celle par le permanganate sulfurique de Gomori étant trop brutale et altérant irrémédiablement les organites étudiés.

A. *Flagellés de* Calotermes flavicollis. — Chez *Joenia annectens* sans oxydation par le Lugol, on observe une réaction positive au niveau du parabasal. Cette coloration n'affecte que les sphérules arrondies correspondant à la partie chromophobe de sécrétion. Ce résultat est inconstant et peut correspondre à un stade du métabolisme, les sphérules arrondies étant la sécrétion de l'appareil de Golgi ou parabasal de *Joenia annectens*. Les flagelles sont faiblement positifs.

Après oxydation par le Lugol, nous obtenons une réaction positive de la substance chromophile du parabasal, « réglets », rachis et parabasalies. Lorsqu'une oxydation par le permanganate sulfurique de Gomori n'a pas entièrement détruit cet organite, nous constatons la même réaction positive après traitement par le noir Soudan B en solution alcoolique. Cette région positive a déjà été remarquée lors de précédentes observations au cours de nos études sur les polysaccharides. Il s'agit d'une zone négative dans les préparations extemporanées au Lugol de Nicolle et lors de la réaction par l'acide periodique-Schiff. Le contrôle par l'acétylation réversible nous avait amenée à conclure que cette zone était constituée d'une

glycoprotéine ([1]). Maintenant, nous devons parler d'une glycolipoprotéine constituant les réglets, le rachis et les parabasalies du parabasal.

Chez les *Joenia annectens* en division, la même région chromophile du parabasal est encore positive. Toutefois nous observons quelques sphérules chromophobes de sécrétion colorées, plus particulièrement lorsque le rachis commence à se dérouler.

Les blépharoplastes sont positifs quel que soit l'âge de l'animalcule.

En arrière de leur parabasal, les grosses *Joenia annectens* possèdent un amas de particules à peu près sphériques. Ces particules constituent le manchon mitochondrial (?) périaxostylaire. Les plus petites d'entre elles sont positives mais les plus grosses ne présentent une réaction fortement positive qu'à leur partie périphérique. Notons ici que la partie centrale de ces mêmes particules présente une réaction positive lors de l'étude des liaisons S H par le procédé au ferricyanure ferrique de Chèvremont et Frédéric (1943). Certaines des particules doivent être des Bactéries.

B. *Flagellés de* Reticulitermes lucifugus. — Sans oxydation préalable, nous obtenons une réaction positive pour les flagelles de *Dinenympha gracilis*, *Pyrsonympha vertens*, *Spirotrichonympha flagellata.*

Après oxydation par le Lugol, la réaction au noir Soudan B donne une coloration plus marquée des flagelles précités, encastrés dans leur gouttière flagellaire à parois de réaction négative. En outre, nous constatons une réaction positive très nette de petites sphérules et de petits fragments irréguliers contenus à l'intérieur des animalcules cités précédemment. Ces sphérules ne sont pas réparties selon une disposition privilégiée et les plus grosses d'entre elles présentent une zone périphérique positive très intense. Chez *Trichonympha agilis* existe une réaction positive de la partie chromophile des parabasalies, très grêles, du parabasal. Peu de sphérules et de fragments variés et irréguliers, positifs au noir Soudan B chez ces derniers Flagellés qui, en définitive, sont très peu réactifs à ce colorant.

C. *Flagellés de quelques Termites inférieurs africains.* — Nous n'avons pas eu la possibilité de faire de nombreux frottis avec ces Protozoaires. Chez *Pseudotrichonympha introflexibilis* de *Schedorhinotermes putorius*, après oxydation, nous obtenons une réaction positive de la partie chromophile des dictyosomes épars dans l'animalcule, du rostre et des blépharoplastes des lignes flagellaires. Chez *Holomastigotoides psammotermitidis* de *Psammotermes hybostoma*, nous remarquons une réaction positive correspondant au parabasal accolé à la spire d'insertion flagellaire. Nous n'obtenons pas de sphérules positives dans la zone trophique où nous n'observons que quelques fragments de bois, sans arêtes aiguës, présentant de place en place une réaction positive.

Chez *Holomastigotoides hemigymnun* de *Coptotermes sjöstedti*, nous colorons une bande sous-flagellaire qui correspond au ruban parabasal sous-flagellaire. Rien d'autre de typique n'a été mis en évidence chez ces symbiontes de Termites que nous n'avons eu qu'en petit nombre.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) A. LAVETTE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4202.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 JANVIER 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE

L'Académie reçoit les lettres de candidatures :

— de M. **Yves Le Grand** à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Gustave Ribaud;*

— de MM. **Maurice Letort**, **Auguste Loubatières** et **Jean Verne**, à la place d'Académicien libre vacante par la mort de M. *Camille Gutton.*

M. le Général commandant l'**École Polytechnique**, adresse des remerciements pour la subvention accordée pour la Bibliothèque.

M. **Daniel Bovet**, élu Associé étranger, adresse ses remerciements à l'Académie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie *l'Annuaire du Bureau des longitudes* 1964.

M. **Raoul Combes** fait transmettre à l'Académie l'Ouvrage suivant : *Les sols du Moyen et Bas Logone, du Bas Chari, des régions riveraines du lac Tchad et du Bahr el Ghazal* par M. Jean Pias.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Progress in Brain Research. *Brain Mechanisms, International colloquium sponsored by the International Brain Research Organization (IBRO) on specific and unspecific mechanisms of sensory motor integration : Pisa,* 1961 (Volume I).

2° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section Sibérienne. Institut de Biologie : *Polezatchitnye lesnye polosy v kouloundе (Bandes boisées protégeant les champs dans le Kouloundy)*, par L. A. Lamin.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **Jacques Millot**, élu membre de la Section de Zoologie le 18 novembre 1963, en remplacement de M. *Émile Roubaud*, décédé, est introduit en séance par M. le **Secrétaire perpétuel** pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **Président** donne lecture du décret en date du 4 janvier 1964, approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

COMMISSIONS ACADÉMIQUES.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Louis de Broglie** et **Francis Perrin** pour la division des Sciences mathématiques et physiques, **Lucien Plantefol** et **Jean Roche** pour la division des Sciences chimiques et naturelles, **Louis Néel** et **Albert Policard**, Membres non résidants, sont désignés pour former, sous la présidence de M. le Président, la commission chargée de dresser la liste de candidats à la place de membre non résidant vacante par la mort de M. *Emile Guyénot.*

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Zoologie des Mammifères et des Oiseaux, vacante au Muséum National d'Histoire naturelle, pour la première ligne, M. **Jean Dorst** obtient l'unanimité des 56 suffrages.

Pour la seconde ligne, M. **Francis Petter** obtient 50 suffrages; il y a 1 bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne................ M. **Jean Dorst**
En seconde ligne................. M. **Francis Petter**

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 17 h 35 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Calculs de prédicats avec égalité pour les systèmes formels inconsistants.*

Note (*) de M. **Newton C. A. da Costa**, présentée par M. René Garnier.

Dans cette Note nous décrirons des calculs de prédicats avec égalité qui peuvent servir de base pour les systèmes formels inconsistants.

1. On peut obtenir des calculs de prédicats (du premier ordre) avec égalité, qui peuvent servir de base pour les systèmes formels inconsistants, en ajoutant aux postulats [1] de $\mathcal{C}_1^*$, $\mathcal{C}_2^*$, ..., $\mathcal{C}_n^*$, ..., $\mathcal{C}_\omega^*$ les postulats suivants :

$$(\mathrm{I}') \quad x = x; \qquad (\mathrm{II}') \quad x = y \supset (A(x) \supset A(y)),$$

où le schéma (II′) est soumis aux restrictions usuelles. On notera $\mathcal{C}_1^=$, $\mathcal{C}_2^=$, ..., $\mathcal{C}_n^=$, ..., $\mathcal{C}_\omega^=$ respectivement les calculs ainsi définis et $\mathcal{C}_0^=$ le calcul classique de prédicats avec égalité.

2. Pour le calcul $\mathcal{C}_1^=$, on a :

Théorème 1. — *Avec les restrictions bien connues pour $\mathcal{C}_0^=$, on a en $\mathcal{C}_1^=$*

$$\vdash x = x, \qquad \vdash x = y \supset y = x, \qquad \vdash x = y \,\&\, y = z \supset x = z,$$

$$\vdash x = y \supset (A(x) \sim A(y)), \qquad \forall y \exists x (x = y),$$

$$(A(t))^0 \vdash A(x) \,\&\, \neg A(y) \supset x \neq y,$$

$$\vdash \forall y (F(y) \sim \exists x (x = y \,\&\, F(x))),$$

$$\vdash \exists x F(x) \,\&\, \forall x \forall y (F(x) \,\&\, F(y) \supset x = y) \sim \exists x (F(x) \,\&\, \forall y (F(y) \supset x = y)),$$

$$\vdash \exists x (F(x) \,\&\, \forall y (F(y) \supset x = y)) \sim \exists x \forall y (x = y \sim F(y)),$$

$$(F(x))^0, (x = y)^0 \vdash \exists y \forall x (y = x \sim F(x)) \sim \exists x F(x) \,\&\, \neg \exists x (F(x) \,\&\, \exists y (x \neq y \,\&\, F(y))).$$

Théorème 2. — *Si* $\Gamma \vdash F$ *en* $\mathcal{C}_0$ *et si* $A_1, A_2, \ldots, A_n$ *sont les composantes premières (du point de vue quantificationnel) des formules* Γ, F, *alors* $A_1^0, A_2^0, \ldots, A_n^0, \Gamma \vdash F$ *en* $\mathcal{C}_1^=$ *et réciproquement.*

Théorème 3. — *$\mathcal{C}_1^=$ est indécidable et, en rajoutant à $\mathcal{C}_1^=$ le principe de contradiction, on obtient $\mathcal{C}_0^=$.*

Théorème 4. — *En $\mathcal{C}_1^=$ on a :* $\vdash \forall y \exists ! x (y = x)$.

On notera 1, 2, 3, ..., k les expressions formelles $0'$, $0''$, ..., $0''^{\cdots\prime}$, où la dernière expression comporte k accents, et on les nommera *expressions numériques de* 1 *à* k. On appelle lettre prédicative d'ordre n une lettre prédicative P qui est employée avec n ($n \geq 0$) occurrences de variables. Soit P une lettre prédicative d'ordre n, qui figure dans une formule F;

on dit que la variable x apparaît en F, associée à P, s'il y a en F des occurrences de P dans un contexte P $(x_1, \ldots, x_n)$, où, pour quelque i $(0 < i \leq n)$, x_i est x.

Soit P une lettre prédicative d'ordre n et k une expression numérique ≥ 1. On définit les P-k-transformées d'une formule F de la façon suivante :

1. En F ne figure pas de variable libre associée à P :

a. Si F est de la forme $\neg A$, alors la P-k-transformée de F est $\neg (A^*)$, où A^* est la P-k-transformée de A;

b. Si F est $A \supset B$, alors la P-k-transformée de F est $A^* \supset B^*$, où A^* et B^* sont les P-k-transformées de A et B. Semblablement, on définit les P-k-transformées des formules des types $A \& B$ et $A \vee B$;

c. Soit F de la forme $\forall x\, A(x)$; si x ne figure pas, en même temps, librement en $A(x)$ et associée à P, alors la P-k-transformée de F est $\forall x\, (A(x)^*)$, où $A(x)^*$ est la P-k-transformée de $A(x)$; en cas contraire, la P-k-transformée de F est $A(1)^* \& A(2)^* \& \ldots \& A(k)^*$, où $A(i)^*$ est la P-k-transformée de $A(i)$ $(i = 1, 2, 3, \ldots, k)$;

d. Si F est $\exists x\, A(x)$, on définit la P-k-transformée de F de façon analogue au cas c, mais en substituant $\vee$ à $\&$;

e. Si F ne comporte qu'une lettre prédicative différente de P ou si F ne comporte que la lettre prédicative P et si aucune variable n'apparaît en F, associée à P, alors la P-k-transformée de F est F.

2. Supposons qu'en F figurent des variables libres associées à P :

On notera par $A(x_1, \ldots, x_m)$ la formule F où apparaissent les variables libres $x_1, x_2, \ldots, x_m$ associées à P en F. Les P-k-transformées de F sont les P-k-transformées de toutes les formules du type $A(p_1, p_2, \ldots, p_m)$, où $p_1, p_2, \ldots, p_m$ est un arrangement avec répétitions m à m des k expressions numériques $1, 2, \ldots, k$.

On notera $\mathcal{C}_0^{*k}$ le calcul classique de prédicats avec k-individus [2]. De façon analogue on définit $\mathcal{C}_1^{*k}, \mathcal{C}_2^{*k}, \ldots, \mathcal{C}_n^{*k}, \ldots, \mathcal{C}_\omega^{*k}$.

Théorème 5. — *Si* $\Gamma \vdash$ F *en* $\mathcal{C}_1^*$, *alors les* P-k-*transformées de* F *peuvent être déduites, en* $\mathcal{C}_1^{*k}$, *des* P-k-*transformées des formules* Γ.

Corollaire 1. — *Si* $\vdash$ F *en* $\mathcal{C}_1^*$, *alors les* P-k-*transformées de* F *peuvent être démontrées en* $\mathcal{C}_1^{*k}$.

Corollaire 2. — *Si la formule* F *ne contient pas le signe* $=$ *et si* $\vdash$ F *en* $\mathcal{C}_1^=$, *alors* $\vdash$ F *en* $\mathcal{C}_1^*$.

Le corollaire 2 est très important, puisqu'il montre que les schémas qui ne valaient pas en $\mathcal{C}_1^*$ continuent à ne pas valoir en $\mathcal{C}_1^=$. Par exemple, les schémas $\neg A \supset (A \supset B)$, $\neg (A \& \neg A)$ et $\forall x \neg (A(x) \& \neg A(x))$ ne valent pas en $\mathcal{C}_1^=$.

3. Pour les calculs $\mathcal{C}_0^=, \mathcal{C}_1^=, \ldots, \mathcal{C}_n^=, \ldots, \mathcal{C}_\omega^=$ valent, parmi d'autres, les théorèmes suivants :

THÉORÈME 6. — *Les schémas et les formules du théorème 1 sont valables en* $\mathcal{C}_n^=$ $(2 \leqq n < \omega)$ *si l'on change* ^{0} *en* $^{(n)}$. *Les schémas et les formules où ne figurent pas* ^{0} *sont valables en* $\mathcal{C}_\omega^=$.

THÉORÈME 7. — *Si les composantes premières (du point de vue quantificationnel) des formules* Γ, F *sont* $A_1, A_2, \ldots, A_m$, *alors* $\Gamma \vdash F$ *en* $\mathcal{C}_0^=$ *si, et seulement si,* $A_1^{(n)}, A_2^{(n)}, \ldots, A_m^{(n)}, \Gamma \vdash F$ *en* $\mathcal{C}_n^=$ $(1 \leqq n < \omega)$.

THÉORÈME 8. — $\mathcal{C}_i^=$ $(0 \leqq i < \omega)$ *est indécidable.*

THÉORÈME 9. — *Chacun des calculs* $\mathcal{C}_0^=, \mathcal{C}_1^=, \ldots, \mathcal{C}_n^=, \ldots, \mathcal{C}_\omega^=$ *est strictement plus fort que ceux qui le suivent. Les calculs* $\mathcal{C}_m^=$ $(0 \leqq m < \omega)$ *sont finiment trivialisables.* $\mathcal{C}_\omega^=$ *n'est pas finiment trivialisable.*

Le théorème 5 s'étend, sans difficulté, aux calculs $\mathcal{C}_m^=$ $(m \leqq \omega)$. Semblablement, on peut définir les P_1-P_2-...-P_s-k-transformées d'une formule, où $P_1, P_2, \ldots, P_s$ sont des lettres prédicatives; on obtient de cette façon des résultats analogues à ceux qui correspondent aux P-k-transformées d'une formule.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) Cette Note est la suite d'une précédente (*Comptes rendus*, 258, 1964, p. 27). Les notations, conventions, etc., sont celles de la Note mentionnée et du livre de S. C. KLEENE, *Introduction to metamathematics*, 1952, avec des adaptations évidentes.

(2) *Cf.* KLEENE, p. 177.

(*Universidade do Paraná, Curitiba, Brasil.*)

ALGÈBRE. — *Le théorème de Jordan-Holder dans certains groupoïdes ordonnés.* Note de M. **Jacques Lévy-Bruhl**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Établissement du théorème de Jordan-Holder dans des structures munies d'une seule opération interne.

1. Définitions. — Soit G un groupoïde ordonné de relation d'ordre notée $\leqq$. L'opération du groupoïde est notée $ab = c$ $(a, b, c \in G)$. On notera a (C) b si b couvre a, et a $(\underline{C})$ b si b couvre a ou $b = a$. Nous supposerons que G satisfait aux axiomes suivants :

(i) $xy \leqq x$;

(ii) $xy = x$ si et seulement si $x \leqq y$;

(iii) $x\ (\underline{C})\ y \to xz\ (\underline{C})\ yz, \quad \forall z \in G$.

2. Théorème de Jordan-Holder. — *Si* G *satisfait aux axiomes* (i), (ii), (iii), *et s'il existe une chaîne maximale de longueur finie entre deux éléments a, b de* G, *toutes les chaînes maximales d'extrémités a et b ont même longueur finie.*

Démonstration. — Soient deux chaînes maximales X et Y de mêmes extrémités a et b, où X est de longueur finie m.

$$X : \quad a = x_0\ (C)\ x_1 \ldots (C)\ x_i\ (C)\ x_{i+1} \ldots (C)\ x_m = b,$$

et soit z un élément de Y, distinct de b. Le théorème est évident pour $m = 1$, et nous le supposerons vrai si X a une longueur au plus égale à $m - 1$.

Soit h l'indice maximal, tel que $x_h \leqq z$. Comme $x_0 \leqq z$, et $x_m \not\leqq z$, on a $0 \leqq h < m$. En vertu de (iii), on a

$$(1) \qquad x_i z\ (\underline{C})\ x_{i+1} z.$$

D'après (ii), $x_i z = x_i$ pour $i \leqq h$, et d'après (i), $x_{h+1} z \leqq x_{h+1}$, si bien que

$$(2) \qquad x_h\ (\underline{C})\ x_{h+1} z \leqq x_{h+1}.$$

On ne peut avoir $x_{h+1}\, z = x_{h+1}$, car alors d'après (ii) $x_{h+1} \leqq z$, contrairement à la définition de h. Donc $x_{h+1}\, z = x_h$.

La chaîne maximale d'extrémités a et z, qui se déduit de Z en supprimant les termes égaux, avec $Z : az, \ldots, x_i z, \ldots, x_m z = z$, a une longueur m' au plus égale à $m - 1$. Si Y est infinie, ou de longueur m'' supérieure à m, on peut y choisir un élément $z \neq b$, tel que la portion de chaîne de Y comprise entre a et z soit de longueur supérieure à $m - 1$, en contradiction avec l'hypothèse de récurrence. Donc Y est finie et $m'' \leqq m$. En échangeant les rôles de X et Y, on voit que $m'' = m$.

3. Théorème des couples correspondants dans un demi-treillis. — Si G est un demi-treillis, il satisfait à (i) et à (ii).

Théorème. — *Soit* G *un demi-treillis satisfaisant à la condition* (iii), *et deux chaînes maximales* X *et* Y, *finies, de mêmes extrémités (et donc de même longueur* m). *Soit* E *l'ensemble des nombres* (0, 1, ..., $m-1$). *On peut définir une bijection* f *de* E *sur* E, *soit* $h = f(k)$, *par la condition*

(1) *h est maximal tel que* $x_h y_{k+1} \leqq y_k$, *et alors on a*

(2) $x_h y_{k+1} = x_{h+1}\, y_k$ (C) $x_{h+1}\, y_{k+1}$.

Démonstration. — A. *Existence de l'application* f : Comme

$$x_0\, y_{k+1} = a \leqq y_k \qquad \text{et} \qquad x_m\, y_{k+1} = y_{k+1} \nleqq y_k.$$

$\exists h$ maximal tel que $x_h y_{k+1} \leqq y_k$, et pour $h' \leqq h$,

$$x_{h'}\, y_{k+1} \leqq x_h\, y_{k+1} \leqq y_k,$$

ce qui prouve l'existence de $f : h = f(k)$.

B. *Formule* (2) : De $x_h y_{k+1} \leqq y_k$, on tire

$$x_h\, y_{k+1} = x_h x_h\, y_{k+1} \leqq x_h\, y_k \qquad \text{ou} \qquad x_h\, y_{k+1} \leqq x_h\, y_k,$$

et, par suite,

(3) $$x_h\, y_{k+1} = x_h\, y_k.$$

D'ailleurs, par double application de (iii),

(4) $$x_h\, y_k\ (\underline{C})\ x_{h+1}\, y_k\ (\underline{C})\ x_{h+1}\, y_{k+1}$$

et, d'après (3),

(5) $$x_h\, y_{k+1}\ (\underline{C})\ x_{h+1}\, y_k\ (\underline{C})\ x_{h+1}\, y_{k+1}.$$

On ne peut avoir $x_{h+1} y_k = x_{h+1}\, y_{k+1}$, car le premier membre est $\leqq y_k$, et le deuxième ne peut l'être, d'après la définition de h. Comme d'ailleurs en vertu de (iii), $x_h\, y_{k+1}$ $(\underline{C})$ $x_{h+1}\, y_{k+1}$, il résulte de (5) qu'on a

(2) $$x_h\, y_{k+1} = x_{h+1}\, y_k\ (C)\ x_{h+1}\, y_{k+1}.$$

C. *f est une bijection :* Prouvons $k' > k \to f(k') \neq f(k)$.

Si $x_{h+1}\, y_{k'} = x_h\, y_{k'+1}$, on en déduit

$$x_{h+1} y_{k'}\, y_{k+1} = x_h\, y_{k'+1}\, y_{k+1} \qquad \text{ou} \qquad x_{h+1}\, y_{k+1} = x_h\, y_{k+1}$$

contrairement à la formule démontrée $x_h y_{k+1}$ (C) $x_{h+1}\, y_{k+1}$.

L'application f est donc une injection de E dans E, et par suite une bijection puisque E est fini.

4. Applications. — 1° Un treillis semi-modulaire, et par suite un treillis modulaire vérifie la condition (iii) qu'on le considère comme demi-treillis par rapport à une quelconque des deux opérations [1].

2° Soit G un demi-treillis satisfaisant aux axiomes :

(iv) Tout élément de G est produit d'un nombre fini d'éléments irréductibles ou points;

(v) $b \leqq a \Rightarrow \exists c \in G$, tel que $b = ac$;

(vi) si $aq \leqq p$ et $a \nleqq p$, alors $ap \leqq q$ (p et q étant des points) (axiome d'échange).

Proposition. — *Un demi-treillis* G *satisfaisant aux conditions* (iv), (v), (vi) *satisfait aussi à la condition* (iii).

Montrons que $ap\ (\underline{C})\ a$, $\forall$ point p [loi de couverture ([2])]. On peut supposer que $aq\ (\underline{C})\ a$, pour un certain point q. Si $ap \leqq aq\ (\underline{C})\ a$. Si $a \leqq q$, alors $aq = a$. Si $a \nleqq q$, alors $ap \leqq aq \leqq q$ entraîne en vertu de (vi) $aq \leqq p$ et donc $aaq \leqq ap$ et $ap = aq$.

Dès lors, si $aq\ (\underline{C})\ a$, on en déduit

$$\forall c \in G, \quad aqc = (ac)\,q\ (\underline{C})\ ac,$$

ce qui est la condition (iii).

Corollaire. — *Le théorème de Jordan-Holder et celui des couples correspondants sont aussi valables dans le demi-treillis* G (théorème de la dimension).

([1]) Mme Dubreil, MM. Lesieur et Croisot, *Leçons sur la théorie des treillis*, Paris, 1953, p. 88, remarque.

([2]) *Ibid.*, p. 250.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Le foncteur* Hom *non abélien. Applications de la notion de poulpe.* Note (*) de M. **Paul Dedecker**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Suite d'une Note antérieure (¹), notée I. Suite exacte de poulpes. Présentation exacte. Cas du foncteur *Hom*. Application à la cohomologie des groupes.

1. Si H est un sous-groupe de la tête d'un poulpe $E_{G,\lambda}$, la restriction $\mu = \lambda \mid E \times H$ de l'action de G aux éléments de H définit sur E une nouvelle structure de poulpe. Celle-ci sera dite *moins riche* et l'on dira que $E_{H,\mu}$ s'obtient par *réduction* de la tête G au sous-groupe H. Si $f : E_1 \to E_2$ est un homomorphisme de poulpes, $E_i = (E_i, G_i, \lambda_i, e_i)$, cette propriété subsiste si l'on remplace la structure de E_1 par une autre moins riche et celle de E_2 par une autre plus riche.

Soient $I_2 \subset E_2$ l'image $f(E_1)$ et H_2 le groupe $f(G_1) \subset G_2$. En général, $K_2 = I_2 \cap G_2$ n'est pas un sous-groupe, mais (K_2, H_2) est, pour l'action induite $\lambda_2 \mid K_2 \times H_2$, un poulpe; c'est aussi un sous-poulpe de (I_2, H_2). $M_1 = \overset{-1}{f}(G_2) = \overset{-1}{f}(K_2)$ est le support d'un sous-poulpe (M_1, G_1) de (E_1, G_1), L'homomorphisme f envoie une orbite γ_1 de E_1 dans une orbite γ_2 de E_2 et la restriction $f \mid \gamma_1$ s'identifie (non canoniquement) à l'homomorphisme g entre les têtes.

Définition. — On appelle *présentation (minimale)* d'un poulpe E_G une injection $\iota : E \to \Gamma$ de E dans un groupoïde (connexe) Γ qui envoie l'œil sur une unité ε et identifie E_G au poulpe d'œil ε déduit de Γ. On définit de même la notion de *présentation (minimale)* d'un homomorphisme $f : E_1 \to E_2$ ou d'une suite (1.1) de poulpes. Dans ce dernier cas, par exemple, il s'agit d'un diagramme commutatif (1.2) où les flèches verticales désignent des présentations (minimales) et les F_i des homomorphismes de groupoïdes (*voir* dans I, la proposition 3 qui affirme que les présentations minimales existent et sont uniques à un isomorphisme près) :

(1.1) $$E_0 \xrightarrow{f_0} E_1 \xrightarrow{f_1} E_2,$$

(1.2) $$\begin{array}{ccccc} E_0 & \xrightarrow{f_0} & E_1 & \xrightarrow{f_1} & E_2 \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ \Gamma_0 & \xrightarrow[F_0]{} & \Gamma_1 & \xrightarrow[F_1]{} & \Gamma_2. \end{array}$$

Chaque carré de (1.2) définit une *action généralisée* de Γ_{i-1} sur E_i.

Définition. — La suite (1.1) est dite *exacte* si $I_1 = f_0(E_0) \subset E_1$ coïncide avec $Ker f_1 = \overset{-1}{f_1}(e_2)$; elle est dite *fortement exacte* si, en outre, la suite induite sur les têtes $G_0 \xrightarrow{g_0} G_1 \xrightarrow{g_1} G_2$ est une suite exacte de groupes. Une présentation (1.2) est dite *exacte* si la seconde ligne $\Gamma_0 \to \Gamma_1 \to \Gamma_2$ est une suite exacte de groupoïdes.

2. L'exactitude d'une suite (1.1) fournit une solution immédiate du problème suivant : (i) *Déterminer si un élément* $x \in E_1$ *est dans l'image de* f_0. Nous allons voir comment la structure de poulpe permet d'aborder le second problème : (ii) *Déterminer si deux éléments* $x, y \in E_1$ *ont même image dans* E_2.

On posera encore $H_i = f_{i-1}(G_{i-1}) \subset G_1$, $K_1 = I_1 \cap G_1$, $M_0 = \overset{-1}{f_0}(G_1) \subset E_0$. On notera E_i/G_i l'ensemble pointé des orbites de E_i et $\bar{f}_i : E_i/G_i \to E_{i+1}/G_{i+1}$ l'application induite par f_i. L'exactitude simple de (1.1) entraîne les propriétés suivantes : (i) K_1 est un sous-groupe distingué de G_1 et (I_1, K_1) est un sous-poulpe de (E_1, G_1). (ii) Pour tout $(b, g) \in I_1 \times K_1$ $[b = f_0(a), a \in E_0]$, il existe un $a' \in E_0$ tel que $f_0(a') = b.g$. (iii) Le saturé J_1 de I_1 pour l'action de G_1 est un sous-poulpe de E_1 dont chaque G_1-orbite γ_1 rencontre I_1, exactement suivant une K_1-orbite ι du poulpe (I_1, K_1). (iv) L'orbite γ_1 est réunion d'un ensemble C de K_1-orbites $\iota, \alpha, \alpha', \ldots \subset \gamma_1$, ensemble sur lequel opère le groupe $G_1/K_1 \approx H_2$; chacune des orbites $\iota, \alpha, \alpha', \ldots$ est image réciproque d'un point de E_2 par $f_1 \mid \gamma_1$. (v) La K_1-orbite $\iota \subset I_1$ se subdivise en H_1-orbites $\eta_1, \eta'_1, \ldots$, chacune d'elles étant image complète de G_0-orbites, $\gamma_0, \gamma'_0, \ldots$ du poulpe E_0 formant un sous-ensemble $W(\iota)$ de E_0/G_0. Dans le cas d'une suite fortement exacte, l'égalité $H_1 = K_1$ permet de préciser les propriétés (ii) et (v). On notera que la suite induite $E_0/G_0 \to E_1/G_1 \to E_2/G_2$ n'est pas en général exacte.

Proposition 1. — *La présentation minimale d'une suite exacte* (1.1) *est exacte si et seulement si l'application induite* $\bar{f}_0 : E_0/G_0 \to E_1/G_1$ *est surjective.*

Proposition 2. — *Toute suite exacte* (1.1) *admet une présentation exacte* (1.2) (*non canonique*) *où le second carré, présentant* f_1, *est minimal.*

Théorème 3. — *Soit* (1.1) *une suite exacte de poulpes. Si* (1.2) *en est une présentation exacte, les trois propriétés suivantes sont équivalentes :* a. *deux éléments* $x, y \in E_1$ *ont même image dans* E_2; b. *l'élément* $xy^{-1} \in \Gamma_1$ *est dans le noyau de* F_1; c. *il existe un élément* $u \in \Gamma_0$ *tel que* $y = F_0(u)\, x$.

Lorsque la présentation (1.2) *n'est pas exacte, les propriétés a et b sont encore équivalentes; il en va de même des propriétés* a, b, c *si l'on se limite à des éléments x, y dont les orbites sont dans l'image de* $\bar{f}_0$. *Lorsque x et y appartiennent à une même orbite, la condition* a *est encore équivalente à chacune des deux suivantes ne faisant plus intervenir la présentation :* d. *l'élément* $x^{-1}y \in G_1$ *est dans le noyau de* g_1; e. *il existe un élément* $m \in M_0$ (*et même* $m \in G_0$ *en cas d'exactitude forte*) *tel que* $y = x.f_0(m)$.

Corollaire 4. — *Un homomorphisme de poulpes est injectif si et seulement si sa présentation minimale est de noyau trivial.*

3. Soit (ρ, Π, Φ) une structure de Π-module croisé sur le groupe H. L'inclusion $\nu : Hom\,(G, H) \to \Gamma om_{\Pi}(G, H)$ est une présentation pour une structure de poulpe sur *Hom* (G, H); muni de cette structure, cet ensemble est noté $Hom_{\Pi}(G, H)$. Pour une autre structure (ρ', Π', Φ'), on obtient

un nouveau poulpe $Hom_{\Pi'}(\mathrm{G}, \mathrm{H})$ dont la structure est plus riche si ρ' est de la forme $\rho' = \theta \circ \rho$, $\theta : \Pi \to \Pi'$. L'ensemble des homomorphismes ρ-croisés de G dans H se munit d'une structure de poulpe telle que son inclusion canonique dans $\Gamma om_{\Pi}(\mathrm{G}, \mathrm{H})$ soit une présentation. Ce poulpe sera noté $Hom_{\rho,\Pi}(\mathrm{G}, \mathrm{H})$. On omettra l'indice Π lorsque Π est le groupe $Int(\mathrm{H})$ des automorphismes *intérieurs* de H ; la structure de poulpe correspondante sera dite *fondamentale*.

Soit une suite exacte de groupes et la suite associée d'ensembles pointés :

(3.1) $$(\Sigma) \quad e \to \mathrm{H}_1 \xrightarrow{i} \mathrm{H}_2 \xrightarrow{j} \mathrm{H}_3 \to e,$$

(3.2) $$\star \to Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1) \xrightarrow{i_*} Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_2) \xrightarrow{j_*} Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3).$$

Munissant les ensembles $Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_i)$ de la structure de poulpe fondamentale, l'application j_* devient un homomorphisme de poulpes mais non l'application i_*. On remédie à cet inconvénient en réduisant la tête de $Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1)$ au sous-groupe $hom_{\Sigma}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1)$ des homomorphismes centraux $f : \mathrm{G} \to \mathrm{H}_1$ tels que $i \circ f : \mathrm{G} \to \mathrm{H}_2$ soit aussi central. Pour cette structure moins riche $Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1)$ devient un poulpe noté $Hom_{\Sigma}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1)$; l'application i_* est alors un homomorphisme.

Proposition 5. — *La suite de poulpes ci-après est fortement exacte :*

(3.3) $$\star \to Hom_{\Sigma}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1) \to Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_2) \to Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3).$$

Nous allons en expliciter une présentation exacte. A cet effet, soit Π le groupe $Int(\mathrm{H}_2)$ des automorphismes intérieurs de H_2 muni de l'application canonique $\rho_2 : \mathrm{H}_2 \to \Pi$. On définit $\rho_1 = \rho_2 \circ i : \mathrm{H}_1 \to \Pi$ et il est clair que H_1 et H_2 sont des Π-modules croisés, de même que le groupe trivial $\{e\}$. Le groupoïde $\Gamma om_{\Pi}(\mathrm{G}, e)$ est réduit à ses unités qui s'identifient aux éléments $\varphi \in Hom(\mathrm{G}, \Pi)$. L'application identique $Hom_{\Sigma}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1) \to Hom_{\Pi}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1)$ est un isomorphisme de poulpes.

Théorème 6. — *La suite exacte* (3.2) *admet la présentation exacte suivante, canonique et fonctorielle en* G :

(3.4) $$\begin{array}{ccccccc} \star & \longrightarrow & Hom_{\Pi}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1) & \longrightarrow & Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_2) & \longrightarrow & Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3) \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ \mathrm{E}_{\Sigma} = \Gamma om_{\Pi}(\mathrm{G}, e) & \longrightarrow & \Gamma om_{\Pi}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1) & \longrightarrow & \Gamma om(\mathrm{G}, \mathrm{H}_2) & \longrightarrow & \Gamma om(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3). \end{array}$$

Soit Π' le groupe quotient $\Pi/\rho_1(\mathrm{H}_1)$ qui opère sur H_3 et se munit d'un homomorphisme $\rho_3 : \mathrm{H}_3 \to \Pi$ tel que $\rho_3 \circ j = \gamma \circ \rho_2$, où $\gamma : \Pi \to \Pi'$ est la projection canonique. Manifestement H_3 est un Π'-module croisé et la structure du poulpe $Hom_{\Pi'}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3)$ est moins riche que celle de $Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3)$.

Théorème 7. — *L'exactitude de* (3.3) *et de la présentation* (3.4) *subsistent en remplaçant* $Hom(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3)$, $\Gamma om(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3)$ *par* $Hom_{\Pi'}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3)$, $\Gamma om_{\Pi'}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3)$.

Des résultats analogues s'appliquent à la suite exacte de poulpes

$$\star \to Hom_{\rho,\Pi}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_1) \to Hom_{\rho}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_2) \to Hom_{\rho'}(\mathrm{G}, \mathrm{H}_3)$$

et à celle obtenue en remplaçant $Hom_{\psi}(G, H_3)$ par $Hom_{\varphi',\Pi'}(G, H_3)$,

$$\varphi : G \to \Pi, \quad \psi = \lambda \circ \varphi, \quad \lambda : \Pi \to Int(H_3), \quad \varphi' = \gamma \circ \varphi.$$

4. Dualement, soit H un Π-module croisé. A la suite exacte de groupes

$$(4.1) \qquad (\Omega) \quad e \to G_1 \xrightarrow{i} G_2 \xrightarrow{j} G_3 \to e$$

correspond la suite exacte de poulpes :

$$(4.2) \qquad \bigstar \to Hom_{\Pi}(G_3, H) \to Hom_{\Pi}(G_2, H) \to Hom_{\Pi}(G_1, H).$$

On notera $E_{\Omega} = \Gamma om_{\Pi}(G_2, e)$ le groupoïde trivial des homomorphismes $\varphi : G_2 \to \Pi$. Soit $\Gamma om_{\Omega}(G_3, H)$ le groupoïde formé des couples (h, φ) tels que : 1° $\varphi : G_2 \to \Pi$ est un homomorphisme; 2° $h : G_3 \to H$ est tel que $(h \circ j, \varphi)$ appartienne à $\Gamma om_{\Pi}(G_2, H)$.

THÉORÈME 8. — *La suite exacte* (4.2) *admet la présentation exacte canonique :*

$$\begin{array}{ccccccc} \bigstar & \longrightarrow & Hom_{\Pi}(G_3, H) & \longrightarrow & Hom_{\Pi}(G_2, H) & \longrightarrow & Hom_{\Pi}(G_1, H) \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ E_{\Omega} & \longrightarrow & \Gamma om_{\Omega}(G_3, H) & \longrightarrow & \Gamma om_{\Pi}(G_2, H) & \longrightarrow & \Gamma om_{\Pi}(G_1, H). \end{array}$$

Ce résultat se généralise à la suite exacte de poulpes :

$$\bigstar \to Hom_{\varphi_3,\Pi}(G_3, H) \to Hom_{\varphi_2,\Pi}(G_2, H) \to Hom_{\Pi}(G_1, H),$$

où $\varphi_3 : G_3 \to \Pi$, $\varphi_2 = \varphi_3 \circ j$, $\varphi_1 = \varphi_2 \circ i = \varepsilon$, homomorphisme trivial.

5. Soient H_1 et H_2 deux Π-modules croisés et $f : H_1 \to H_2$ un homomorphisme compatible avec ces structures. Le groupe H_i opère sur le groupoïde $\Gamma om_{\Pi}(G, H_i)$ de la façon suivante : si $a \in H_i$, $(h, \varphi) \in \Gamma om_{\Pi}(G, H_i)$ on définit $a.(h, \varphi) = (k, \varphi)$, où $k_s = a.h_s.{}^{\varphi(s)}a^{-1}$. On voit que H_i opère isolément sur les poulpes $Hom_{\varphi,\Pi}(G, H_i)$; les orbites constituent des ensembles de 1-cohomologie $H^1_{\varphi,\Pi}(G, H_i)$. Toutefois, cette action de H_i n'est pas compatible avec la structure de groupoïde, avec le résultat que celle-ci ne passe pas au quotient $\mathcal{H}^1_{\Pi}(G, H_i) = \bigcup_{\varphi} H^1_{\varphi,\Pi}(G, H_i)$ comme l'auteur l'avait affirmé erronément dans une situation topologique analogue [2]. On a toutefois le résultat suivant dont on peut déduire le phénomène connu sous le nom de « torsion » [3].

THÉORÈME 9. — *Le groupoïde* $\Gamma om_{\Pi}(G, H_i)$ *opère à droite sur l'ensemble* $\mathcal{H}^1_{\Pi}(G, H_i)$ *d'une façon fonctorielle par rapport aux homomorphismes* $f : H_1 \to H_2$ *et de manière compatible avec la projection canonique* $\Gamma om_{\Pi}(G, H_i) \to \mathcal{H}^1_{\Pi}(G, H_i)$ *si l'on fait opérer* $\Gamma om_{\Pi}(G, H_i)$ *sur lui-même par translations à droite.*

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) P. DEDECKER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2384.
(2) P. DEDECKER, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 46, 1956, p. 270-290.
(3) J.-P. SERRE, *Cours du Collège de France*, 1962-1963, chap. I, § 5, n° 3.

(*Institut de Mathématiques*, 13, *place Philippe-Lebon, Lille.*)

ALGÈBRE DE BANACH. — *Continuité des formes linéaires positives sur une algèbre de Banach avec involution.* Note (*) de M. **Nicolas Th. Varopoulos**, présentée par M. Jean Leray.

Sur une algèbre de Banach R, commutative, involutive, telle que $R^2 = R$, toute forme linéaire positive est continue.

Notations. — Désignons par R une algèbre de Banach commutative munie d'une involution $x \to x^*$ ($\|x^*\| = \|x\|$), par $\tilde{R} = R + 1\,\mathbf{C}$ l'algèbre déduite de R par adjonction d'un élément unité, et par :

$$R^k = \left\{ \sum_{j=1}^{N} \lambda_j r_j^{(1)} r_j^{(2)} \ldots r_j^{(k)};\ N \geq 1,\ \lambda_j \in \mathbf{C} \text{ corps des complexes};\ r_j^{(p)} \in R \right\}.$$

Notons par $\mathfrak{M}$ le spectre de R, par $\hat{x}(M)$ la transformée de Gelfand de $x \in R$. S notera le spectre symétrique, c'est-à-dire la partie $\mathfrak{M}$ constituée par les M vérifiant $\hat{x}^*(M) = \overline{\hat{x}(M)}$ quel que soit $x \in R$. On note $M^+(S)$ l'ensemble des mesures de Radon positives sur S. Pour tout $\alpha \in M^+(S)$ et $x \in R$ tel que $\hat{x}(M) \in L_1(S;\alpha)$ on pose

$$\tilde{\alpha}(x) = \alpha(\hat{x}) = \int \hat{x}(M)\, d\alpha(M).$$

H désignera l'espace de Banach réel des éléments hermitiens de R. On note par

$$Q = \left\{ \sum_{j=1}^{N} \lambda_j x_j x_j^*;\ \lambda_j \geq 0,\ x_j \in R \right\}$$

le cône convexe des éléments positifs de R (Q n'est pas *a priori* saillant).

On note par

$$K = \{ x \in H;\ x(M) \geq 0 \text{ tout } M \in S \}.$$

K est un cône convexe fermé dans H; on a les inclusions :

$$H \supset K \supset Q \quad \text{et} \quad Q \subset R^2;$$

nous désignons

$$\tilde{H} = H \cap R^2, \qquad \tilde{K} = R^2 \cap K.$$

Une forme linéaire sur R^2 sera appelée une forme linéaire positive de R^2 si $f(\sigma) \geq 0$ pour tout $\sigma \in Q$. Les formes positives sur R sont les formes dont la restriction sur R^2 est positive. Pour deux formes positives φ_1 et φ_2 sur R^2 si $\varphi_1 - \varphi_2$ est encore positive, on écrira $\varphi_1 \gg \varphi_2$. Finalement, pour tout $u \in R$ et f une forme positive sur R^2 désignons par $f_u(x) = f(u^* x u)$, f_u est encore une forme positive sur R^2.

Lemme 1. — *Donnons-nous $u \in R$ et f une forme positive sur R^2, alors il existe $\alpha \in M^+(S)$, de masse totale finie, telle que $f_u = \tilde{\alpha}$* (1).

On sait ([2]) qu'il suffit de montrer que $f_u(x)$ peut se prolonger en une forme positive sur $\tilde{R}$; ceci résulte du fait que pour tout $x \in \tilde{R}$ et $u \in R$, $u^\star x u \in R^2$ et $u^\star x^\star x u \in Q$. C. Q. F. D.

LEMME 2. — *Si f est une forme positive sur R^2 telle que $f(R^3) \neq 0$, on peut trouver $u \in R$ tel que $f_u \neq 0$ et $f_u \leqslant f$.*

En effet, si $f_u = 0$ pour tout $u \in R$, $f(u^\star x^\star x u) = 0$ pour tout u, x et l'inégalité de Schwarz donne $|f(u^\star x^\star y)|^2 \leqq f(u^\star x^\star x u) f(y^\star y) = 0$ pour tout u, x, $y \in R$, donc $f(R^3) = 0$.

Soit donc $f_u \neq 0$; étant donné que $f_{\lambda u} = \lambda \bar{\lambda} f_u$ pour tout λ complexe, on peut supposer $\|u\| < 1$, nous avons alors

$$1 - uu^\star = vv^\star \quad \text{pour } v \in \tilde{R}\ ([3])$$

et

$$xx^\star(1 - uu^\star) = xvx^\star v^\star = ww^\star \quad \text{pour } w = xv \in R.$$

Donc, si $\psi = f - f_u$:

$$\psi(xx^\star) = f[xx^\star(1 - uu^\star)] = f(ww^\star) \geqq 0,$$

c'est-à-dire que $f \geqslant fu$.

C. Q. F. D.

Si f est une forme positive sur R^2, notons par

$$A_f = \{ \alpha \in M^+(S) \mid \text{quel que soit } x \in R,\ \hat{x}.\hat{x}^\star \in L_1(S, \alpha) \text{ et } \tilde{\alpha}(xx^\star) \leqq f(xx^\star) \}.$$

Munissons A_f de la structure d'ordre induite par celle de $M^+(S)$.

LEMME 3. — *Soit θ un élément maximal de A_f, alors $f \geqslant \tilde{\theta} \geqslant 0$ et si l'on pose $\psi = f - \tilde{\theta}$, alors $\psi(R^3) = 0$.*

Pour la première partie il suffit de démontrer que pour tout $B \subset A_f$, B totalement ordonné, $\beta = \sup_{\alpha \in B} \alpha$ existe et $\beta \in A_f$.

Soit $K^+(S)$ l'ensemble des fonctions continues, positives, à support compact.

D'après le théorème de Stone-Weierstrass, pour tout $\varphi \in K^+(S)$ on peut trouver $x \in R$ tel que $\hat{x}(M)\hat{x}^\star(M) \geqq \varphi(M)$, d'où

$$\sup_{\alpha \in B} \alpha(\varphi) \leqq \sup_{\alpha \in B} \tilde{\alpha}(xx^\star) \leqq f(xx^\star)$$

et $\beta = \sup_{\alpha \in B} \alpha$ est ainsi une mesure de Radon positive sur S.

Notons, d'autre part,

$$\Phi_x = \{ \varphi \in K^+(S) ; \hat{x}(M)\hat{x}^\star(M) \geqq \varphi(M) \},$$

$$\beta[\hat{x}(M)\hat{x}^\star(M)] = \sup_{\varphi \in \Phi_x} \beta(\varphi) = \sup_{\varphi \in \Phi_x} \sup_{\alpha \in B} \alpha(\varphi) \leqq f(xx^\star).$$

Ainsi il existe des éléments maximaux.

Soit θ maximal dans A_f; compte tenu de l'identité valable pour tout y, $z \in \mathrm{R}$

$$(1)\qquad yz = \frac{1}{4}[(y+z^*)(y+z^*)^* - (y-z^*)(y-z^*)^* + i(y+iz^*)(y+iz^*)^* - i(y-iz^*)(y-iz^*)^*] = \sum_{j=1}^{4} \lambda_j x_j x_j^*,$$

avec $x_j \in \mathrm{R}$, $\lambda_j \in \mathbf{C}$; on a que, pour tout $x = yz \in \mathrm{R}^2$, $x \in \mathrm{L}_1(S, \theta)$ et $\tilde{\theta}$ est une forme positive sur R^2, et aussi puisque $\theta \in A_f$, $f \gg \tilde{\theta}$. Soit $\psi = f - \tilde{\theta}$, si $\psi(\mathrm{R}^3) \neq 0$ en vertu des lemmes 1 et 2, on pourrait trouver $\alpha \in M^+(S)$ de masse finie telle que $f - \tilde{\theta} \gg \alpha \neq 0$ et ceci contredisant la maximalité de θ dans A_f, d'où $\psi(\mathrm{R}^3) = 0$.

C. Q. F. D.

Nous allons faire sur R les hypothèses suivantes :

($\star$) R^2 est fermé dans R et de codimension finie.

($\star\star$) R^3 est fermé dans R et de codimension finie.

On voit immédiatement que ($\star\star$) entraîne ($\star$).

Théorème. — *Soit une algèbre de Banach commutative involutive satisfaisant la condition* ($\star\star$), *alors toute forme f positive sur* R *est continue.*

Compte tenu de ($\star\star$), il suffit de montrer que la restriction de f sur R^3 est continue ou encore, compte tenu du lemme 3, que $\tilde{\theta}$ est continue sur R^2.

En écrivant un élément $x \in \mathrm{R}^2$ quelconque sous la forme

$$x = \frac{1}{2}(x + x^*) + i\left[\frac{1}{2i}(x - x^*)\right],$$

on voit qu'il suffit de connaître la continuité de $\tilde{\theta}$ sur l'espace de Banach réel $\tilde{\mathrm{H}} = \mathrm{R}^2 \cap \mathrm{H}$.

Nous avons $\tilde{\mathrm{H}} \supset \tilde{\mathrm{K}} \supset \mathrm{Q}$ et compte tenu de l'expression spéciale de θ pour tout $k \in \tilde{\mathrm{K}}$, $\tilde{\theta}(k) \geqq 0$.

Aussi, compte tenu de l'identité (1), Q et *a fortiori* $\tilde{\mathrm{K}}$, engendre l'espace $\tilde{\mathrm{H}}$; en effet, Q engendre R^2 et si $h \in \tilde{\mathrm{H}}$,

$$h = h^* = \frac{1}{2}(h + h^*) = \sum_{j=1}^{4} \frac{1}{2}(\lambda_j + \overline{\lambda}_j) x_j x_j^* = \sum_{j=1}^{4} \mu_j x_j x_j^* \quad \text{par } \mu_j \text{ réels.}$$

On est dans les conditions d'application d'un théorème (1) dont l'énoncé est le suivant :

Pour tout espace de Fréchet réel, partiellement ordonné (c'est-à-dire $x \geqq y$ et $y \geqq x \Rightarrow x = y$), dont le cône positif est fermé et engendrant, alors toute forme positive est continue. Le cône en question est ici $\tilde{\mathrm{K}}$ et répond à toutes les conditions du théorème donc $\tilde{\theta}$ est continue sur $\tilde{\mathrm{H}}$.

C. Q. F. D.

Corollaire 1. — *Dans une algèbre de Banach commutative involutive telle que* $R^2 = R$, *toute forme positive* f *est continue et* $f = \tilde{\theta}$ *pour un* $\theta \in M^+(S)$. *En particulier, ceci est le cas si* R *possède des unités approchées.*

Si $R = R^2$, $R = R^2 = R^3$, nous sommes donc dans les conditions d'application du théorème et compte tenu du lemme 3, $f = \tilde{\theta}$ sur $R^3 = R$.

Si R a des unités approchées, un théorème de Paul Cohen ([5]) nous assure que $R = R^2$.

Corollaire 2. — *Si* R *est une algèbre de Banach involutive quelconque, avec unités approchées* $(z_\alpha)_{\alpha \in A}$ *telles que pour tout* α *de* A, $z_\alpha \in \mathbf{Z}(R)$ *le centre de l'algèbre; alors toute forme positive sur* R *est continue.*

Nous pouvons supposer en remplaçant z_α par $z'_\alpha = 1/2\,(z_\alpha + z^*_\alpha)$ que $z^*_\alpha = z_\alpha$.

Soit alors R_h la sous-algèbre fermée de R engendré par $\{ z_\alpha ;\ \alpha \in A \}$ et un élément hermitien $h \in R$. R_h satisfait les conditions du corollaire 1, donc la restriction de f sur R_h est continue; et si $\| f \|_h$ est la norme de cette restriction, on sait que nous avons

$$\| f \|_h \leq \sup_{\alpha \in A} f(z_\alpha z^*_\alpha) = A < +\infty.$$

Donc pour h qui est d'ailleurs quelconque hermitien dans R,

$$| f(h) | \leq \| f \|_h \| h \| \leq A \| h \|,$$
$$| f(x) | \leq 2A \| x \| \quad \text{quel que soit } x \in R.$$

Remarque. — $L_1(G)$ d'un groupe G compact satisfait les conditions du corollaire 2.

On a également :

Proposition. — *Si* R *est une algèbre de Banach involutive à unités approchées et si* $I \lhd R$ *est un idéal* bilatère *de* R, *et* f *une forme linéaire positive sur* R *telle que* $f(I) = 0$, *alors* $f(\bar{I}) = 0$ [où $\bar{I}$ note l'adhérence de I dans R].

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) La démonstration donnée ici du lemme 1 m'a été suggérée par M. J. L. Ovaert (*cf.* également C. R. Rickart, *General Theory of Banack Algebras*, p. 214).

(2) Naimark, *Normed Rings*, § 20, théorème 3.

(3) *Cf.* Naimark, *loc. cit.*, § 10, n° 4.

(4) I. Namioka, *Memoirs of the American Mathematics Society*, n° 24, p. 33, corollaire 6.9 et p. 5.

(5) *Duke Math. J.*, 26, 1959, p. 199-205.

(Département de Mathématique, Faculté d'Orsay.)

TOPOLOGIE. — *Les relations de contact. Tènements et lignes. Contacts graphiques; application aux logiques mathématiques. Treillis des contacts.* Note (*) de M. **François Moch**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Sans recourir aux notions dérivées de la Topologie, les relations de contact permettent de définir directement les ensembles d'un seul tenant et les lignes. La théorie particulière des relations de contact graphiques n'est autre que la théorie des graphes; elle s'applique aux logiques déductives. La famille des relations de contact qu'on peut définir sur un même ensemble est un treillis, dont les principales familles particulières définies précédemment sont des sous-treillis; il est lui-même un sous-treillis d'une famille plus générale, celle des relations expansives.

Cette Note fait suite à une Note précédente ([1]).

1. Une *faille* d'une partie E de $\mathcal{E}$ pour une relation de contact R est une partition (E′, E″) de E telle qu'on n'ait ni R (E′, E″), ni R (E″, E′). Un *tènement* est une partie de $\mathcal{E}$ qui n'a pas de faille; si R est topologique, les tènements sont les ensembles connexes. La relation entre points x,y d'une partie quelconque E de $\mathcal{E}$: « Il existe un tènement contenu dans E auquel appartiennent x et y » est une relation d'équivalence; les classes qu'elle définit dans E sont ses *logis*. Si E′ est contenu dans E, les logis du complémentaire de E′ par rapport à E sont les logis que E′ définit dans E. On montre que :

— S'il existe un tènement continu dans une réunion quelconque de tènements et qui les rencontre tous, cette réunion est un tènement.

— Si le tènement T contient deux tènements disjoints A et B, il existe un tènement qui est le plus grand de ceux que contient T, qui contiennent A et qui ne rencontrent pas B : son complémentaire par rapport à B est un tènement. En particulier, le complémentaire d'un quelconque des logis qu'un tènement définit dans un tènement qui le contient est un tènement.

Un *point obligé* d'un tènement T en est un point dont le complémentaire par rapport à T n'est pas un tènement ([2]). Un *arbre* est un tènement A tel que l'intersection des tènements contenus dans A et qui contiennent deux points donnés quelconques x, y soit un tènement, qui est dit l'*arc* (x, y) de A. Tous les points d'un arc, sauf ses extrémités, en sont des points obligés; la relation entre points x, y d'un arc (a, b) : « l'arc (a, y) contient l'arc (a, x) » ordonne totalement l'arc (a, b).

Une *ligne* L est un arbre tel que, quels qu'en soient les trois points x, y, z, l'un d'eux appartienne à l'arc que les deux autres définissent sur L. Une relation d'*interposition* entre éléments d'un ensemble quelconque E est une relation ternaire $x(y, z)$: « x est entre y et z » qui satisfait : 1° pour tout x et tout y, on a $x(x, y)$; 2° $x(y, z)$ entraîne $x(z, y)$; 3° $x(y, z)$ et $y(x, z)$ entraînent x et y confondus; 4° $x(y, z)$ et $z(y, t)$ entraînent $x(y, t)$ et $z(x, t)$. Elle est *totale* si, quels que soient x, y et z de E, une des trois rela-

tions $x(y, z)$, $y(x, z)$, $z(x, y)$ est satisfaite. Une telle relation permet de définir une bipartition des couples ordonnés d'éléments de l'ensemble sur lequel elle est définie; chacune des classes de cette partition définit un *sens* sur l'ensemble. Sur une ligne quelconque, la relation : « le point x appartient à l'arc (y, z) » est une relation d'interposition totale; le choix d'un sens permet d'ordonner totalement les points de la ligne.

On pourrait constituer une théorie autonome des tènements, à partir des propriétés prises pour axiomes : 1° s'il existe un tènement qui rencontre tous les tènements d'une famille quelconque et qui est contenu dans leur réunion, cette réunion est un tènement; 2° si le tènement T contient deux tènements disjoints T′ et T″, il existe une partition de T en deux tènements contenant l'un T′ et l'autre T″; 3° tout ensemble réduit à un élément est un tènement. Cette théorie serait moins générale que la théorie des contacts.

De même, on pourrait constituer une théorie autonome des lignes à partir des propriétés prises pour axiomes : 1° une relation d'interposition totale est définie sur chaque ligne; 2° si L est une ligne, l'ensemble des points compris entre deux points de la ligne est une ligne; 3° si L et L′ sont deux lignes qui ont en commun un point x et un seul, qui divise L en deux lignes L_1 et L_2, L′ en deux lignes L'_1 et L'_2, chacune des quatre réunions $L_i \cup L'_j$ est une ligne sur laquelle la relation d'interposition est facile à exprimer; 4° tout ensemble réduit à un élément est une ligne. Cette théorie serait moins générale encore que la théorie des tènements. Chacune de ces deux théories ne recouvre qu'une partie de la Topologie et la déborde.

2. Se donner une relation de contact graphique sur $\mathcal{E}$ équivaut à se donner entre éléments de $\mathcal{E}$ une relation réflexive quelconque $r(x, y)$ ou encore une application quelconque de $\mathcal{E}$ dans $\mathfrak{p}(\mathcal{E})$ qui amène chaque élément x de $\mathcal{E}$ sur le résidu rx de x pour ce contact, c'est-à-dire sur l'ensemble des y qui satisfont $r(x, y)$; ce qui revient à définir un graphe sur $\mathcal{E}$. Le préordre du graphe n'est autre que le préordre défini par la structure semi-uniforme dont le filtre S sur $\mathcal{E}\times\mathcal{E}$ admet la base réduite à l'ensemble $\bigcup_{x\in\mathcal{E}} x\,rx$. Il suffit d'établir un dictionnaire pour passer de la théorie des contacts graphiques à la théorie des graphes, et réciproquement; une ligne de la théorie des contacts est une chaîne élémentaire de la théorie des graphes, et l'on voit facilement qu'elle est au plus dénombrable.

On définit aisément deux relations de contact graphiques (l'une plus étendue que l'autre) sur l'ensemble des expressions d'une logique déductive quelconque. C'est ainsi que, dans un calcul des prédicats, le plus grand tènement contenu dans l'ensemble des expressions est l'ensemble des thèses pour le contact le moins étendu, l'ensemble des thèses et des antithèses pour le contact le plus étendu; pour ce dernier contact, toute démonstration est un tènement, mais la réciproque n'est pas vraie.

3. L'ensemble des relations de contact qu'on peut définir sur un ensemble quelconque est un treillis, ordonné partiellement par la relation « R (X, Y) entraîne S (X, Y) » qui se dit aussi : « R est *plus étendu* que S ». La somme R + S n'est autre que « R ou S »; le produit R.S est la relation entre X et Y : « R (X, Y) et S (X, Y) sont satisfaites; quelles que soient la partition (X′, X″) de X et la partition (Y′, Y″) de Y, si l'on a R (X, Y′) et S (X, Y″), on a aussi R (X, Y″) ou S (X, Y′); si l'on a R (X′, Y) et S (X″, Y), on a aussi R (X″, Y) ou S (X′, Y) ». Le zéro du treillis est le contact *discret* (X et Y ne sont en contact que s'ils se rencontrent); l'unité est le contact *universel* (deux parties quelconques de $\mathcal{E}$ sont en contact).

L'ensemble des contacts symétriques (*couplages*) et l'ensemble des contacts ponctuels sont des sous-treillis de ce treillis; l'ensemble des contacts graphiques et l'ensemble des contacts topologiques sont des sous-treillis du treillis des contacts ponctuels; tous admettent le même zéro et la même unité. Aucun de ces treillis n'est distributif, ni même modulaire; la somme et le produit sont tous deux commutables.

Le treillis des contacts est lui-même un sous-treillis du treillis des relations *expansives*, c'est-à-dire des relations réflexives qui supposent X et Y non vides, et qui satisfont la condition : « Si X′ contient X et si Y′ contient Y, R (X, Y) entraîne R (X′, Y′) ». La somme de R et de S dans ce treillis est « R ou S », le produit « R et S ». Quelle que soit la relation expansive R, parmi tous les contacts moins étendus que R, il y en a un plus étendu que tous les autres (c'est ce qui a permis de définir le produit de deux contacts).

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 775.

(2) Plus généralement, un *passage obligé* d'un tènement T est une partie de T dont le complémentaire n'est pas un tènement; une *cloison* de T en est un passage obligé dont aucune partie propre n'est un passage obligé de T; les points obligés sont donc les cloisons « mineures » (réduites à un élément).

(20, *avenue Lowendal, Paris,* 15e.)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur la fonction polaire d'une fonction semi-continue supérieurement.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Jean Leray.

Soient E et E′ deux espaces vectoriels sur **R**, en dualité, munis de topologies (localement convexes séparées) compatibles avec la dualité. Dans une précédente Note ([1]), consacrée à la « sous-différentiabilité » des fonctionnelles, nous invoquions, en des énoncés à première vue indépendants, deux sortes d'hypothèses concernant une fonction $f \in \Gamma_0(\mathrm{E})$ (c'est-à-dire une fonction définie sur E, à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$, convexe, semi-continue inférieurement, non partout égale à $+\infty$) :

1° continuité de la fonction f à l'origine O de E;

2° *inf-compacité* de la fonction polaire

$$f^*(x') = \sup_{x \in \mathrm{E}} [\langle x, x' \rangle - f(x)]$$

[appelée aussi *fonction duale,* si $f \in \Gamma_0(\mathrm{E})$, en raison de la réciprocité], ce qui signifie que, pour tout $k \in \mathbf{R}$, l'ensemble $\{x' \in \mathrm{E}' : f^*(x') \leqq k\}$ est compact, éventuellement vide.

L'objet de la présente Note est de montrer que si l'on affaiblit au maximum chacune de ces deux hypothèses en prenant sur E la topologie la plus fine, c'est-à-dire la topologie de Mackey $\tau(\mathrm{E}, \mathrm{E}')$, et sur E′ la topologie la moins fine, c'est-à-dire la topologie faible $\sigma(\mathrm{E}', \mathrm{E})$, lesdites hypothèses se trouvent être équivalentes. Plus généralement, les faits peuvent se présenter comme suit :

Proposition 1. — *Si une fonction $f \in \overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{E}}$ est finie et semi-continue supérieurement à l'origine* O *de* E *pour une topologie compatible avec la dualité* [donc, *a fortiori,* pour la topologie de Mackey $\tau(\mathrm{E}, \mathrm{E}')$], *sa fonction polaire f^* est faiblement inf-compacte sur* E′.

En effet, il existe en ce cas un voisinage V de O sur lequel f est majorée par une constante $b \in \mathbf{R}$. En introduisant la *fonction indicatrice* ψ_{V} (nulle sur V, égale à $+\infty$ hors de V), cela s'écrit

$$f \leqq b + \psi_{\mathrm{V}},$$

d'où, le passage aux fonctions polaires inversant l'ordre,

$$f^* \geqq -b + \psi^*_{\mathrm{V}}.$$

D'après la définition de la topologie de Mackey, on peut prendre pour V l'ensemble polaire d'une partie K, convexe, équilibrée et faiblement compacte dans E′. Alors ψ^*_{V} est la *jauge* de K, fonction à valeurs dans $[0, +\infty]$ visiblement inf-compacte; f^* est donc inf-compacte puisque semi-continue inférieurement et minorée par une fonction inf-compacte.

Proposition 2. — *Si une fonction g, à valeurs dans* $]-\infty, +\infty]$, *est convexe sur* E′ *et inf-compacte sur cet espace pour une topologie compatible avec la dualité, donc,* a fortiori, *pour la topologie faible* $\sigma(E', E)$, *sa fonction polaire* g^* *est continue à l'origine* O *de* E *pour la topologie de Mackey* $\tau(E, E')$.

En effet, l'inf-compacité de g implique la semi-continuité inférieure de cette fonction sur un quelconque des ensembles compacts de la forme

$$K = \{x' \in E' : g(x') \leq k\} \qquad (k \in \mathbf{R}),$$

d'où l'existence d'une valeur minimale $m = -g^*(o) \in \mathbf{R}$ (dans cette démonstration, nous laissons de côté le cas trivial où g serait la constante $+\infty$). Prenons $k > m$; il existe $x'_0 \in K$ tel que $m \leq g(x'_0) < k$. Remplacer la fonction g par une de ses translatées, puis lui ajouter une constante, équivaut à ajouter à la fonction polaire g^* une fonction affine continue. Ramenons-nous donc par une telle transformation au cas plus simple où $x'_0 = O'$ et où $g(x'_0)$ est nul. L'ensemble K est alors un convexe contenant l'origine; soit γ sa fonction *jauge*, à valeurs dans $[o, +\infty]$. La restriction de γ à toute demi-droite d'origine O′ est linéaire ou infinie, tandis que la restriction de g est une fonction convexe unidimensionnelle, nulle en O′ : on en tire aisément que la fonction $k\gamma$ minore g en tout point hors de K. En retranchant de cette minorante la constante positive $k - m$, on obtient une fonction minorant g partout sur E′, d'où, en passant aux fonctions polaires,

$$g^*(x) \leq k - m + k\gamma^*\left(\frac{1}{k}x\right).$$

Or γ^* est la fonction indicatrice de K^*, ensemble polaire de K; on trouve donc que la fonction g est majorée sur l'ensemble $k\,K^*$, lequel est un voisinage de O pour la topologie $\tau(E, E')$; cette fonction étant convexe, cela prouve sa continuité en ce point.

Naturellement, on pourra invoquer maintenant une translation dans E pour mettre, de façon plus générale, la semi-continuité supérieure de f (resp. la continuité de g^*) en un point quelconque $a \in E$ en corrélation avec la compacité faible dans E′ des *sections obliques*, de pente a, de f^* (resp. g), c'est-à-dire des ensembles $\{x' \in E' : f^*(x') - \langle a, x' \rangle \leq k\}$ (2).

Ces résultats permettent de simplifier les conclusions de notre étude sur la *sous-différentiabilité*. Reprenons les notions introduites dans la Note citée : l'ensemble des *sous-gradients* de $f \in \overline{\mathbf{R}}^E$ au point $x \in E$ est une partie de E′ notée $\partial f(x)$; on énonce :

Proposition 3. — *Si* $f \in \overline{\mathbf{R}}^E$, *convexe, est majorée sur un voisinage de* x_0 (donc continue sur l'intérieur non vide de l'ensemble $\{x \in E : f(x) < +\infty\}$), *elle est sous-différentiable en ce point et l'ensemble* $\partial f(x_0)$ *est faiblement compact dans* E′.

PROPOSITION 4. — *Soient f et g appartenant à* Γ_0 (E). *S'il existe* $x_0 \in$ E *tel que f soit finie et continue en ce point et que* $g(x_0)$ *soit fini, on a, quel que soit x dans* E, *l'égalité d'ensembles* :

$$\partial(f+g)(x) = \partial f(x) + \partial g(x).$$

En ce qui concerne la relation entre sous-différentiabilité et différentiabilité faible (ou « de Gateaux »), on doit simplement retenir :

PROPOSITION 5. — *Si* $f \in \Gamma_0(\mathrm{E})$ *est finie et continue au point* $x_0 \in$ E *et si l'ensemble* $\partial f(x_0)$ (certainement non vide) *est réduit à un seul élément* $y_0 \in$ E', *la fonction f est faiblement différentiable au point* x_0 *et son gradient faible est* y_0.

Plus généralement, si $f \in \Gamma_0$ (E) est finie et continue au point x_0 et si $u \in$ E, la fonction $t \to f(x_0 + tu)$ admet pour dérivée à droite de zéro

$$\frac{d}{dt} f(x_0 + tu)\Big|_{t=+0} = \max_{y \in \partial f(x_0)} \langle u, y \rangle.$$

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4117, où l'on corrigera l'erreur d'écriture suivante (8e ligne du paragraphe 1) : *au lieu de* $x \to \langle x, a' \rangle + f(x_0)$ (fonction affine continue de « pente » a' prenant au point x_0 la même valeur que f), *il faut évidemment lire* $x \to \langle x - x_0, a' \rangle + f(x_0)$....

(2) Des raisonnements tout à fait similaires mettraient en corrélation le cas où ces ensembles sont *bornés* avec celui où f est semi-continue supérieurement au point a (resp. g^* continue au point a) pour E muni de la *topologie forte* de dual de E'. Nous rejoignons là des résultats obtenus indépendamment par R. T. ROCKAFELLAR, *Level sets and continuity of conjugate convex functions*, à paraître dans *Trans. Amer. Math. Soc.* Cet auteur envisage également la compacité faible des ensembles en question, dans le cas particulier où E est *tonnelé*.

(*Faculté des Sciences, Montpellier*.)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *A propos de l'oscillation sous-harmonique d'un système de Duffing* [1]. Note [*] de M. **Louis-Mozart Boisvert**, transmise par M. Léopold Escande.

L'équation de Duffing avec amortissement peut avoir une solution sous-harmonique dans certains cas. La présente Note a pour but de définir les zones d'amorçage et les zones d'existence de cette solution. Les résultats expérimentaux vérifient bien les conditions d'existence définies analytiquement.

On sait [2] que l'équation de Duffing avec amortissement

$$\frac{d^2 v}{dt^2} + \gamma \frac{dv}{dt} + kv + qv^3 = \text{E} \cos 3\omega t$$

peut avoir une solution sous-harmonique de fréquence ω lorsque k et q sont positifs et l'amortissement γ suffisamment faible. Les méthodes classiques, méthode du μ, etc., à partir desquelles on obtient la solution sous forme d'une série peuvent être utilisées pour le calcul de la solution lorsque la non-linéarité est faible. Mais lorsque la non-linéarité est grande, ces méthodes sont impuissantes car la série devient divergente. Cependant, l'équation ci-dessus présente une particularité importante dans sa solution sous-harmonique. On a pu déterminer expérimentalement [3] que la solution sous-harmonique existe et se rapproche de plus en plus d'une forme sinusoïdale à mesure que le degré de la non-linéarité augmente, même pour les cas où l'amplitude du terme non linéaire exclut les possibilités de solution sous forme de série.

Cette propriété nous a suggéré l'utilisation d'une méthode fondée sur l'équivalent harmonique pour déterminer le domaine d'existence et l'amplitude de la solution sous-harmonique, même pour les cas où la non-linéarité est grande.

Existence de la solution. — Si l'on utilise la représentation d'Andronov et Vitt pour le calcul de la solution, on est conduit à déterminer le domaine des fréquences où l'oscillation sous-harmonique existe au moyen de la relation suivante :

$$\omega^2 > f(\omega) = k + \frac{21}{16} \frac{q\,\text{E}^2}{(9\omega^2 - k)^2} + \frac{4\gamma^2\omega^2}{3\,q\,\text{E}^2}(9\omega^2 - k)^2.$$

La figure 1 illustre cette relation pour différentes amplitudes du signal appliqué à un système qui a comme paramètres les valeurs numériques suivantes :

$$k = 1, \qquad q = 10, \qquad \gamma = 0{,}1.$$

Sur cette figure on a superposé sur la courbe ω^2 *vs* ω, les courbes $f(\omega)$ *vs* ω correspondant à différentes valeurs de E. Pour un signal d'amplitude donnée, la zone d'existence du sous-harmonique est définie par les abscisses

des intersections entre les deux courbes ω^2 et $f(\omega)$ *vs* ω. On note qu'une augmentation de E entraîne une augmentation de la zone d'existence pour les fréquences supérieures et en même temps une diminution pour les fréquences inférieures. Ce résultat semble surprenant, car on s'attendrait qu'un signal de synchronisation plus grand étendît la zone de synchronisation aux deux extrémités de la gamme des fréquences. Les essais expérimentaux ont vérifié ce résultat surprenant. La figure 2 compare les zones d'existence théorique et expérimentale. Les résultats expérimentaux ont été obtenus à l'aide d'un calculateur analogique sur lequel on avait simulé l'équation non linéaire.

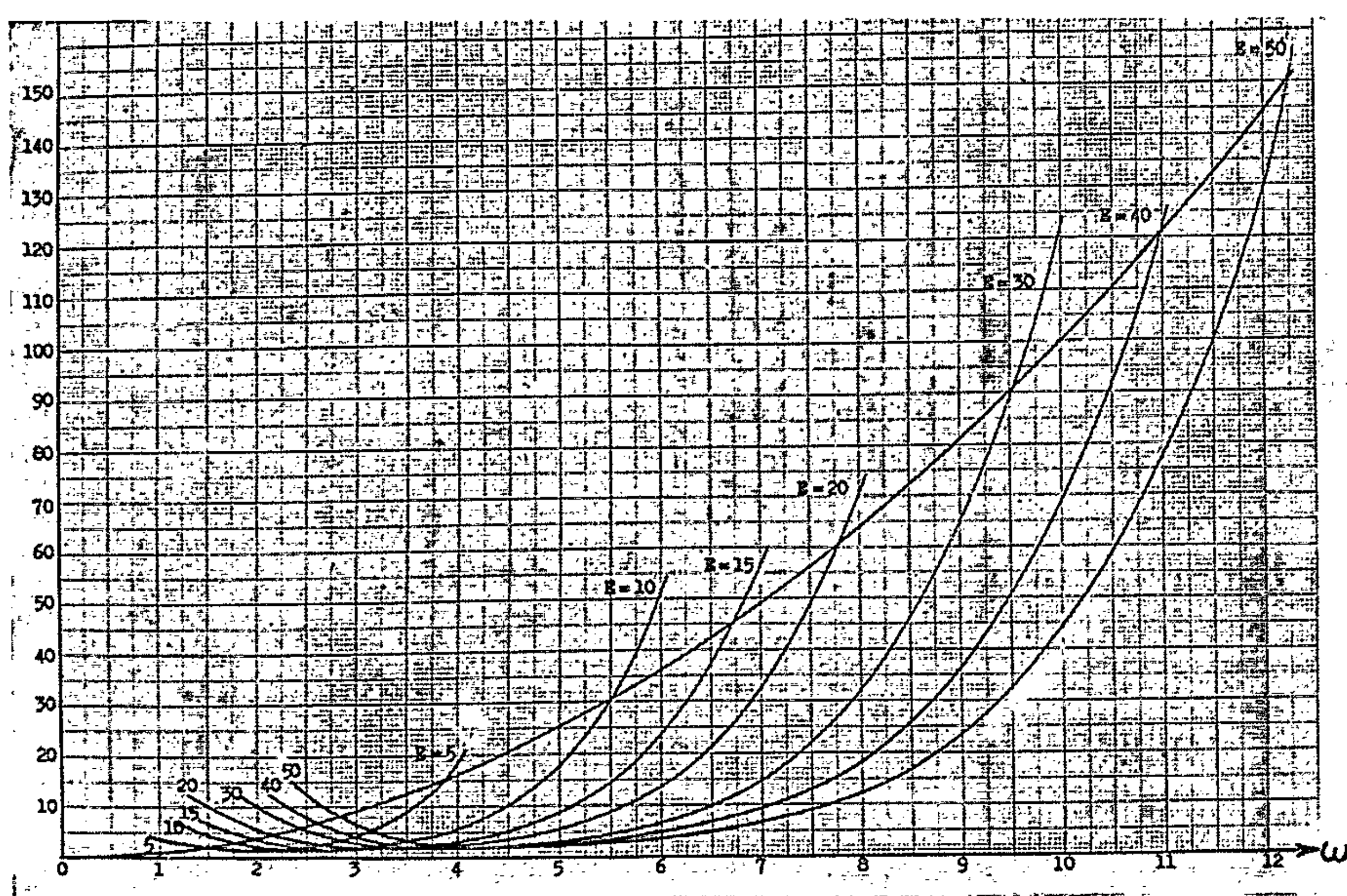


Fig. 1. — Domaine d'existence du sous-harmonique.

Zones d'amorçage du sous-harmonique. — Les considérations ci-dessus, et les relations mathématiques qui en découlent de même que leur vérification expérimentale, indiquent le domaine où les équations du sous-harmonique sont satisfaites, c'est-à-dire la gamme de fréquence où le système, une fois l'oscillation sous-harmonique amorcée, reste en synchronisation sous-harmonique lorsqu'on fait varier la fréquence de l'excitation. Mais on n'a aucun renseignement sur les possibilités physiques d'obtenir le sous-harmonique. On a observé expérimentalement qu'on peut amorcer l'oscillation sous-harmonique à une fréquence quelconque de l'intervalle d'existence par un choix approprié des conditions initiales $\varphi(0)$ et $\varphi'(0)$, fonction de l'amplitude et de la fréquence de l'excitation. Mais il peut arriver que le système, à partir de conditions initiales nulles, lorsque excité par un signal donné, entre en oscillation sous-harmonique. Le domaine de fréquences où cette possibilité existe a été déterminé expérimentalement

pour le système étudié et est défini par la zone ombrée sur la figure 2. Il y a lieu de mentionner l'intérêt pratique de cette zone : les deux solutions harmonique et sous-harmonique y sont indifféremment possibles, et il peut arriver qu'un système, qui normalement fonctionne à la fréquence d'excitation, choisisse de fonctionner à la fréquence sous-harmonique lorsque son oscillation est amorcée à partir de conditions initiales nulles. Comme l'amplitude de la solution sous-harmonique est très grande par rapport à celle de la solution harmonique, cette solution sous-harmonique pourrait être dangereuse pour un système non adapté au fonctionnement à grande amplitude.

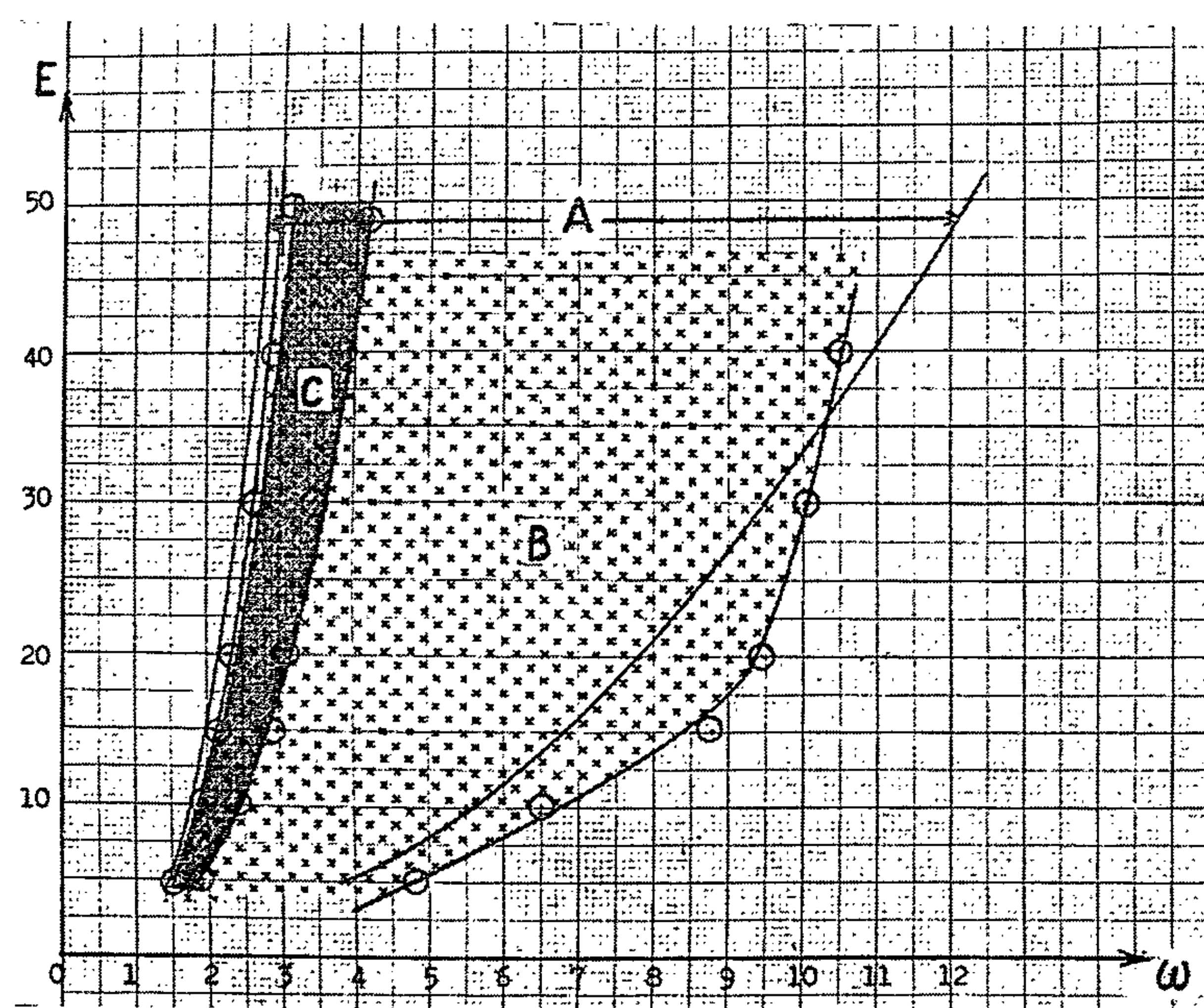


Fig. 2. — Existence du sous-harmonique.
A. Existence (théorique); B. Existence (expérimentale); C. Zone d'amorçage.

Amplitude de la solution. — L'amplitude de la solution est déterminée par les coordonnées des points singuliers dans le plan d'Andronov et Vitt. Après transformation, cette solution est définie par l'intersection de deux figures géométriques simples : soit une droite

$$Y = -\frac{\gamma\omega}{\frac{3qu}{4}}$$

et un cercle

$$\left(X + \frac{u}{2}\right)^2 + Y^2 = \frac{\omega^2 - k}{\frac{3q}{4}} + \frac{7}{4}u^2,$$

u étant la solution à la fréquence 3ω. Comme vérifié par l'expérience, la solution sous-harmonique est très peu influencée par l'amplitude du signal et est principalement fonction de la fréquence et des paramètres du système.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) La recherche pour cette Communication a été subventionnée par l'octroi No. DRB 9540-04 du Conseil Canadien des Recherches pour la Défense.

(2) J.-C. Gille, P. Decaulne et M. Pelegrin, *Méthodes modernes d'étude des systèmes asservis*, Dunod, Paris, 1960.

(3) J.-C. Gille et L.-M. Boisvert, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3247.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Mesures régulières et mesures parfaites.*

Note (*) de M. **Albert Tortrat**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Le premier théorème concerne la régularité d'une mesure par rapport aux fermés [relation (1)], le second est une condition parfois nécessaire pour qu'une mesure soit parfaite, le troisième exprime qu'il suffit (et faut) pour que μ, limite projective mesures $\mu_{t_1,\ldots,t_n}$, soit parfaite que chaque restriction μ_t (à un espace coordonné) soit parfaite.

1. Il s'agit dans ce qui suit de mesures $\geqq 0$ (σ-additives). Il est connu (¹) que toute mesure μ sur la tribu borélienne $\mathcal{B}$ d'un espace métrique Ω satisfait à

$$\mu(A) = \sup_{F \subset A} \mu(F), \tag{1}$$

F fermé, $A \in \mathcal{B}$ et A est de mesure σ-finie.

Plus généralement, on a :

Théorème 1. — *Soit Ω un espace topologique, $\mathcal{B}$ la tribu (borélienne) engendrée par les ouverts, $\mathcal{B}'$ la tribu engendrée par les ouverts qui sont des F_σ, et complétée. Alors μ bornée sur $\mathcal{B}$ satisfait sur $\mathcal{B}'$ à*

$$\inf_{F \subset A \subset O} \mu(O - F) = 0 \qquad (O \text{ ouvert}). \tag{2}$$

Il est, en effet, facile de montrer que les $A \in (2)$ forment une tribu, qui contient $\mathcal{B}'$ puisque les $O = F_\sigma$ satisfont à (2).

Corollaire 1. — *μ étant une mesure quelconque, tout $A \in \mathcal{B}'$, de mesure σ-finie satisfait à* (1).

Du théorème de A. D. Alexandrov (²) résulte le

Corollaire 2. — *Lorsque Ω est parfaitement normal* (³), *toute mesure bornée sur $\mathcal{B}$ est bien définie par l'intégrale des fonctions continues bornées sur Ω.*

Pareillement, on démontre que le théorème vaut lorsqu'on remplace les fermés par des compacts, et $\mathcal{B}$ et $\mathcal{B}'$ par les σ-anneaux $\mathcal{B}^K$ et $\mathcal{B}'^K$ engendrés respectivement par les compacts K, et les compacts qui sont des G_δ (G ouverts de $\mathcal{B}^K$).

2. Définition. — Une famille $\mathcal{F}$ de parties de Ω est dite séparer au sens strict presque tous les points de l'espace de probabilité, $(\Omega, \mathcal{A}, P)$, s'il existe $\Omega_0 \in \mathcal{A}$, avec $P(\Omega_0) = 1$, tel que tout $\omega \in \Omega_0$ soit séparé par $\mathcal{F}$ de tout $\omega' \neq \omega$ ($\exists A \in \mathcal{F}$ qui contient un et un seul des deux points ω, ω').

Rappelons que P est dite parfaite (⁴) si l'image $(R, \mathcal{A}', P')$ de $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ est, pour toute variable aléatoire réelle $x(\omega)$ définies sur cet espace, une restriction de $(R, \mathcal{B}_x, P')$ ($\mathcal{B}_x$ tribu borélienne complétée), c'est-à-dire si P' est, sur $\mathcal{A}'$, régulière par rapport aux fermés.

THÉORÈME 2. — *S'il existe dans $\mathcal{A}$ une famille dénombrable* $\{A_i\}$ *qui sépare au sens strict presque tous les points de* Ω, *pour que* μ *soit parfaite, il est nécessaire que la tribu complète engendrée par les* A_i (*et* μ) *contienne* $\mathcal{A}$.

Exemple. — Ω est un espace métrique séparable, $\mathcal{A}$ doit être contenue dans la tribu borélienne complétée $\mathcal{B}_\mu$.

On sait que cette condition suffit si Ω est, en outre, complet (soit Polonais), d'où le théorème 3.1 énoncé par Gnedenko et Kolmogorov (5).

3. THÉORÈME 3. — *Si* μ *est une mesure bornée sur* $\Omega = \Pi R_t$ *et la tribu engendrée par les tribus* $\mathcal{A}_t$ *de cylindres à base dans* R_t (*les* R_t *étant des espaces quelconques munis de tribus* $\mathcal{A}_t$), *alors pour que* μ *soit parfaite sur* $\mathcal{A}$. *il suffit* (*et il faut*) *que chaque* μ_t (*restriction de* μ *à* $\mathcal{A}_t$) *soit parfaite.*

Cette propriété découle du théorème de Ryll-Nardzewski (4) (il est nécessaire et suffisant que sur toute sous-tribu à base dénombrable μ soit compacte, c'est-à-dire approchée par une classe compacte), du théorème de Marczewski (6) (chaque μ_t compacte $\Rightarrow \mu$ compacte) et du lemme suivant :

LEMME. — *Si* $\mathcal{A}^0 \subset \mathcal{A}$, *est à base dénombrable, il existe une suite de sous-tribus* $\mathcal{A}^0_{t_i} \subset \mathcal{A}_{t_i}$, *à bases dénombrables, engendrant une tribu qui, complétée par rapport à* $\mathcal{A}$ *et* μ, *contienne* $\mathcal{A}^0$.

Remarque. — Par définition, toute restriction à une sous-tribu d'une mesure parfaite est parfaite. Si μ est compacte sur $\mathcal{A}$, elle est donc compacte sur toute sous-tribu à base dénombrable, mais le problème semble toujours posé de savoir s'il en est ainsi pour une sous-tribu quelconque, et sinon de construire un contre-exemple.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) HALMOS, *Measure theory*, sect. 43-3.

(2) Alexandrov (*Recueil mathématique*, 1940, 1941 et 1943) énonce cette propriété pour toute mesure régulière, sans noter que toute mesure est régulière dès que les ouverts sont F_σ.

(3) Tout ouvert est F_σ et deux fermés disjoints sont toujours « séparés » par une fonction continue. Ce corollaire est connu car il résulte aussi du prolongement de Daniell de cette intégrale.

(4) RYLL-NARDZEWSKI, *Fund. Math.*, 40, 1953, p. 125-130.

(5) GNEDENKO et KOLMOGOROV, *Limit distributions for sums of independent random variables*, Addison-Wesley, 1954 (traduit du russe).

(6) E. MARCZEWSKI, *Fund. Math.*, 40, 1953, p. 111-124.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

PLASTICITÉ. — *Détermination du Seuil de plasticité.*
Note (*) de MM. **Albert Caquot**, Membre de l'Académie et **Daniel Tardy.**

L'utilisation du solide dans les constructions et les mécanismes repose sur l'existence d'un domaine élastique réversible.

Le solide reprend la même forme pour un même système de forces appliquées, à la même température.

Au-delà se situe le domaine plastique des déformations permanentes.

Accommodation et adaptation. — Le domaine élastique résulte d'une éducation du solide par l'application de cycles réversibles de forces appliquées afin d'aboutir à la réversibilité.

Bouasse, il y a un demi-siècle, lui a donné le nom d'accommodation.

La modification de la structure est également recherchée pour créer un équilibre favorable de contraintes internes, auquel l'un de nous a donné le nom d'adaptation.

La connaissance du seuil séparant les domaines élastique et plastique est alors à la base du calcul correct de la résistance du solide.

Pour les métaux très résistants, ce sont seulement les expériences récentes qui fixent sans ambiguïté cette frontière, la grandeur des tenseurs nécessitant des moyens puissants.

Hypothèses antérieures. — Depuis près de deux siècles, faute d'un ensemble expérimental suffisant, des savants éminents ont envisagé des critères encore enseignés.

L'expérience les montre non valables.

Il en est ainsi de la limitation par la contrainte maximale, par la dilatation maximale, par l'effet du seul déviateur, par l'énergie absorbée dans différentes déformations, etc.

Résultat expérimental. — Quel que soit le solide expérimenté, l'expérience a montré que la frontière du domaine plastique est franchie dès qu'il se produit un premier glissement sur une facette à l'intérieur du milieu.

Ce premier glissement a pour cause la grandeur et l'obliquité du vecteur contrainte appliqué sur la facette.

Il est indépendant de la double infinité des autres vecteurs qui constituent le tenseur.

Ce résultat simple, se traduit dans le cas général, par une définition comportant de multiples paramètres déterminant la position et l'orientation de la facette, la grandeur et l'orientation de la contrainte sur celle-ci. Cette définition sera explicitée d'après les résultats expérimentaux dans ce qui suit.

Dispositif expérimental. — Les expériences ont été déterminées et conduites par M. Daniel Tardy.

Le tenseur expérimental est réalisé avec précision en sollicitant une éprouvette à l'intérieur d'une enceinte à pression connue, permettant d'exercer en outre des efforts de traction ou de compression.

L'éprouvette présente un corps cylindrique et deux têtes raccordées au cylindre par les congés nécessaires pour une distribution uniforme des tenseurs dans la zone cylindrique.

Ainsi l'expérience a permis de déterminer la relation cherchée et cela depuis plus de trente ans pour les solides fragiles (pierres et bétons), mais pour les métaux les pressions à réaliser seraient trop élevées

L'éprouvette est alors modifiée, la partie cylindrique est creuse à paroi mince. Il faut prendre de grandes précautions pour réaliser avec précision une épaisseur constante, et les têtes doivent glisser sans joints et sans frottement appréciable dans l'enceinte cylindrique recevant un fluide sous haute pression pouvant agir intérieurement ou extérieurement sur l'éprouvette. Ces conditions ont été bien réalisées par M. Tardy qui a mesuré les erreurs, et les a discutées.

Corps isotropes. — Représentons toutes les expériences en figurant tous les vecteurs contraintes réalisés par rapport à un trièdre trirectangle lié à la facette, avec leur grandeur et leur orientation au moment du premier glissement.

L'isotropie rend identique la résistance en toutes orientations des plans passant par la normale à la facette, et les vecteurs déterminant le mouvement sont ainsi contenus dans une enveloppe de révolution qu'ils déterminent, tous les autres vecteurs n'ayant produit aucun effet n'aboutissent pas à cette surface.

La surface enveloppe est appelée par nous surface intrinsèque, et définie par sa méridienne, courbe intrinsèque.

Mais pour une expérience donnée tous les vecteurs ont leur extrémité contenue dans l'intérieur du grand cercle de Mohr, et il y a glissement permanent quand le cercle de Mohr a un point commun avec la courbe intrinsèque qui est ainsi l'enveloppe des cercles réalisés dans chaque expérience.

Il en résulte que les contraintes principales extrêmes interviennent seules et leur relation a été déterminée par l'un de nous pour les solides fragiles sous la forme $(p + p_0)^2 = r^2 + (r^3/p_0)$, r_0 et p_0 étant des constantes, p étant la moyenne des contraintes extrêmes et r leur demi-différence.

Disposant d'un métal isotrope par la structure d'un acier inoxydable, l'expérience sur le métal a pu être réalisée avec de nombreuses éprouvettes. Cinq d'entre elles ont atteint le seuil avec des contraintes extrêmes de $+1845$ à -127 bars, la contrainte principale moyenne variant de -110 à $+1826$ bars sans changer le seuil.

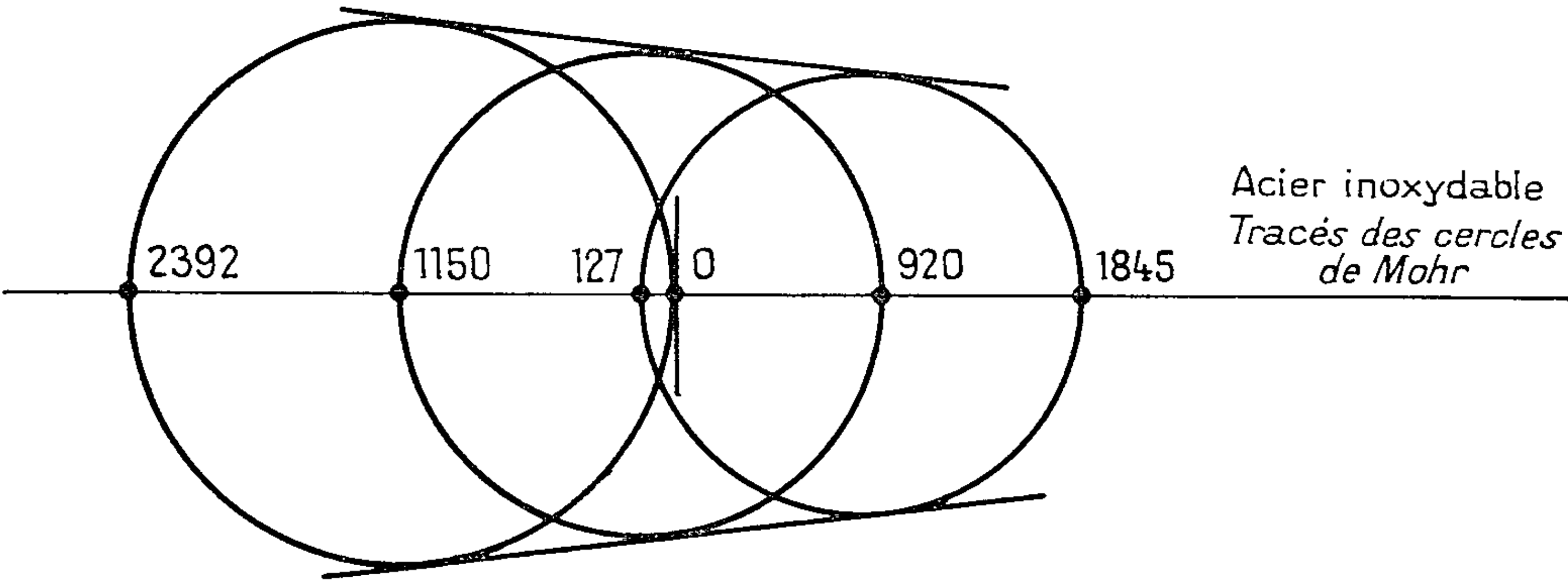
Nous donnons dans le graphique ci-joint l'arc de courbe intrinsèque qui résulte de ces essais.

Des expériences antérieures faites, d'une part par Lode ([1]) et, d'autre part, par Taylor et Quinney ([2]) avaient été interprétées par des savants éminents comme démontrant l'influence de la variation de la contrainte principale moyenne.

Nous reportant aux documents originaux, les cercles de Mohr des quatre alliages de ces dernières expériences peuvent être tracés directement et ils montrent au contraire que la contrainte intermédiaire n'intervient pas.

Quant à l'expérience de Lode qui a porté sur une éprouvette, cette expérience montre que le cercle de Mohr reste bien constant quand l'éprouvette reste isotrope. Ensuite il l'écrouit, et son expérience rentre alors dans le domaine des corps anisotropes.

Ces expériences confirment les résultats de M. Tardy.



Corps anisotropes. — L'anisotropie est actuellement recherchée pour améliorer la résistance dans le sens favorable à l'utilisation.

La connaissance du seuil de plasticité devient beaucoupe plus difficile à exprimer, les propriétés variant pour chaque facette d'après sa direction.

Les expériences ont porté sur deux métaux très différents, acier au carbone, alliage d'aluminium.

Quel que soit le mode de représentation adopté pour les tenseurs limites, soit par la surface directrice, soit par les cercles de Mohr, l'ensemble semble désordonné.

Tout rentre dans l'ordre si l'anisotropie est représentée par un tenseur correctif se sommant avec le tenseur d'action.

Les résultats expérimentaux sont les suivants avec six tenseurs distincts dont chacun est défini par un groupe d'essais pour l'acier au carbone, d'après le tableau ci-dessous :

σ_1..........	−3 160	0	0	+3 220	0	0
σ_2..........	0	−3 360	0	0	+3 390	0
σ_3..........	0	0	−3 100	0	0	+3 270

Il suffit du tenseur d'anisotropie défini par

$$\Delta\sigma_1 = -30, \qquad \Delta\sigma_2 = -20 - 0{,}06\sigma_2, \qquad \Delta\sigma_3 = -85$$

pour que tous les cercles de Mohr aient pour diamètre 3178 avec un écart de moins de 0,4 %.

Pour l'alliage d'aluminium les huit groupes d'essais donnent le tableau ci-dessous :

σ_1........	0	— 158	3028	—1085	1819	0	0	2407
σ_2........	0	— 158	— 184	56	77	0	0	0
σ_3........	2552	2419	— 184	1361	—1462	—3004	—2986	0

Il suffit du tenseur d'anisotropie

$$\Delta\sigma_1 = -4{,}10, \qquad \Delta\sigma_2 = -0{,}07\sigma_2, \qquad \Delta\sigma_3 = -0{,}07\sigma_3$$

pour que tous les cercles de Mohr aient pour diamètre 2789 avec des écarts de 1 %, inférieurs à la variation des structures du métal d'un point à l'autre.

Le tenseur d'anisotropie d'une structure comprend ainsi comme paramètres des constantes et des facteurs constants.

Conclusions. — Tous les essais connus montrent que le seuil de plasticité est déterminé par l'action directe du vecteur contrainte sur sa facette. Le milieu, s'il est anisotrope étant défini par un tenseur d'anisotropie, la connaissance de la facette de premier glissement, et la grandeur du tenseur limite sont déterminés par une courbe intrinsèque virtuelle à laquelle aboutissent les extrémités des vecteurs du tenseur résultant du tenseur d'action, du tenseur d'anisotropie, et s'il y a lieu du tenseur d'adaptation en chaque point.

Cette solution nous était déjà apparue à la suite de la publication des essais de M. Prot ([3]) et avait fait l'objet d'une Note de l'un de nous à l'Académie de Lincei à Rome. Malheureusement les essais de M. Prot interrompus pendant la guerre n'avaient pu être complétés, et ce sont les essais précis de M. Daniel Tardy qui permettent aujourd'hui une confirmation expérimentale complète.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

([1]) W. Lode, *Z. angew. Math. Mech.*, 5, 1925.
([2]) Taylor et Quinney, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* série A, 230, novembre 1931.
([3]) Prot, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 196.

HYDRAULIQUE. — *Débit d'un orifice percé dans la paroi d'un tube circulaire.* Note (*) de M. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie.

A propos du calcul des systèmes de remplissage des bassins de radoub, nous avons été conduit à étudier le fonctionnement d'un orifice percé dans la paroi latérale d'un tube horizontal fermé à son extrémité aval (*fig.* 1); le centre A de l'orifice est dans le plan diamétral horizontal du tube.

Le jet formé dans l'air possède une certaine inclinaison vers l'aval définie par l'angle α.

La condition de continuité, l'équation d'Euler et celle de Bernoulli donnent, avec les notations de la figure 1 :

$$Q = SV_1 = m\omega V_2, \tag{1}$$

$$-\frac{V_1^2}{g} + \frac{V_1 V_2}{g}\cos\alpha = h_1 - h_3, \tag{2}$$

$$V_2 = \sqrt{V_1^2 + 2gh_1}. \tag{3}$$

h_1, h_3 désignant les pressions en hauteurs d'eau dans les sections S_1 et S_3, toutes deux égales à S, Q le débit et $m\omega$ la section contractée du jet.

On en déduit

$$\cos\alpha = \frac{V_1^2 - g(h_3 - h_1)}{V_1 V_2}. \tag{4}$$

Nous avons effectué une série d'expériences sur un tube en laiton de 5 cm de diamètre intérieur. Le trou correspond au passage d'un cylindre de 3,3 cm de diamètre.

Les mesures de h_1 et h_3 sont faites à 12,5 cm respectivement en amont et en aval de A.

De la mesure de h_1, h_3, Q, on déduit V_1, V_2, cos α et $m\omega$ par les formules précédentes.

Tableau I.

Q (l/s).	α (degrés).	α' (degrés).	$m\omega$ (cm²).
1,01	79	75	5,46
1,15	79	75	5,64
1,35	79° 30′	75	5,44
1,775	78	75	5,70
2,04	78° 30′	75	5,60
2,537	79	75	5,58
2,78	79° 30′	75	5,44
3,00	78° 30′	75	5,52
3,11	78° 30′	75	5,58

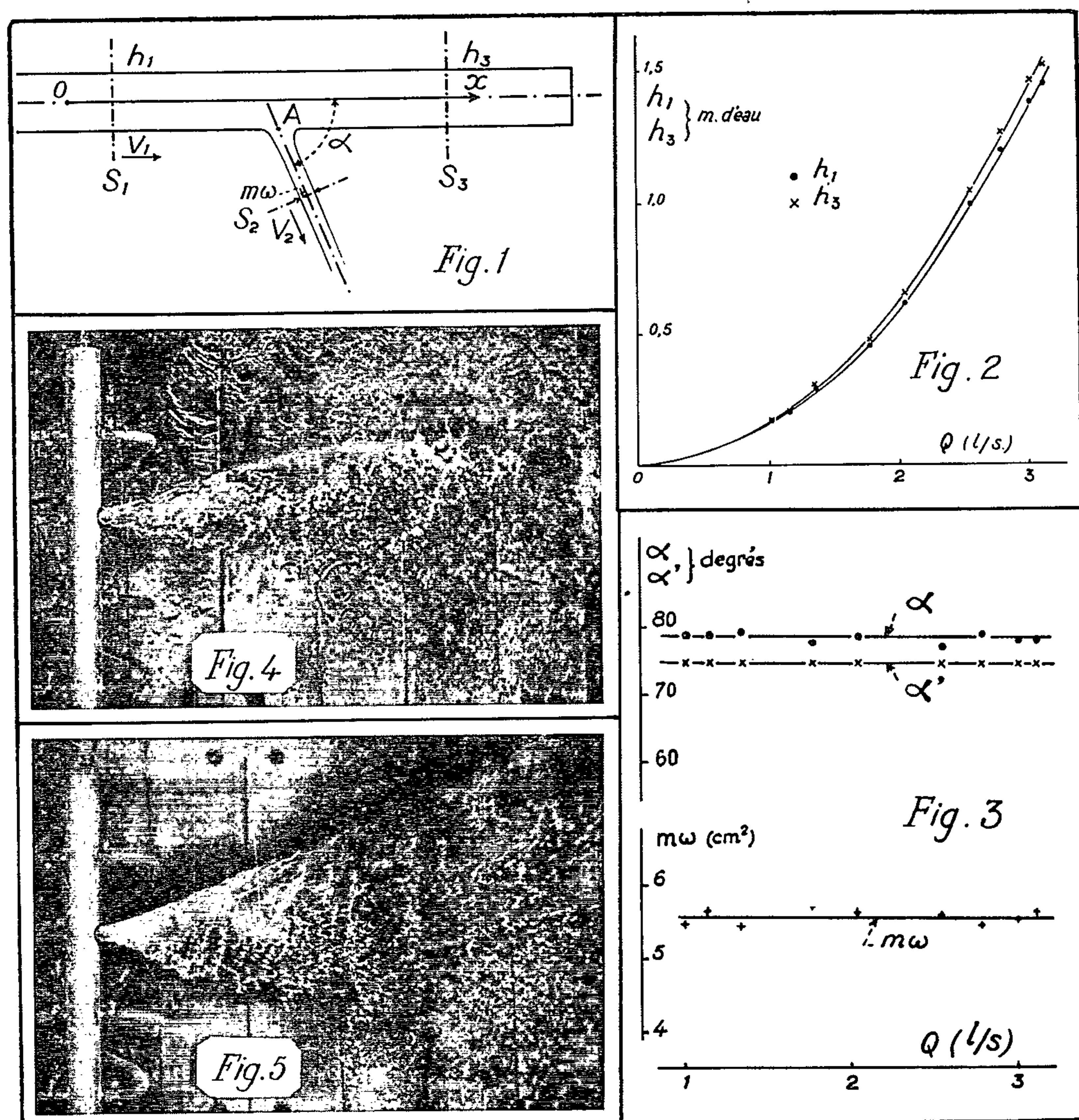
D'autre part, on observe le jet qui présente une forme évasée et complexe, le débit se répartissant sur une grande surface, après son passage dans la section contractée (*fig.* 4 et 5); toutefois, la majeure partie du débit se localise dans la portion du jet la plus proche de l'extrémité aval du tube. On repère l'angle α moyen tenant compte de cette concentration du débit vers l'aval, soit α'.

La figure 2 montre la régularité des valeurs obtenues pour h_1 et h_3, en fonction du débit Q.

Le tableau I et les courbes de la figure 3 fournissent les valeurs calculées de α, α' et $m\omega$.

Ces diverses valeurs s'éloignent peu des moyennes suivantes :

$$\alpha = 79^\circ, \qquad \alpha' = 75^\circ,$$
$$m\omega = 5{,}57\,\text{cm}^2.$$



La contraction demeure sensiblement constante et, par ailleurs, le faible écart entre α et α' constitue une bonne vérification des considérations théoriques.

Les figures 4 et 5 montrent l'aspect du jet pour

$$Q = 1{,}01\,\text{l/s} \qquad \text{et} \qquad Q = 3{,}11\,\text{l/s}.$$

(*) Séance du 20 janvier 1964.

THÉORIE DES OSCILLATIONS. — *Influence d'un couple de rappel non linéaire sur l'amortissement d'un oscillateur.* Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, transmise par M. Léopold Escande.

Les approximations d'ordre supérieur à 1 de la théorie des perturbations montrent que les termes non linéaires du couple de rappel interviennent dans l'amortissement d'un oscillateur. La loi de variation des amplitudes successives a été calculée dans le cas de résistances passives purement visqueuses et pour les différents types de couples de rappel qu'on rencontre pratiquement. Le relevé expérimental de la courbe d'amortissement permet de déterminer simultanément les résistances passives et les éléments non linéaires du couple de rappel.

1. Nous considérons, pour préciser, un système oscillant autour d'un axe, mais tous les résultats obtenus s'appliquent identiquement à tout autre type d'oscillateur.

On étudie généralement l'amortissement d'un oscillateur en supposant implicitement que le couple de rappel est rigoureusement proportionnel à l'élongation. En réalité cette linéarité stricte est exceptionnelle. Nous nous proposons de montrer que la loi d'amortissement est affectée par les termes non linéaires du couple de rappel.

2. Soient θ le degré de liberté et ω la pulsation propre d'un oscillateur qui, au temps $t = 0$, est abandonné sans vitesse avec l'élongation positive y et dont le mouvement est régi par l'équation différentielle

$$\theta'' + \omega^2\theta = \lambda\omega^2 f(\theta, \theta') = \lambda\omega^2[F(\theta) + G(\theta')], \tag{1}$$

où λ joue le rôle d'infiniment petit principal et où F et G sont les fonctions perturbatrices correspondant respectivement à la partie non linéaire du couple de rappel et au couple d'amortissement.

Si l'on se limite à la première approximation de la théorie des perturbations, la fonction $f = F + G$ intervient linéairement dans les expressions des perturbations de période et d'amplitude. Il en résulte que ces dernières sont les sommes des perturbations partielles provenant isolément, d'une part de $F(\theta)$ et, d'autre part, de $G(\theta')$.

Pour les approximations d'ordre supérieur à 1 [(1), (2)] la fonction f intervient par son carré et par des combinaisons beaucoup plus complexes. En considérant, par exemple, le seul carré

$$f^2 = F^2(\theta) + G^2(\theta') + 2F(\theta)G(\theta'),$$

on constate immédiatement que le troisième terme introduit simultanément les couples de rappel et d'amortissement. Donc, de façon générale, les perturbations de période et d'amplitude dépendent simultanément des deux fonctions perturbatrices $F(\theta)$ et $G(\theta')$. En particulier, dès qu'on pousse les calculs au-delà de la première approximation, les termes non linéaires du couple de rappel interviennent dans la loi d'amortissement.

3. Voici les résultats auxquels on parvient en utilisant la troisième approximation de la théorie des perturbations ([1]) et en se limitant, pour chaque cas, à un couple de frottement visqueux : $G(\theta') = -2a\theta'/\omega$ auquel correspond, lorsque $F(\theta) = 0$, le décrément logarithmique

$$\delta = \frac{2\pi\lambda a}{\sqrt{1-\lambda^2 a^2}}.$$

1° *Fonction perturbatrice* F *proportionnelle à une puissance entière de l'élongation* $F(\theta) = b_n\theta^n$. — On obtient pour la valeur y_N de l'amplitude à la fin de la N^{ième} période complète :

$$(2)\quad y_N = y\left(1 - N\delta + \frac{N^2\delta^2}{2!} - \frac{N^3\delta^3}{3!}\right) + \lambda N\delta b_n y^{2p}(2p-1)\left(\frac{N\delta}{2} - \frac{1}{2p+1}\right)$$
$$- \lambda^2 N\delta b_n^2 \frac{y^{4p-1}}{2p+1}\left[2p - 1 + \frac{8p^2+2p+1}{(2p+1)^2}\frac{C_{4p}^{2p}}{2^{4p}} + \sum_{q=1}^{p}\frac{H_{pq}C_{4p-2q}^{2p-q}}{(2p-q+1)\,2^{4p-2q}}\right] + O(\lambda^4)$$

lorsque $n = 2p$, $p \geqq 1$ et avec

$$H_{pq} = \frac{2p(2p-2)\ldots(2p-2q+2)}{(2p+1)(2p-1)\ldots(2p-2q+1)},$$

$$(3)\quad y_N = y\left(1 - N\delta + \frac{N^2\delta^2}{2!} - \frac{N^3\delta^3}{3!}\right) + \lambda N\delta b_n y^{2p-1}\left(N\delta - \frac{1}{p}\right)\left(p - 1 + \frac{C_{2p}^{p}}{2^{2p}}\right)$$
$$- \lambda^2 N\delta b_n^2 \frac{y^{4p-3}}{2p^2}\left[2p(p-1) + (2p-1)\frac{C_{4p}^{2p}}{2^{4p}} + \left(\frac{C_{2p}^{p}}{2^{2p}}\right)^2 + \frac{1}{2^{4p-1}}\sum_{q=1}^{p}(C_{2p}^{p-q})^2\right] + O(\lambda^4)$$

lorsque $n = 2p - 1$, $p \geqq 2$. Ces expressions sont valables pour $N\delta \ll 1$. Soient C_0 et C les courbes d'amortissement obtenues en portant en ordonnées y_N, en abscisses N, issues du même point initial ($y_N = y$, $N = 0$) et correspondant respectivement la première à $b_n = 0$, la seconde à $b_n \neq 0$. Il est aisé de montrer que *C se trouve au-dessous de* C_0 *si* $b_n > 0$, *et au-dessus si* $b_n < 0$. Ces résultats ont été vérifiés sur calculateur analogique par M. Marcel Joannis, maître-assistant à la Faculté des Sciences de Besançon.

2° En particulier pour $n = 2$ et en posant $\beta = \lambda b_2/3$ la formule (2) donne

$$y_N = y\left(1 - N\delta + \frac{N^2\delta^2}{2!} - \frac{N^3\delta^3}{3!}\right) - N\delta\beta y^2\left(1 - \frac{3}{2}N\delta\right) - \frac{39}{8}N\delta\beta^2 y^3 + O(\lambda^4).$$

De même, pour $n = 3$ et en posant $\gamma = \lambda b_3/16$, (3) donne

$$y_N = y\left(1 - N\delta + \frac{N^2\delta^2}{2!} - \frac{N^3\delta^3}{3!}\right) - 11N\delta\gamma y^3(1 - 2N\delta) - 163N\delta\gamma^2 y^5 + O(\lambda^4).$$

Dans ce dernier cas, pour $\gamma > 0$, la courbe C se trouve au-dessous de C_0 et sa courbure est plus faible. Le décrément réel local δ_N est supérieur à δ pour les fortes amplitudes et inférieur pour les petites; il est *fonction décroissante de l'amplitude* y_N. Ceci explique parfaitement les résultats expérimentaux inattendus obtenus pour un oscillateur non isochrone à suspension bifilaire ([3]).

3° $F(\theta) = b\theta_2 + c\theta^3$. — On obtient alors

$$y_N = y\left(1 - N\delta + \frac{N^2\delta^2}{2!} - \frac{N^3\delta^3}{3!}\right) - N\delta\beta y^2\left(1 - \frac{3}{2}N\delta\right) - 37N\delta\beta\gamma y^4$$
$$- N\delta y^3\left[\frac{39}{8}\beta^2 + 11\gamma(1 - 2N\delta)\right] - 163N\delta\gamma^2 y^5 + O(\lambda^4),$$

en posant $\beta = \lambda b/3$, $\gamma = \lambda c/16$.

4. 4° *Couple de rappel fonction analytique impaire de l'élongation.* — Soient $F(\theta) = c\theta^3 + d\theta^5 + e\theta^7$, les trois premiers termes du développement en série de la fonction perturbatrice correspondante. En posant

$$\gamma = \frac{\lambda c}{16}, \qquad \delta' = \frac{\lambda d}{96}, \qquad \eta = \frac{\lambda e}{256},$$

la loi de variation des amplitudes successives s'écrit :

$$y_N = y\left(1 - N\delta + \frac{N^2\delta^2}{2!} - \frac{N^3\delta^3}{3!}\right) + 11N\delta(2N\delta - 1)\gamma y^3 + N\delta[-163\gamma^2 + 74\delta'(3N\delta - 1)]y^5$$
$$+ N\delta\left[-2\,123\gamma\delta' + \frac{419}{2}\eta(4N\delta - 1)\right]y^7 - N\delta[6\,837\delta'^2 + 5\,917\gamma\eta]y^9$$
$$- 37\,899N\delta\delta'\eta y^{11} - \frac{104\,739}{2}N\delta\eta^2 y^{13} + O(\lambda^4).$$

5. Le relevé de la courbe d'amortissement permet de *déterminer expérimentalement le coefficient d'amortissement visqueux a ainsi que les coefficients des termes non linéaires du couple de rappel.*

Ainsi, dans le cas pratiquement très important où $F(\theta) = c\theta^3$, le décrément logarithmique δ et le coefficient λc sont donnés respectivement par

$$\delta = \frac{Z_n}{n} + \frac{Z_n Z_N (Z_n - Z_N)}{2\Delta}\left\{1 + \frac{1}{6\Delta}[7(nZ_N^2 - NZ_n^2) + 24(n - N)Z_n Z_N]\right\} + O(\lambda^4),$$
$$\lambda c = \frac{8}{11y^2}\left\{\frac{nZ_N^2 - NZ_n^2}{\Delta} + \frac{1}{\Delta^2}\left[\frac{721}{726}(nZ_N^2 - NZ_n^2)^2 - \frac{2}{3}nNZ_n Z_N(Z_n - Z_N)^2\right]\right\} + O(\lambda^4).$$

Dans ces expressions, la quantité $Z_i = 1 - (y_i/y)$ doit être mesurée pour deux points distincts de la courbe d'amortissement d'abscisses respectives n et N, tandis que $\Delta = nZ_N - NZ_n$.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) R. Chaléat, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1908.

(2) R. Chaléat, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3575.

(3) P. Mesnage, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 262.

(*Laboratoire de Mécanique appliquée,*
Faculté des Sciences de Besançon.)

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur les forces aérodynamiques exercées par un fluide parfait incompressible, en mouvement irrotationnel, sur une grille.* Note (*) de M. **Pierre Capodanno**, présentée par M. Henri Villat.

Dans la présente Note, nous montrons qu'on peut déterminer complètement les efforts exercés par le fluide en translation à l'infini sur chaque élément de la grille et nous en déduisons l'existence d'une parabole métacentrique pour chacun de ses éléments.

1. La détermination du potentiel des vitesses [1] et le calcul de la résultante générale des efforts aérodynamiques [2] exercés par un fluide sur une grille ont fait l'objet de travaux déjà assez anciens. Dans ce qui suit, nous adopterons la méthode utilisée par MM. Malavard, Siestrunck, Germain en précisant la transformation conforme qui permet de transformer la grille en un cercle.

La grille, constituée par les profils ..., C_{-n}, ..., C_0, ..., C_n, ..., C_{j+1} étant déduit de C_j par la translation d'affixe ih, provient du cercle (C), $|Z| = a$, par

$$z = \frac{h}{2\pi}\log M(Z) = \frac{h}{2\pi}\left[\log(Z - Z_0) + \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\lambda^n}{Z^n}\right],$$

où Z_0, zéro de M (Z), et les λ_n ne dépendent que de la forme de la grille.

La grille est investie par le flot de vitesse complexe $l - im$ (l, m constants) et l'on désigne par Γ la circulation le long d'un C_j, le potentiel complexe s'écrit alors

$$F(Z) = \frac{h}{2\pi}\left[(l - im)\log(Z - Z_0) + (l + im)\log\frac{Z - \dfrac{a^2}{\overline{Z}_0}}{Z}\right] - \frac{i\Gamma}{2\pi}\log Z$$

et l'affixe de la résultante des efforts est

$$\frac{\rho\Gamma^2}{2h} - i\rho\Gamma(\iota + im).$$

2. La position de la force aérodynamique qui s'exerce sur un élément de la grille exige le calcul du moment résultant en un point. Ce calcul peut se faire en remarquant que M (Z) n'admet qu'un zéro simple Z_0 à l'extérieur du cercle (C) où M (Z)/(Z — Z_0) est régulière.

La détermination du moment donne une expression de la forme

$$\alpha\Gamma^2 + (\beta l + \gamma m)\Gamma + Al^2 + 2Blm + Cm^2,$$

où les coefficients réels, α, β, γ, A, B, C ne dépendent que de la forme de la grille.

Si chaque profil C_j présente une pointe, l'hypothèse de Joukowski permet d'exprimer Γ sous la forme

$$\Gamma = \frac{2ah}{r^2}[ly_0 - m(a - x_0)],$$

où $Z_0 = x_0 + iy_0$ et $r = |a - Z_0|$, et les expressions de la résultante et du moment deviennent quadratiques et homogènes en l et m.

Quand on fait varier la direction de la vitesse à l'infini, le support de la résultante enveloppe une parabole, car pour

$$ly_0 - m(a - x_0) = 0$$

la circulation Γ est nulle et les efforts aérodynamiques se réduisent à un couple en général différent de zéro.

Dans le cas où

$$A(a - x_0)^2 + 2By_0(a - x_0) + Cy_0^2 = 0$$

la parabole métacentrique se réduit à un point et les éléments de la grille présentent des centres de portance. On est dans ce dernier cas si les éléments de la grille se réduisent à des segments de droites (avec une orientation qui peut être quelconque) ou encore si Z_0 et les coefficients λ_n sont réels.

3. Nous signalons enfin que la détermination des efforts peut se faire dans le cas où l et m sont des fonctions dérivables du temps. Les termes qui apparaissent alors dans le calcul sont linéaires par rapport à dl/dt et dm/dt. Si chaque profil présente une pointe, la condition de Joukowski ne sera remplie que pour une vitesse à l'infini satisfaisant à une relation de la forme

$$ly_0 - m(a - x_0) = \text{Cte},$$

qui exprime que la vitesse à l'infini doit conserver une projection constante sur une perpendiculaire à l'axe de portance nulle.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) *Voir* L. Malavard, R. Siestrunck et P. Germain, *La Recherche aéronautique*, juillet 1948, p. 33.

(2) *Voir* par exemple M. Roy, *Mécanique des milieux continus et déformables*, II, A 21.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la théorie formelle des houles longues rotationnelles.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Germain**, présentée par M. Henri Villat.

Reprenant les notations de [1], nous nous proposons d'apporter une contribution à l'étude des houles longues rotationnelles. Les équations définissant le champ des vitesses de ces houles s'écrivent

$$(\mathrm{I})\qquad \left\{\begin{array}{l} u\dfrac{\partial v}{\partial\psi}-v\dfrac{\partial u}{\partial\psi}+\varepsilon\dfrac{\partial u}{\partial\theta}=0,\\ u\dfrac{\partial u}{\partial\psi}+v\dfrac{\partial v}{\partial\psi}-\varepsilon\dfrac{\partial v}{\partial\theta}=f(\psi),\\ \varepsilon\left(u^*\dfrac{du^*}{d\theta}+v^*\dfrac{dv^*}{d\theta}\right)+g\dfrac{v^*}{u^*}=0,\\ v^{**}=0,\qquad v^*(0)=0,\end{array}\right.$$

où $f(\psi)$, fonction arbitraire donnée *a priori*, est la mesure du tourbillon.

Pour obtenir des écoulements rotationnels voisins des écoulements étudiés en [1], nous ferons les hypothèses suivantes :

1° $f(\psi)$ est une fonction analytique du paramètre ε;

2° $f(\psi)$ est du second ordre au moins par rapport à ce paramètre

$$f(\psi)=\sum_{n=2}^{\infty}f_n(\psi)\,\varepsilon^n.$$

Nous pouvons alors, par identification en ε, écrire les systèmes vérifiés par les approximations successives. (I) admet comme solution des écoulements horizontaux. Ce type de solution étant écarté, nous avons alors nécessairement :

$$u_0=-3\sqrt{g\psi_1};\qquad u_1=v_0=v_1=v_2=0,$$

puis

$$u_2=\frac{1}{u_0}\int_{\psi_1}^{\psi}f_2(\psi)\,d\psi+u_2^{**}(\theta);\qquad \left(\frac{du_2^{**}(\theta)}{d\theta}\right)_{\theta=0}=0$$

où $u_2^{**}(\theta)$ n'est fonction que de θ et

$$v_3=-\frac{1}{u_0}\frac{du_2}{d\theta}(\psi-\psi_1).$$

$u_2^{**}(\theta)$, déterminé par les approximations d'ordre supérieur, est solution de

$$3u_2^{**}(\theta)\frac{du_2^{**}(\theta)}{d\theta}-\frac{\psi_1^2}{3u_0}\frac{d^3u_2^{**}(\theta)}{d\theta^3}+\frac{3g}{u_0^4}\frac{du_2^{**}(\theta)}{d\theta}\int_{\psi_1}^{0}\left(\int_{\psi_1}^{\psi}f_2\,d\psi\right)d\psi=0;$$

$$\left(\frac{du_2^{**}}{d\theta}\right)_{\theta=0}=0.$$

Nous limitant aux solutions bornées du problème, pour $-\infty \leqq \theta \leqq +\infty$, nous obtenons

$$u_2^{**}(\theta) = -\left[1 - \frac{3k^2}{1+k^2}\,\mathrm{Sn}^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{gu_0}{\psi_1^2(1+k^2)}}\,\theta,\, k^2\right)\right] - \frac{g}{u_0^4}\int_{\psi_1}^{0}\left(\int_{\psi_1}^{\psi} f_2\, d\psi\right) d\psi,$$

k^2 étant une constante d'intégration telle que $0 < k^2 \leqq 1$. Pour $0 < k^2 < 1$, la solution obtenue est périodique. Si $k^2 = 1$ nous obtenons la deuxième approximation de l'onde solitaire rotationnelle.

Nous avons construit les approximations d'ordre $n > 2$ en imposant à $u_n(\psi, \theta)$ et $v_n(\psi, \theta)$ d'être bornés pour $-\infty \leqq \theta \leqq +\infty$. Alors

$$u_n(\psi, \theta) = u_{1,n}(\psi, \theta) + u_n^{**}(\theta),$$

$u_n^{**}(\theta)$, qui est la restriction au fond horizontal à l'ordre n, du champ des vitesses, est solution de

$$\frac{3\,du_n^{**}}{d\theta}\left[u_2^{**} + \frac{g}{u_0^4}\int_{\psi_1}^{0}\left(\int_{\psi_1}^{\psi} f_2\, d\psi\right) d\psi\right]$$
$$+\frac{3\,du_2^{**}}{d\theta}\left[u_n^{**} + \frac{g}{u_0^4}\int_{\psi_1}^{0}\left(\int_{\psi_1}^{\psi} f_n\,\psi\, d\psi\right) d\psi\right] - \frac{\psi_1^2}{3u_0}\,\frac{d^3u_n^{**}}{d\theta^3} = \mathfrak{U}_n(\theta);$$
$$\left(\frac{du_n^{**}}{d\theta}\right)_{\theta=0} = 0,$$

$v_n(\psi_1\theta)$; $u_{1,n}(\psi_1\theta)$, $\mathfrak{U}_n(\theta)$ sont déterminés sans ambiguïté en fonction des approximations d'ordre inférieur à n.

Une partie des constantes d'intégration qui s'introduisent peut être éliminée en incorporant les termes correspondant à la deuxième approximation. La solution est ainsi ramenée à une forme canonique, possédant les propriétés suivantes :

1° La solution est périodique en θ de période

$$\Theta = 4\,\mathrm{K}(k)\sqrt{\frac{\psi_1^2(1+k^2)}{gu_0}},$$

où $\mathrm{K}(k)$ est l'intégrale elliptique complète de première espèce. Si $k^2 = 1$ cette période devient infinie et l'on retrouve l'onde solitaire rotationnelle.

2° $$u_n(\psi_1\theta) = u_n(\psi_1 - \theta); \qquad v_n(\psi, \theta) = -v_n(\psi_1 - \theta).$$

Si une ligne de courant autre que $\psi = \psi_1$ admet un point à tangente horizontale, la verticale de ce point est axe de symétrie pour le champ des vitesses.

3° $u_{2n}(\psi_1\theta)$ et $u_{2n+1}(\psi_1\theta)$ sont des polynomes en $u_2^{**}(\theta)$ de degrés respectifs n et $n-1$: $v_{2n+1}(\psi_1\theta)$ et $v_{2n+2}(\psi_1\theta)$ sont produits de polynomes en $u_2^{**}(\theta)$ de degrés respectifs $n-1$ et $n-2$ par $du_2^{**}/d\theta$.

4° Nous avons calculé

$$u = u_0 + \varepsilon^2\left[\frac{1}{u_0}\int_{\psi_1}^{\psi} f_2\, d\psi + u_2^{**}\right] + \frac{\varepsilon^3}{u_0}\int_{\psi_1}^{\psi} f_3(\psi)\, d\psi + \mathrm{O}(\varepsilon^4),$$
$$v = -\frac{\varepsilon^3}{u_0}\,\frac{du_2^{**}}{d\theta}(\psi - \psi_1) + \mathrm{O}(\varepsilon^5)$$

et l'équation cartésienne de la surface libre

$$y_L = \varepsilon^2 \frac{\psi_1}{u_0^3} u_2^{**} + O(\varepsilon^4);$$

nous remarquons qu'au troisième ordre l'équation de la surface libre est indépendante du rotationnel si ce dernier est du second ordre. Cette conclusion est analogue à celle énoncée en [2] pour les houles courtes.

La convergence des séries utilisées n'a pas été démontrée; les résultats obtenus ici sont donc purement formels. Ils semblent nouveaux pour le cas $0 < k^2 < 1$. L'étude de l'onde solitaire rotationnelle a déjà été faite à l'aide de méthodes d'analyse fonctionnelle en [3].

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) J. P. GERMAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4588.
(2) A. DAUBERT, *Publ. Scient. et Tech. Min. Air*, n° 375, 1960, p. 30.
(3) A. M. TER-KRIKOROV, *Zh. Vychisl. Mat. i Mat.*, Fiz. 1, 1961, p. 1077-1088.

AÉROTHERMIQUE. — *Distribution des vitesses et des températures dans la couche limite de plaques rugueuses.* Note (*) de MM. **Dieter Bettermann, Edmond A. Brun** et **Pierre Gougat**, présentée par M. Henri Moureu.

1. Dans des publications antérieures [(1), (2)] ont été décrites les conditions d'études des couches limites résultant d'écoulements, sans gradient de pression, le long de plaques rugueuses. Les données utilisées ici, et dont quelques-unes ont déjà été publiées (3), se rapportent à six plaques de 1,5 m de longueur et de 0,5 m de largeur. La vitesse de l'écoulement libre était de 30 m/s. La rugosité, pour les plaques 1 et 2, était obtenue par photogravure et constituée par de petits cylindres distribués uniformément sur la surface. Les plaques 3, 4, 5 et 6 étaient rendues rugueuses par des rainures, perpendiculaires à la direction de l'écoulement, dont la profondeur k et l'écartement d (*fig.* 1) sont donnés par le tableau I :

Tableau I.

Plaque n°.....	3.	4.	5.	6.
k....................	3	1,7	3	1,9
d....................	9,5	10,8	5	6,1

L'exploration de la couche limite conduit à la courbe expérimentale $u = f(y)$, pour diverses valeurs de l'abscisse x. Par intégration, il est facile d'obtenir, pour chaque valeur de x, l'épaisseur de quantité de mouvement

(1) $$\delta_2 = \int_0^\infty \frac{u}{u_\infty}\left(1 - \frac{u}{u_\infty}\right) dy.$$

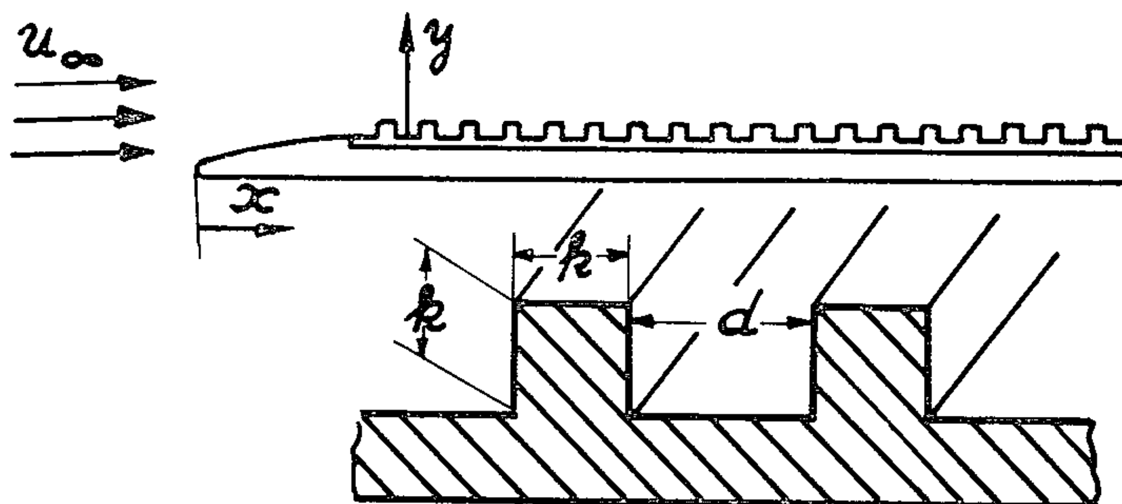


Fig. 1.

2. Nous avons constaté que, *pour chaque plaque*, la courbe

(2) $$\frac{u}{u_\infty} = f\left(\frac{y}{\delta_2}\right)$$

est indépendante de l'abscisse x. Comme le montre la figure 2, elle peut se mettre sous la forme

$$(3) \qquad \frac{u}{u_\infty} = a\left(\frac{y}{\delta_2}\right)^m.$$

Les valeurs de a et de m dépendent de la rugosité de la plaque, ainsi que l'indique le tableau II.

TABLEAU II.

Plaque n°	1.	2.	3.	4.	5.	6.
a	0,555	0,563	0,457	0,465	0,580	0,520
m	0,306	0,306	0,418	0,420	0,264	0,350
H	1,55	1,61	1,81	1,82	1,55	1,68

La valeur du paramètre de forme $H = \delta_1/\delta_2$ étant pratiquement indépendante de l'abscisse x, on peut également obtenir une loi caractéristique de la rugosité en remplaçant, dans la relation (3), l'épaisseur de quantité de mouvement δ_2 par l'épaisseur de déplacement δ_1.

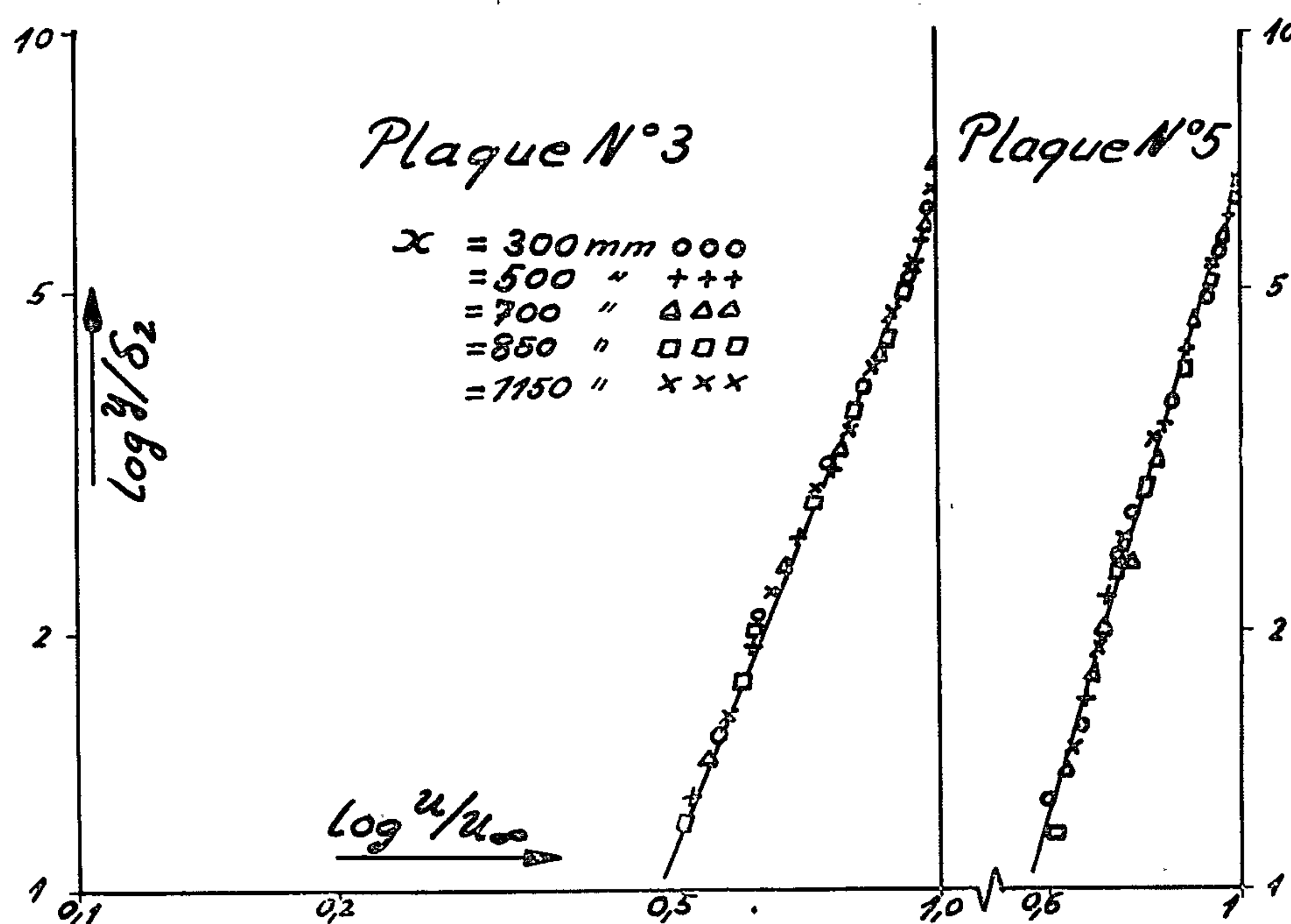


Fig. 2.

3. Il est possible de relier empiriquement, à la valeur de x, la valeur de δ_2, puis d'exprimer la valeur réduite δ_2/x en fonction du nombre de Reynolds $\mathcal{R} = u_\infty x/\nu$.

Pour des valeurs du nombre de Reynolds supérieures à 10^6, ces expressions sont simples. Dans ces conditions, les profils des vitesses peuvent s'écrire sous la forme

$$(4) \qquad \frac{u}{u_\infty} = A\left(\frac{y}{x}\right)^p \mathcal{R}^q,$$

avec les valeurs de A, p et q données par le tableau III :

TABLEAU III.

Plaque n°	3.	5.	6.
A	1,74	0,69	0,925
p	0,420	0,264	0,350
q	0,0583	0,0895	0,0784

4. Puisque, *pour la plaque lisse*, les profils des vitesses sont assez bien représentés par la loi, faisant intervenir la vitesse de frottement $u_f = \sqrt{\tau_p/\rho}$,

(5) $$\frac{u}{u_f} = a \log \frac{y u_f}{\nu} + b,$$

nous avons cherché, *dans le cas des plaques rugueuses*, à traduire la distribution des vitesses par une telle loi semi-logarithmique. Les résultats sont moins bons que ceux obtenus à partir de la loi (2). En particulier, pour les faibles valeurs de y, les écarts peuvent devenir assez importants quand on passe d'une abscisse à l'autre pour une plaque donnée.

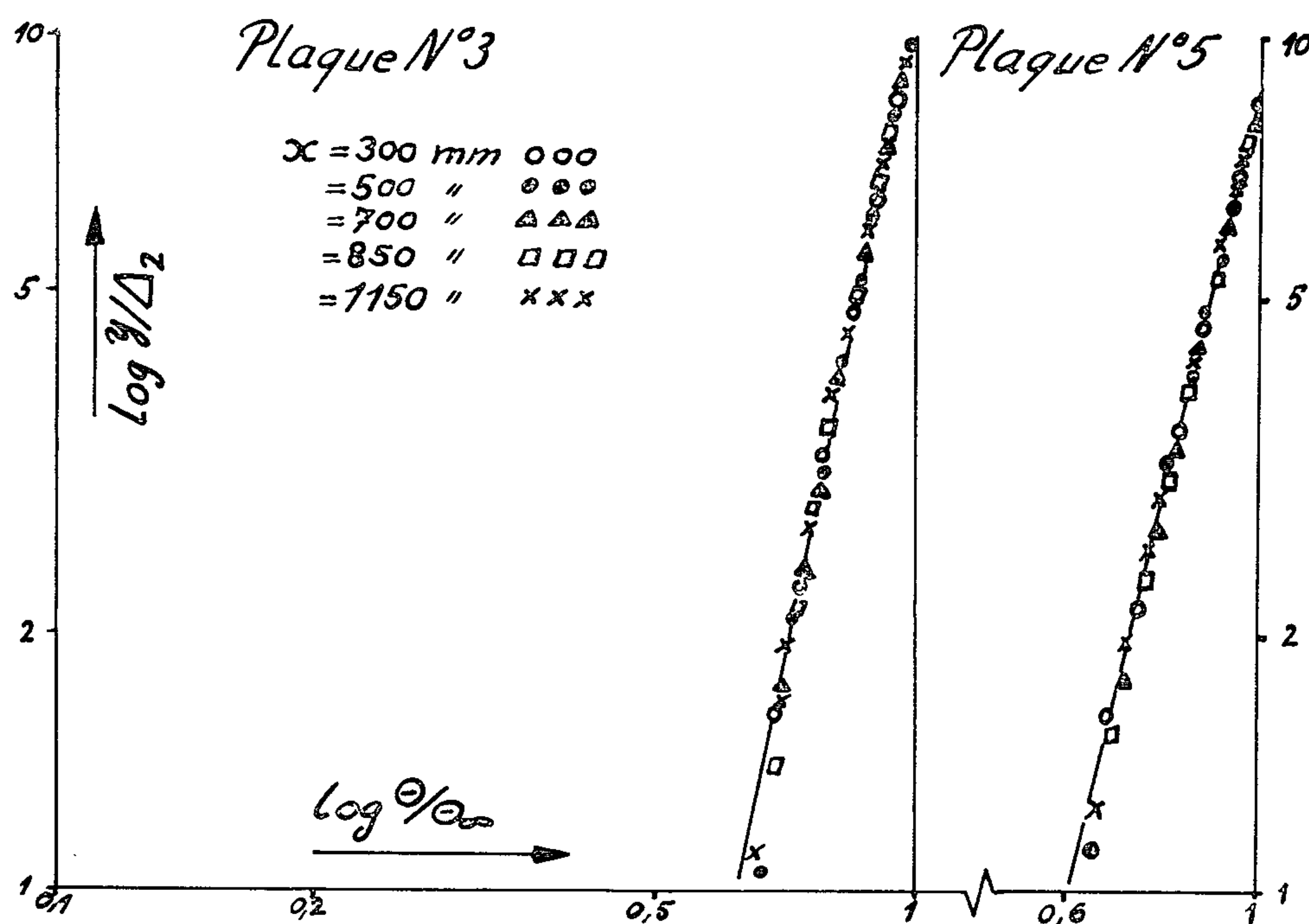


Fig. 3.

5. A l'aide d'un dispositif de chauffage par tranches [1], il est possible de porter la plaque métallique à une température uniforme T_p, par exemple 40°C. L'exploration thermique de la couche limite permet alors d'obtenir la loi de distribution des températures, $\theta = T_p - T = f(y)$, pour différentes abscisses x et d'en déduire, pour ces abscisses, l'épaisseur d'enthalpie

(6) $$\Delta_2 = \int_0^\infty \frac{u}{u_\infty}\left(1 - \frac{\theta}{\theta_\infty}\right) dy.$$

Ici encore, nous avons constaté que, *pour chaque plaque*, la profil des températures peut se mettre approximativement sous la forme

$$\frac{\theta}{\theta_\infty} = b\left(\frac{y}{\Delta_2}\right)^n, \tag{7}$$

où b et n sont des nombres qui dépendent de la plaque mais nullement de l'abscisse x (*fig.* 3). Les calculs ont été faits pour les plaques 3, 5 et 6 et conduisent au tableau IV.

TABLEAU IV.

Plaque n°	3.	5.	6.
b	0,66	0,625	0,655
n	0,177	0,204	0,181
G	1,81	1,55	1,64

Le paramètre de forme de la couche limite thermique $G = \Delta_1/\Delta_2$, où Δ_1 est l'épaisseur de déplacement thermique, étant ici encore indépendant de l'abscisse, on peut utiliser une expression analogue à (7), en remplaçant y/Δ_2 par y/Δ_1.

Après recherche des expressions empiriques donnant, pour chaque plaque, la relation entre Δ_2 et x, on peut transformer l'expression (7) et l'écrire

$$\frac{\theta}{\theta_\infty} = B\left(\frac{y}{x}\right)^r \mathcal{R}^s, \tag{8}$$

TABLEAU V.

Plaque n°	3.	5.	6.
B	0,96	0,787	0,717
r	0,177	0,204	0,181
s	0,044	0,066	0,067

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) G. BRUNELLO, *Contribution à l'étude de la convection forcée* (*Publ. scient. et Techn. Min. Air*, n° 332, 1957).

(2) E. A. BRUN et H. PLUM, *Étude expérimentale d'une couche limite le long d'une plaque rugueuse* (*J. Rech. C. N. R. S.*, n° 53, décembre 1960).

(3) J. DŒNECKE, *Contribution à l'étude de la convection forcée turbulente le long de plaques rugueuses* (*Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, juin 1963).

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S.,*
Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur l'intensité et la polarisation des raies interdites de la Couronne solaire.* Note (*) de M. **Pierre Charvin**, présentée par M. André Lallemand.

On donne l'expression générale des intensités $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ des raies interdites provenant d'un élément de volume de la couronne, en l'absence de champ magnétique. Les calculs sont ensuite développés dans le cas d'une configuration fondamentale à deux niveaux, ce qui permet de retrouver, sous une forme plus étendue, les résultats établis pour les radiations de résonance optique.

On sait que la radiation émise par des atomes excités par un rayonnement directif est fréquemment anisotrope et polarisée. D'après le principe de stabilité spectroscopique, justifié en théorie de Dirac par D. R. Hamilton ([1]), tout se passe comme si l'axe de quantification de chacun des atomes absorbant un photon est parallèle à la direction de propagation de ce photon. La lumière solaire étant pratiquement naturelle, on se trouve, d'autre part, dans un des cas particuliers où il n'y a pas interférence des probabilités entre les divers processus radiatifs $m_i \to n_{i+1} \to m_i$ et $m_i \to n_{i-1} \to m_i$ (niveau inférieur m, niveau excité n, nombre quantique magnétique en indice). Les propriétés de la radiation émise au cours de la transition $m \to n$ ne dépendent alors que de la population des différents sous-niveaux magnétiques n_k et de la nature, ici dipolaire magnétique, de la transition [([2]), ([3])]. Nous nous limitons évidemment au cas, à la fois le plus simple et le plus intéressant en pratique, des éléments à composition isotopique pair-pair dominante, tels que Fe, Ni, A, Ca, S, en supposant que les éléments observés dans la Couronne ont une composition analogue.

Désignons par $g^a(m_i, n_k)$, $g^s(n_k, m_i)$ et $g^i(n_k, m_i)$ les probabilités de transition entre les sous-niveaux Zeeman m_i et n_k pour l'absorption, l'émission spontanée et l'émission induite. La résolution de l'équation de l'équilibre statistique à l'équilibre thermodynamique fournit les relations

$$g^i(n_k, m_i) = g^a(m_i, n_k) \qquad \text{et} \qquad g^s(n_k, m_i) = \frac{8\pi h \nu_{n,m}^3}{c^3} g^a(m_i, n_k).$$

D'autre part, l'identification aux probabilités de transition calculées par la Mécanique quantique ([4]) fournit les relations suivantes :

$$g^s(n_i, m_{i-1}) + g^s(n_i, m_i) + g^s(n_i, m_{i+1}) = G^s_{n,m} = 3A_{n,m},$$
$$g^a(m_i, n_{i-1}) + g^a(m_i, n_i) + g^a(m_i, n_{i+1}) = G^a_{m,n} = 3B_{m,n},$$

où $A_{n,m}$ et $B_{m,n}$ désignent les probabilités d'Einstein pour l'émission spontanée $n \to m$ et pour l'absorption $m \to n$. On a, de plus, par sommation sur tous les sous-niveaux magnétiques :

$$\sum_i [g^s(n_i, m_{i-1}) + g^s(n_i, m_{i+1})] = 2\sum_i g^s(n_i, m_i) = 2(2j_n + 1)A_{n,m}$$

et

$$\sum_i g^u(m_i, n_i)\, g^s(n_i, m_i) = 9\,\frac{c^3}{8\pi h\nu^3_{n,m}}\,(2j_n+1)\,A^2_{n,m}\,\Lambda(j_n, j_m),$$

$\Lambda(j_n, j_m)$ est lié à la fonction E_2/E_1 de Hamilton ([2]) par la relation $E_2/E_1 = [(9\Lambda - 1)/3(1-\Lambda)]$. $\Lambda(j_n, j_m)$ vaut $1/9$ lorsque $j_n = 0$ ou $1/2$; $1/3$ pour les transitions $j_n = 1 \to j_m = 0$; $2/9$ pour les transitions $j_n = 3/2 \to j_m = 1/2$ (cas de λ 5 303 de Fe XIV); etc.

Négligeons l'effet différentiel des raies d'absorption photosphériques, ne considérant que leur effet moyen et nous plaçant donc en première approximation dans le cas de l'excitation constante sur toute la largeur de la raie coronale. Désignons enfin par $u^A_{n,m}$ et $u^B_{n,m}$ les densités de rayonnement photosphérique excitateur correspondant aux intensités $A(r)$ et $B(r)$ de Schuster et Minnaert ([5]) à la fréquence $\nu_{n,m}$ et à la distance r du Soleil. On peut décomposer ce rayonnement en une onde plane de densité $2(u^A - u^B)_{n,m}$ se propageant le long du rayon vecteur passant par le centre du Soleil, et en un rayonnement isotrope de densité $3u^B_{n,m}$.

Le bilan détaillé relatif à un sous-niveau n_i, de population n_i par unité de volume, peut se mettre sous la forme suivante :

$$P_i + [g^a(m_{i-1}, n_i)\, m_{i-1} + g^a(m_{i+1}, n_i)\, m_{i+1}]\,(u^A - u^B)_{n,m} = D_i n_i,$$

où P_i représente le nombre d'arrivées par seconde sur le niveau n_i, moins les absorptions radiatives anisotropes $m \to n$, et D_i le taux de dépeuplement. Soit enfin θ l'angle entre la direction d'observation et le rayon vecteur joignant le centre du Soleil à l'élément de volume considéré. La vibration privilégiée correspondant à la moitié des transitions spontanées $\Delta i = \pm 1$ est ici contenue dans le plan de diffusion défini par les deux directions précédentes. Désignons par $I_{\parallel}$ son intensité, intégrée sur la largeur de la raie, et relative à l'unité de volume, et par $I_{\perp}$ l'intensité mesurée perpendiculairement au plan de diffusion. On a

$$I_{\parallel} = \frac{3}{8\pi} h\nu_{n,m}\left[\frac{1}{2}\sum_i [g^s(n_i, m_{i-1}) + g^s(n_i, m_{i+1})]\,\frac{n_i}{3}\right] \quad (\text{erg.s}^{-1}/\text{srad}),$$

$$I_{\perp} = \frac{3}{8\pi} h\nu_{n,m}\left[\frac{\cos^2\theta}{2}\sum_i [g^s(n_i, m_{i-1}) + g^s(n_i, m_{i+1})]\,\frac{n_i}{3} + \sin^2\theta \sum_i g^s(n_i, m_i)\,\frac{n_i}{3}\right];$$

d'où

$$I_{\parallel} - I_{\perp} = \frac{h\nu_{n,m}}{16\pi}\sin^2\theta \sum_i [G^s_{n,m} - 3g^s(n_i, m_i)]\, n_i$$

et

$$I_{\parallel} + I_{\perp} = \frac{h\nu_{n,m}}{16\pi}\left[\sum_i [G^s_{n,m} + g^s(n_i, m_i)]\, n_i + \cos^2\theta \sum_i [G^s_{n,m} - 3g^s(n_i, m_i)]\, n_i\right].$$

La lumière émise est donc anisotrope et polarisée lorsque

$$\sum_i [G^s_{n,m} - 3g^s(n_i, m_i)]\, n_i \neq 0.$$

—

Cas général. — On peut simplifier le calcul des deux expressions précédentes en remarquant, qu'au moins en première approximation, D_i est le même pour tous les sous-niveaux de n. Ceci est évident lorsque les termes collisionnels prédominent, donc près du Soleil. A plus grande distance, le dépeuplement de n_i est essentiellement dû aux émissions spontanées dont la probabilité $(1/3)\sum_m G^s_{n,m}$ est indépendante de i, et éventuellement aux absorptions vers les niveaux supérieurs p, q, etc. Mais la probabilité d'une telle absorption, égale à $[G^a_{n,p} - g^a(n_i, p_i)]\,(u^A - u^B)_{n,p} + G^a_{n,p}u^B_{n,p}$ est faible comparée à celle des émissions spontanées. Majorons d'ailleurs la dernière expression par $G^a_{n,p}u^A_{n,p}$. Le rapport des deux probabilités est donc inférieur à $3\sum_p G^a_{n,p}u^A_{n,p} \Big/ \sum_m G^s_{n,m}$. Dans le cas très défavorable, du niveau $^3P_1$ de Fe XIII, ce rapport vaut 1/40 quand on prend pour facteur de dilution $W = 0{,}15$. Dans les mêmes conditions, ce rapport vaut 1/150 pour le niveau $^3P_1$ de Ni XV, et est tout à fait négligeable pour les niveaux $^3P_2$ de Fe XIII et Ni XV.

Cependant, comme les P_i et les $m_{i=1}$ dépendent généralement de i, on doit expliciter ces quantités pour pouvoir calculer $(I_\parallel + I_\perp)$ et $(I_\parallel - I_\perp)$. C'est-à-dire qu'il faut effectivement résoudre toutes les équations relatives aux sous-niveaux Zeeman des niveaux peuplés sélectivement et jouant eux-mêmes un rôle dans le peuplement des n_i. Ainsi pour Fe XIII ou Ni XV, où l'on doit pour être complet considérer les cinq niveaux successifs $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, $^1D_2$ et $^1S_0$, il faut résoudre un système de dix équations, même si l'on ne s'intéresse qu'à la transition $^3P_1 - {}^3P_0$. Il y a, par contre, de grandes simplifications lorsque $j_n = 0$ ou $1/2$, ce qui conduit à $(I_\parallel - I_\perp) = 0$ et $(I_\parallel + I_\perp) = (1/4\pi)N_n A_{n,m} h\nu_{n,m}$ (cas notamment de λ 6374 de Fe X); ou bien lorsque $j_m = 0$ ou $1/2$ et qu'en même temps les P_i ne dépendent pas du sous-niveau n_i.

Cas de λ 5303 *de* Fe XIV. — Ce dernier cas, analogue à celui des radiations de résonance optique dans les conditions expérimentales classiques, est celui de la raie λ 5303 de Fe XIV. P_i ne comprend en effet que des peuplements isotropes à partir de $^2P_{1/2}$; et les niveaux supérieurs, n'étant pratiquement excités que par collisions, fournissent la même contribution à chacun des sous-niveaux de $^2P_{3/2}$.

Posons donc

$$P_i = \frac{P}{2j_n + 1}, \qquad D_i = \frac{D}{2j_n + 1}, \qquad m_i = \frac{N_m}{2j_m + 1}.$$

L'intensité totale et la proportion de lumière polarisée p s'écrivent alors, compte tenu des relations entre probabilités Zeeman et probabilités d'Einstein :

$$I_\parallel + I_\perp = \frac{h\nu_{n,m}}{16\pi}\,\frac{2j_n + 1}{D}\,A_{n,m}\{4P + 3N_m B_{m,n}(u^A - u^B)_{n,m}[3(1 - A) - \cos^2\theta\,(9A - 1)]\};$$

et

$$p = \left[\frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta + \frac{E_1}{E_2}} \right] \frac{1}{1 + \frac{4P}{3 N_m B_{m,n} (u^A - u^B)_{n,m} [3(1 - A) + \cos^2 \theta (9A - 1)]}}$$

qui complètent et généralisent les résultats de Hamilton [(1), (2)] et la formule de Stern et Volmer (6) pour les radiations de résonance.

Comme le rapport $P/N_m B_{m,n} (u^A - u^B)_{n,m}$, bien supérieur à l'unité dans la très basse Couronne, diminue et tend vers zéro lorsqu'on s'éloigne du Soleil, la polarisation p, de l'ordre de 0,02 près du bord, tend vers la valeur limite $E_2/E_1 = 3/7$ loin du Soleil lorsque $\theta = 90°$. On remarque que cette valeur ne s'accorde pas avec celles obtenues par Mogilevskii, Nicolskii et Nicolskaya (7) au-dessus de 0,4 $R_\odot$ et que, contrairement aux résultats de ces auteurs, nous prévoyons d'autre part une polarisation nulle pour λ 6 374 de Fe X.

On notera enfin que les polarisations ici calculées sont des valeurs maximales. Nous avons, en effet, négligé le champ magnétique alors que, compte tenu des grandes durées de vie des états excités donnant naissance aux raies interdites, nous devons nous attendre à ce qu'un champ magnétique, même très faible, provoque une dépolarisation fort sensible s'il est convenablement orienté. Cet effet peut conduire à une nouvelle méthode d'évaluation des champs magnétiques dans la Couronne.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) D. R. Hamilton, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 122.
(2) D. R. Hamilton, *Ap. J.*, 106, 1947, p. 457.
(3) D. R. Hamilton, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 782.
(4) E. U. Condon et G. H. Shortley, *The theory of atomic spectra*, University Press, Cambridge, 1963, p. 97.
(5) H. C. Van de Hulst, *B. A. N.*, 11, 1950, p. 135.
(6) A. C. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance radiation and excited atoms*, University Press, Cambridge, 1934, p. 191.
(7) E. I. Mogilevskii, G. M. Nicolskii et K. I. Nicolskaya, *Astron. Zhur.*, 37, 1960, p. 236; trad. in *Soviet Astronomy*, 4, 1961, p. 225.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *La mesure absolue de l'énergie émise par le centre du disque solaire entre* 4 500 *et* 8 600 Å. Note (*) de M. **Roger Peyturaux**, présentée par M. André Lallemand.

Introduction. — Depuis 1960, nous avons entrepris la mesure absolue de l'énergie émise par le centre du disque solaire en employant comme source de référence un corps noir construit spécialement pour ce but. Des premiers résultats ont été publiés en 1961 ([1]). De nouvelles observations ont été faites pendant les étés 1961-1962-1963, pour 13 longueurs d'onde sélectionnées entre 4 477 et 8 638 Å. Toutes ont été mesurées plusieurs fois à des époques différentes et par des méthodes légèrement différentes.

Durant la même période, Labs a fait des observations dans le même but, mais par d'autres moyens.

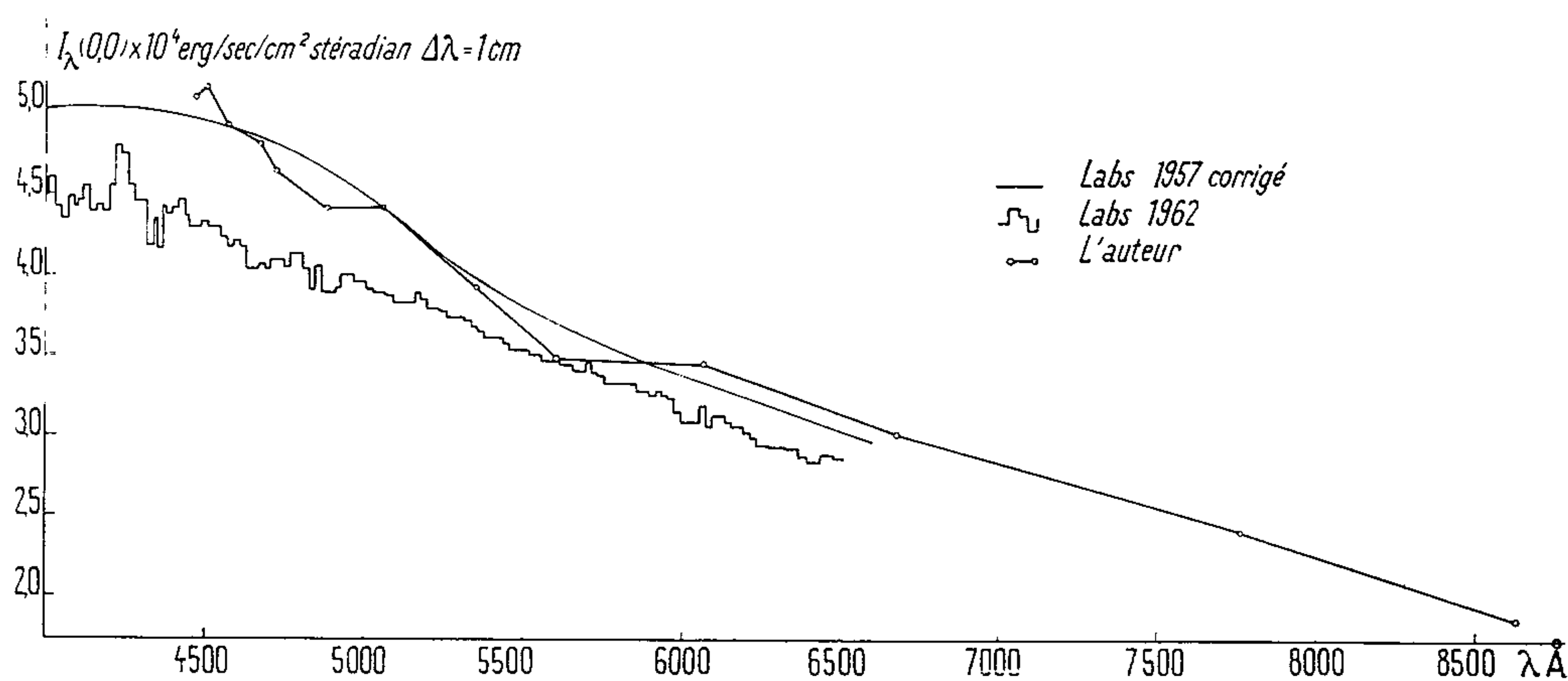


Fig. 1.

Résultats actuels. — Les résultats que nous considérons encore comme provisoires, car ils peuvent varier légèrement au fur et à mesure du raffinement progressif de la technique des observations, sont représentés sur les figures 1 et 2. La figure 1 montre la position des points moyens dans l'échelle habituelle (erg/s/cm²/strad/$\Delta\lambda$ = 1 cm). Pour la figure 2, nous avons porté en abscisse $1/\lambda$ et en ordonnée $\log I_\lambda(0, 0) - \log B_\lambda$, B_λ étant l'énergie d'un corps noir à 7 000°K.

Cette représentation avait déjà été pratiquée par Labs.

Il apparaît immédiatement que nos points seraient en assez bon accord avec la courbe de Labs, déduite de ses mesures de 1957 ([2]) corrigées par lui-même ensuite et publiées avec celles de 1962 ([3]). Par contre, des écarts allant jusqu'à 15 % apparaissent entre nos points et sa nouvelle courbe.

Sur notre courbe, nous constatons l'existence de deux dépressions. L'une, vers 4 800 Å, l'autre, vers 5 600 Å. La première peut s'interpréter par l'existence d'ailes très larges pour la raie H_β (4 861 Å). Déjà, Chalonge (4) avait mis en évidence un phénomène analogue et du même ordre de grandeur pour H_γ.

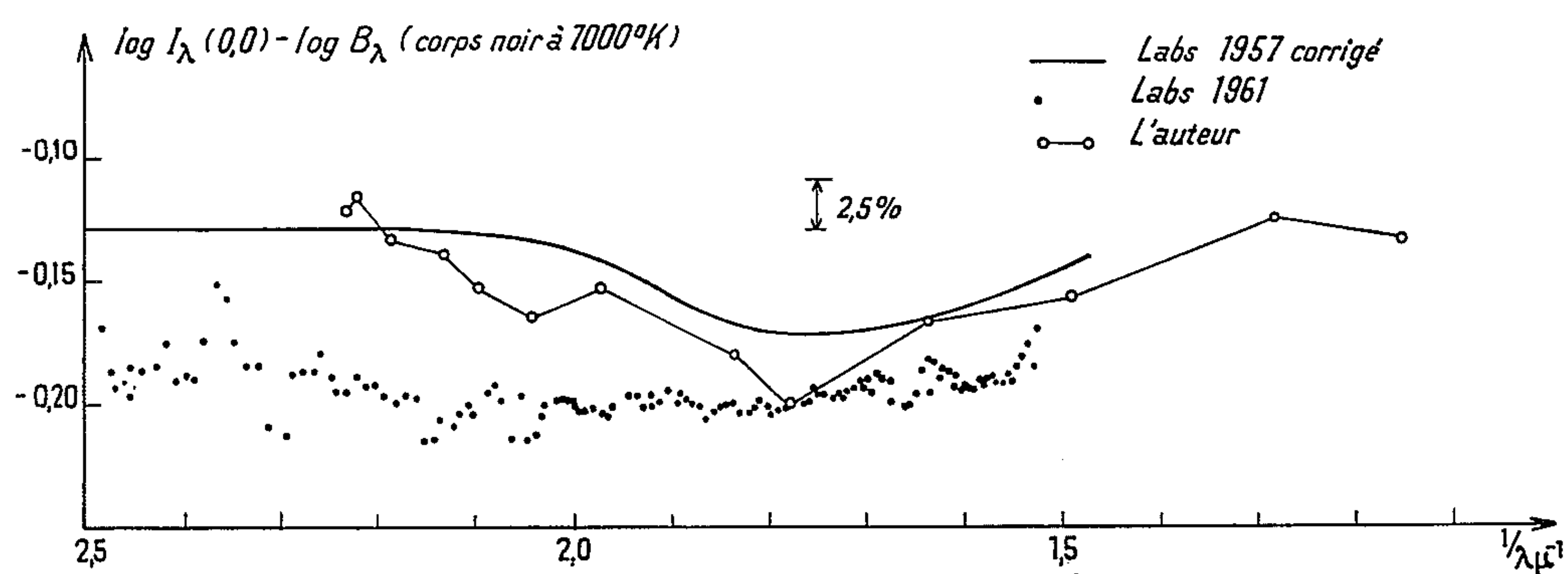


Fig. 2.

Quant à la dépression à 5 600 Å, nous ne voyons pas d'interprétation. Son existence semble probable, car Labs l'avait observée la première fois (*fig.* 2).

Au cours des saisons à venir, nous allons poursuivre les mesures en multipliant les longueurs d'onde afin de préciser la forme et l'échelle de la courbe. On se rend compte, en effet, que le problème est très complexe.

(*) Séance du 13 janvier 1964.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 668.
(2) *Z. Astrophysik*, 44, 1957, p. 37-55.
(3) *Z. Astrophysik*, 55, 1962, p. 269-289.
(4) *Ann. Astrophys.*, 9, 1946, p. 145.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Méthodes pour la détermination des trois composantes du champ magnétique dans les taches solaires.* Note (*) de M. **Jean Rayrole**, présentée par M. André Lallemand.

En vue de déterminer les trois composantes du vecteur champ magnétique dans les taches solaires nous avons imaginé et appliqué partiellement de nouvelles méthodes. Au lieu d'analyser les profils d'un triplet normal pour les différentes polarisations, nous étudions plusieurs raies de décompositions Zeeman favorables, un seul paramètre étant mesuré sur chacune.

Le vecteur champ magnétique en un point du Soleil est défini par sa grandeur H, son angle ψ avec la ligne de visée et l'orientation φ du plan contenant le champ et la ligne de visée. En principe les informations nécessaires à la détermination de H, ψ, φ peuvent être obtenues par la mesure de trois grandeurs convenablement choisies, qu'on peut relier aux paramètres du champ par l'intermédiaire des équations de transfert en présence de l'effet Zeeman. Celles-ci ont été données par W. Unno [1] et résolues par lui pour un triplet normal, dans l'approximation de Milne-Eddington. Lorsqu'une seule grandeur est mesurée, par exemple dans le cas du magnétographe de Babcock, la réponse de l'appareil dépend en général de deux ou trois des paramètres H, ψ, φ.

Nous avons cherché à choisir les trois grandeurs à mesurer, de manière à déterminer H, ψ, φ avec le maximum de facilité et de précision. Dans ce but nous avons étudié systématiquement les possibilités offertes par des types de décomposition Zeeman autres que le triplet normal, seul considéré par Unno et par les différents observateurs [[2], [3], [4], [7]]. D'autre part, nous avons décidé en général de mesurer *la position* de la raie en lumière polarisée, grandeur qu'on peut mesurer sur les spectrogrammes avec une très haute précision grâce à un appareil que nous avons désigné sous le nom de « lambdamètre » photoélectrique [5].

a. Détermination de H *et* ψ *par observation en polarisation circulaire.* — Le déplacement d'un triplet normal en polarisation circulaire tel qu'il est mesuré dans les observations systématiques de l'Observatoire de Meudon [6] est proportionnel à H si $\psi = 0$, à H cos ψ *si* H *est petit.* Pour les champs forts des ombres et des pénombres, le déplacement est une fonction compliquée de H et ψ.

Pour lever l'ambiguïté nous mesurons les déplacements sur deux raies de décomposition (0,00); 3,00 (homologue du triplet normal) et (1,50), 1,50, 3,00. Les raies choisies sont respectivement Fe I 5 250,218 $a^5D_0 — z^7D^o_1$ et Fe I 5 225,535 $a^5D_1 — z^7D^o_1$.

Le calcul des déplacements, ou plus exactement de la réponse du lambdamètre, pour ces raies en fonction de H et ψ a été effectué compte tenu de l'influence du transfert (équations de Unno), des circonstances

techniques (contraste des plaques, positions des fentes exploratrices du lambdamètre). Les résultats montrent que les deux raies se complètent de manière heureuse, et les précisions espérées sont de 30 gauss sur H et 10° sur ψ. Pour $\psi > 60°$ dans certains domaines de H la précision est supérieure à 5°.

b. Mesure de ψ en polarisation rectiligne. — Une raie de décomposition (1,50), 1,50, 3,00 telle que 5 225,535 déjà considérée ci-dessus a en polarisation rectiligne l'aspect d'un doublet si le champ est suffisant. Le déplacement des composantes de ce doublet dépend de H et ψ *mais aussi de* φ. H et ψ étant supposés connus par les mesures en polarisation circulaire, la mesure du déplacement donne φ. Le calcul de la réponse du lambdamètre a été effectué en fonction de φ, H et ψ et permet d'espérer une précision de 5° sur φ lorsque H est assez grand et ψ pas trop petit, ce qui est le cas dans les pénombres des taches.

Comme pour toutes les autres méthodes décrites sur ce sujet la lumière diffusée peut perturber les résultats obtenus. Une méthode est à l'étude pour essayer d'en tenir compte et d'obtenir en chaque point les termes de correction.

c. Connaissance d'une propriété intéressante des raies de composantes π et σ confondues. — Trois raies du spectre solaire : Fe II 6149,255 $b^4D_{1/2}$ — $z^4P^0_{1/2}$, V I 6111,668 $a^4D_{1/2}$ — $z^4P^0_{1/2}$, Mn I 4 257,663 $a^4D_{1/2}$ — $y^4P^0_{1/2}$ présentent la décomposition (1,33), 1,33, les deux premières étant malheureusement faibles. On peut montrer aisément que pour ces raies la polarisation rectiligne est nulle en tous points du profil, et que la polarisation circulaire est nulle au centre de la raie. Dans ces conditions, l'intensité centrale de la raie dépend exclusivement du champ total H, et non de ψ et φ. Ceci fournit le principe d'une méthode de mesure de H seul, non influencée par les polarisations instrumentales.

Toutes les méthodes de détermination de H, ψ, φ sont influencées par les propriétés de la raie en l'absence de champ (saturation, profil du coefficient d'absorption). Cependant ces propriétés interviennent moins dans les procédés basés sur l'étude des *déplacements* (*a* et *b*) que dans l'analyse des profils à la manière de Unno.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) W. Unno, *Public. astr. Soc. Japan*, 8, 1956, p. 108-125.

(2) V. E. Stepanov et A. B. Severny, *Izvest. Krymsk. astrofiz. Obs.*, 28, 1962, p. 166-192.

(3) J. C. Henoux, *Ann. Astrophys.*, 26, n° 2, 1963, p. 159-165.

(4) P. J. Treanor, *Month. Not. r. astr. Soc.*, 120, 1960, p. 412-429.

(5) P. Charvin, J. Rayrole et M. Semel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2239.

(6) R. Michard et J. Rayrole, *Communic. 22e Symposium I. A. U.*, septembre 1963, Rottach Egern.

(7) K. Nishi, *Public. astr. Soc. Japan*, 14, n° 4, 1962.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques points de l'électrodynamique des milieux continus en mouvement.* Note (*) de M. **John Carstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

1. Sans entrer dans les difficultés du problème pour lesquelles nous renvoyons, par exemple, au livre sur l'électrodynamique de Sommerfeld ([1]), nous allons présenter ici quelques conséquences importantes qui résultent des perfectionnements considérables apportés au sujet par M. Sydney Goldstein ([2]), ([3]).

Les équations de Maxwell par rapport au système de référence *laboratoire* et au temps t du laboratoire s'écrivent (en unités M. K. S. Q.)

$$(1)\qquad \begin{cases} \operatorname{rot}\mathbf{E} = -\dfrac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \operatorname{rot}\mathbf{H} = \dfrac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}, \\ \operatorname{div}\mathbf{D} = \rho_e, & \operatorname{div}\mathbf{B} = 0, \end{cases}$$

où il n'y a pas besoin de rappeler les notations classiques.

Un premier résultat important des deux premières équations (1) est, comme l'on sait, la relation (différentielle) de Poynting, à savoir

$$(2)\qquad \operatorname{div}(\mathbf{E}\times\mathbf{H}) + \mathbf{E}\cdot\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H}\cdot\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \mathbf{E}.\mathbf{J} = 0,$$

en y introduisant le vecteur de Poynting : $\mathbf{E}\times\mathbf{H}$.

Les *relations constitutives* pour un milieu isotrope en mouvement (le courant de Hall, la dispersion des ondes électromagnétiques, etc., étant négligés) ont été données par M. Goldstein et s'écrivent (en négligeant des termes de l'ordre v^2/c^2)

$$(3)\qquad \mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E} + \lambda(\mathbf{v}\times\mathbf{H}), \qquad \mathbf{B} = \mu\mathbf{H} - \lambda(\mathbf{v}\times\mathbf{E}),$$

où

$$(4)\qquad \lambda = \varepsilon\mu - \varepsilon_0\mu_0 = \frac{n^2-1}{c^2},$$

et $\mathbf{v}$ est la vitesse d'un point quelconque et n est l'indice réfractif du milieu.

A ces relations il convient d'ajouter une troisième relation constitutive, pour la densité de courant $\mathbf{J}$, qui est la suivante :

$$(5)\qquad \mathbf{J} - \rho_e\mathbf{v} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{v}\times\mathbf{B}).$$

2. Les relations (3) donnent aussitôt la valeur de l'énergie électromagnétique W :

$$(6)\qquad W = \frac{1}{2}(\mathbf{E}.\mathbf{D} + \mathbf{H}.\mathbf{B}) = \frac{\varepsilon}{2}E^2 + \frac{\mu}{2}H^2,$$

qui, il y a lieu de le remarquer, *a la même expression que si le milieu était au repos.*

Les relations (3) et (6) permettent facilement de formuler l'extension du théorème de Poynting pour notre milieu en mouvement. Le résultat simple est le suivant :

$$\text{(7)} \qquad \operatorname{div}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) + \lambda \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) + \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\varepsilon}{2}\mathrm{E}^2 + \frac{\mu}{2}\mathrm{H}^2\right) + \mathbf{E}.\mathbf{v} = 0,$$

et qui se réduit, pour $\mathbf{v} = 0$, au théorème classique.

3. La relation (5) est pleine de conséquences. Elle a été particulièrement étudiée par MM. Elsasser ([4]) et Goldstein ([3]). Les deux cas limites : $\sigma = 0$ et $\sigma = \infty$, donnent lieu, comme on le sait, à des applications extrêmement importantes. Nous allons en tirer ici quelques résultats, qui nous semblent nouveaux, pour le cas $\sigma = 0$, c'est-à-dire *en supposant que le milieu considéré est isolant, mais qu'il contient des charges.*

En posant $\sigma = 0$, la relation (5) donne le courant de convection

$$\text{(8)} \qquad \mathbf{J} = \rho_e \mathbf{v},$$

d'où l'on déduit l'équation de conservation de l'électricité

$$\text{(9)} \qquad \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_e \mathbf{v}) = 0,$$

qu'on peut aussi écrire

$$\text{(10)} \qquad \frac{\mathrm{D}\rho_e}{\mathrm{D}t} + \rho_e \operatorname{div} \mathbf{v} = 0.$$

Évidemment, l'équation (10) est à comparer avec l'équation de continuité hydrodynamique, à savoir

$$\text{(11)} \qquad \frac{\mathrm{D}\rho}{\mathrm{D}t} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0,$$

où ρ désigne la densité du fluide au point (x, y, z). Alors, une combinaison simple des équations (10) et (11) donne immédiatement le résultat intéressant suivant :

$$\text{(12)} \qquad \frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\left(\frac{\rho_e}{\rho}\right) = 0,$$

donc

$$\text{(13)} \qquad \boxed{\rho_e = \mathrm{Cte}\,\rho.}$$

Ainsi, *la densité d'électricité ρ_e est proportionnelle à la densité du fluide ρ en suivant une particule dans son mouvement.* Par suite, elle sera une constante dans le cas d'un fluide incompressible.

En utilisant la relation (13) et l'équation de continuité hydrodynamique écrite avec les variables de Lagrange (a, b, c), il vient aussitôt

$$\text{(14)} \qquad \rho_e \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(a, b, c)} = \rho_e^0,$$

ρ_e'' désignant la valeur de la densité d'électricité à l'instant t''. Inversement, l'équation (10) peut être déduite maintenant en différentiant par rapport au temps l'équation (14).

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) A. SOMMERFELD, *Electrodynamics*, Academic Press Inc., New York, 1952, p. 280-307.

(2) S. GOLDSTEIN, *Lectures on fluid mechanics*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1960, p. 47-54.

(3) S. GOLDSTEIN, *Proceedings of the Symposium on Electromagnetics and Fluid Dynamics of Gaseous Plasma*, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1961, p. 65-80.

(4) W. M. ELSASSER, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 135-163; *voir* p. 139.

(Science for Industry, Inc., Brooklyn, Mass., U. S. A.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Théorie intrinsèque des spineurs. Adjonctions hermitienne et de Dirac. Conjugaison de charge.* Note (*) de M. **Paul Cavaillès**, présentée par M. André Lichnerowicz.

L'espace des spineurs relatif aux espaces R^4 et de Minkovski, défini suivant (2), est muni de deux formes hermitiennes invariantes respectivement pour chacun des deux groupes de Clifford réduits (groupes spinoriels); on en déduit les définitions annoncées, ainsi indépendantes de toute représentation matricielle.

1. *Construction de l'espace* S *des spineurs relatif aux espaces classiques à quatre dimensions*, suivant la théorie générale [(2), chap. II, n° 2]. — Soit R^4 l'espace proprement euclidien à quatre dimensions, M^4 l'espace de Minkovski, C (R^4) et C (M^4) leurs algèbres de Clifford respectives, C' la complexée de celles-ci (qui est d'ailleurs aussi l'algèbre de Clifford du complexé C^4 de R^4, muni du prolongement, unique, de la forme quadratique de R^4). Soit N un sous-espace totalement isotrope maximal de C^4; il est de dimension 2 : si $\{e_\mu\}_\mu$ est une base orthonormée de R^4, $(e_1 + ie_2; e_3 + ie_4)$ engendre par exemple un tel espace N. Soit u le bivecteur du supplémentaire de N dans C^4, et C' (N) l'algèbre de Clifford de N (à quatre dimensions complexes); alors S = C' (N). u est un idéal minimal à gauche de C', qu'on peut identifier à l'espace des spineurs relatif à la forme quadratique de C^4 et à ses diverses restrictions; en effet, la représentation spinorielle ρ de C' se définit ainsi : pour $c \in$ C', $\rho(c)$ est l'endomorphisme suivant de S :

$$\rho(c) : \quad s \to c.s \quad \text{pour tout } s \in \mathrm{S}.$$

Suivant toujours la théorie générale [(2), chap. III, n° 2], on peut définir sur S une métrique invariante :

Soit β l'antiautomorphisme principal de C' [(1), chap. IX, § 9, n° 1], s et t deux spineurs — c'est-à-dire éléments de S —, et définissons B (s, t) par :

$$\beta(s).t = \mathrm{B}(s, t).u.$$

$(s, t) \to$ B (s, t) est une forme bilinéaire, *antisymétrique*, non dégénérée sur S. Pour $x \in C^4$, on a

$$\mathrm{B}(xs, xt) = \langle x, x \rangle . \mathrm{B}(s, t),$$
$$\mathrm{B}(xs, t) = \mathrm{B}(s, xt).$$

De plus, B est invariante pour les opérations $\rho(\mathrm{G}^{0+}(C^4))$, où $\mathrm{G}^{0+}(C^4)$ désigne le groupe de Clifford réduit de C^4 (groupe spinoriel) [(1), n° 5]; enfin B se décompose en somme directe de deux formes, de même invariance, sur les parties paire et impaire S_p et S_i de S; et l'on obtient toutes les formes bilinéairer invariantes sur S en prenant les combinaisons linéaires

de ces restrictions. Malgré son antisymétrie, nous appellerons la forme B une métrique de S, et écrirons :

$$B(s, t) = \langle \beta(s), t \rangle = -\langle \beta(t), s \rangle$$

et l'on peut identifier β (S) et le dual S^* de S.

Au paragraphe 4, nous définirons une métrique invariante remarquable, que nous appellerons métrique spinorielle.

Enfin toute métrique définit un isomorphisme entre S et S^*.

2. *Adjonction hermitienne des spineurs.* — Désignons par $G^0(R^4)$ le sous-groupe du groupe spinoriel formé des éléments g de norme spinorielle 1, c'est-à-dire tels que $g.\beta(g) = e^0$; soit $c \to c^\times$ la conjugaison complexe sur C'; elle ne dépend ni de la manière d'écrire c, ni d'aucune base, ni d'aucune représentation; si $s \in S$, alors $s^\times \notin S$; mais $s^\times.u \in S$; on pose

$$s^+ = -\beta(s^\times.u) \qquad (s \in S \text{ entraîne } s^+ \in S^*).$$

Alors nous démontrons la proposition suivante :

$s \to s^+$ est une bijection antilinéaire de S sur S^*, telle que

$$(s, t) \to \langle s^+, t \rangle \quad \text{pour tout } s, t \in S$$

est une forme sur S, hermitienne, non dégénérée, positive et invariante par $G^0(R^4)$; réciproquement, si une application A de S dans S^* vérifie ces propriétés, alors A $(s) = \lambda.s^+$, où $\lambda > 0$. Nous appelons donc $s \to s^+$ l'adjonction hermitienne des *spineurs*; on peut voir que, si l'adjonction hermitienne des *opérateurs* $\rho(c)$ est donnée par

$$\langle s^+.\rho(c).t \rangle = \langle \rho^+(c).s)^+, t \rangle, \qquad \text{alors} \quad \rho^+(c) = \rho(\beta(c^\times)).$$

La transformation du spineur adjoint par une « rotation » s'écrit :

$$(gs)^+ = s^+.g^{\times -1} \qquad \text{pour} \quad g \in G^0(C^4)$$

et l'inverse de l'adjonction hermitienne est donnée par

$$+\beta(s^+)^\times.u = s.$$

Remarquons le signe + du premier membre; il en résulte que, si l'on appelle A le produit de l'adjonction hermitienne par l'isomorphisme de S^* sur S défini par une métrique invariante quelconque, l'opération A de S n'est jamais involutive, et par suite ne peut être considérée comme une conjugaison des spineurs; c'est une telle opération que nous allons justement définir au paragraphe 4.

3. *Adjonction de Dirac des spineurs.* — Soit $(a, b, c, i\,d)$ une base orthonormée de l'espace de Minkovski M^4, $G^0(M^4)$ le sous-groupe du groupe de Clifford défini par la condition supplémentaire :

$$g \in G^0(M^4) \qquad \text{équivaut à} \quad g\beta(g) = +e^0,$$

et σ_g la signature temporelle de g, c'est-à-dire la variable qui prend la valeur $+1$ sur la partie paire de $G^0(M^4)$ et -1 sur la partie impaire. Posons enfin

$$\bar{s} = (ds)^+ = s^+.d, \qquad \text{où} \quad s \in S.$$

Alors on a les propriétés suivantes, pour s et t appartenant à S, et g à $G^0(M^4)$:

$$\overline{gs} = \sigma_g.\bar{s}.g^{-1}$$

et la forme $(s, t) \to \langle \bar{s}, t \rangle$ est hermitienne, non dégénérée, somme directe de deux formes sur $S_i \times S_p$ et $S_p \times S_i$ qui, S_i et S_p étant identifiés par $\rho(d)$, sont hermitiennes, définies positives, c'est-à-dire que $t = d.s$ entraîne

$$\langle \bar{s}, t \rangle \geqq 0.$$

L'invariance de la forme est donnée par :

$$\langle \overline{gs}, gt \rangle = \sigma_g \langle \bar{s}, t \rangle$$

et l'adjoint de l'opérateur (c) de S par :

$$\bar{\rho}(c) = \rho^+(dc\,d), \qquad \text{où} \quad \langle \bar{s}, \rho(c).t \rangle \equiv \langle \overline{(\bar{\rho}(c).s)}, t \rangle.$$

Réciproquement, si une application $s \to A(s)$ de S dans S^* jouit des propriétés ci-dessus, alors $A(s) = \lambda.\bar{s}$, où $\lambda > 0$. Pour cette démonstration, nous démontrons d'abord la propriété suivante, formulation intrinsèque d'un lemme classique de la théorie matricielle :

$$\text{pour} \quad g \in G^0(M^4), \text{ on a :} \qquad d.\rho^+(g^{-1}).d = \sigma_g.\rho(g).$$

Ces propriétés justifient la définition suivante :

L'adjonction de Dirac est l'identification $s \to \bar{s}$ de S et S^*.

4. *Conjugaison de charge des spineurs.* — Le produit de la conjugaison de charge et de l'adjonction de Dirac est le 2-spineur métrique [3]; nous poserons donc la définition suivante :

La conjugaison de charge est une application $\mathcal{C}$ de S dans S, telle que :

1° $s \to \overline{\mathcal{C}(s)}$ est une métrique, c'est-à-dire une application de S sur S^* définissant une forme bilinéaire invariante par $G^{0+}(C^4)$;

2° $\mathcal{C}^2(s) = s$, c'est-à-dire $\mathcal{C}$ est involutif;

3° $\langle (\mathcal{C}(s))^+, \mathcal{C}(t) \rangle = \langle s^+, t \rangle^\times$,

c'est-à-dire $\mathcal{C}$ est antiunitaire pour la première forme hermitienne. Enfin, par définition, S sera muni de *la* métrique déterminée par la condition 1.

Alors on a la proposition suivante :

1°, 2°, 3° déterminent $\mathcal{C}$ à une transformation de jauge près :

$$\mathcal{C}(s) = e^{-i\theta}.(abc).(-s^\times.u).$$

Le spineur métrique, 2-covariant de S est alors

$$s \to \overline{\mathcal{C}(s)} = +e^{+i\theta}.\beta(abc\,d.s) = s^*$$

et $\mathcal{C}$ vérifie les identités suivantes :

$$\langle s^{\sim}, \mathcal{C}(t) \rangle = \langle \mathcal{C}(s)^{\sim}, t \rangle^{\cdot},$$

c'est-à-dire $\mathcal{C}$ est autoadjoint pour la 1re forme;

$$\langle \bar{s}, \mathcal{C}(t) \rangle = -\langle \overline{\mathcal{C}(s)}, t \rangle^{\vee},$$

c'est-à-dire $\mathcal{C}$ anti-autoadjoint pour la 2e forme;

$$\langle \overline{\mathcal{C}(s)}, \mathcal{C}(t) \rangle = -\langle \bar{s}, t \rangle^{\vee}.$$

La variance est déterminée par

$$\mathcal{C}(g.s) = g.\mathcal{C}(s) \qquad \text{pour} \quad g \in G^0(M^4)$$

et si l'on pose

$$\mathcal{R} = \mathfrak{T} \circ \mathcal{C} \circ \mathfrak{P} = \rho(abc) \circ \mathcal{C} \circ \rho(id),$$

on a

$$\mathcal{R}(s) = i.e^{-i\theta}.\beta(\bar{s}),$$
$$\mathcal{R}(gs) = g.\mathcal{R}(s) \qquad \text{pour} \quad g \in G^0_p(M^4),$$
$$(g.s)^{\star} = s^{\star}.g^{-1} \qquad \text{pour} \quad g \in G^0_p(C^4),$$
$$(g.s)^{\star} = \sigma_g.s^{\star}.g^{-1} \qquad \text{pour} \quad g \in G^0(M^4),$$

où $G^0_p(M^4)$ désigne le sous-groupe *pair* de $G^0(M^4)$.

Remarque. — On ne peut définir intrinsèquement l'opérateur de Schwinger C; en effet, on devrait avoir :

$$i\Psi^{\star} = -d.C^{-1}.\mathcal{C}(\Psi),$$

où Ψ et $\Psi^{\star}$ désignent respectivement un spineur de la théorie matricielle classique et son complexe conjugué. Il en résulte que l'opération $-\rho(d) \circ C^{-1} \circ \mathcal{C}$ permute les parties réelle et imaginaire de Ψ, opération qui n'est pas intrinsèque.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) N. Bourbaki, *Éléments de Mathématiques*, livre II, chap. 9), § 9, Hermann, Paris, 1959.

(2) C. Chevalley, *The Algebraic Theory of spinors*, chap. II et III, Columbia University Press, New York, 1954.

(3) A. Lichnerowicz, *Champs spinoriels et propagateurs en Relativité générale* (Cours du Collège de France, 1962-1963; polycopié).

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre Curie Paris,* 5e.)

RELATIVITÉ. — *Sur les équations d'ordre supérieur du champ gravitationnel.* Note (*) de M. **Claude Latrémolière**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Conditions d'intégrabilité, sur une variété riemannienne donnée, d'équations formellement semblables à celles vérifiées par un tenseur de courbure dans le cas du vide en Relativité générale. Utilisation du formalisme spinoriel.

1. *Équations du champ gravitationnel d'ordre supérieur dans le cas du vide* [1]. — On considère un champ $H_{\alpha\beta\lambda\mu}$ qui, sur une variété riemannienne V_4 donnée, vérifie des équations semblables à celles d'un tenseur de courbure soit, dans le cas du vide :

Les relations algébriques

$$H_{\alpha\beta\lambda\mu} = -H_{\beta\alpha\lambda\mu} = -H_{\alpha\beta\mu\lambda} = H_{\lambda\mu\alpha\beta},$$
$$g^{\alpha\lambda} H_{\alpha\beta\lambda\mu} = 0,$$
$$\eta^{\alpha\beta\lambda\rho} H_{\alpha\beta\lambda\mu} = 0,$$

et les équations (identités de Bianchi)

$$(1) \qquad \nabla_\lambda H_{\alpha\beta\mu\nu} + \nabla_\mu H_{\alpha\beta\nu\lambda} + \nabla_\nu H_{\alpha\beta\lambda\mu} = 0,$$

$g^{\alpha\beta}$ est la métrique et $\eta^{\alpha\beta\lambda\mu}$ la forme élément de volume correspondante de V_4.

Pour obtenir les conditions d'intégrabilité de ce système on utilisera une propriété vérifiée par un type d'équations plus général.

2. *Équations du type* $F_{\alpha_1\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} = 0$, *où les* $F_{\alpha_1\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q}$ *sont antisymétriques par rapport à tout couple d'indices pris parmi* $\alpha_1, \ldots, \alpha_p$ *:*

$$F_{\alpha_1\ldots\alpha_i\ldots\alpha_j\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} \equiv -F_{\alpha_1\ldots\alpha_j\ldots\alpha_i\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} = 0$$

sur une variété riemannienne V_n $(p, q \leq n)$.

De ces équations on déduit

$$(a) \qquad \eta^{\alpha_0\ldots\alpha_{n-1}} \nabla_{\alpha_0} F_{\alpha_1\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} = 0,$$
$$(b) \qquad g^{\alpha_0\alpha_1} \nabla_{\alpha_0} F_{\alpha_1\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} = 0.$$

Soit S une surface de dimension $(n-1)$ non caractéristique pour l'opérateur $g^{\alpha\beta}\nabla_\alpha\nabla_\beta$ et sur laquelle on suppose $F_{\alpha_1\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} = 0$.

En utilisant un système de coordonnées tel que S ait pour équation locale $x^0 = 0$, avec $g^{00} \neq 0$, on peut montrer, par un raisonnement semblable à celui du problème de Cauchy pour les équations de Maxwell, que les équations (a) et (b) admettent la solution unique $F_{\alpha_1\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} = 0$.

Ainsi localement, les équations $F_{\alpha_1\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} = 0$ sont équivalentes à

$$(a) \qquad \eta^{\alpha_0\ldots\alpha_{n-1}} \nabla_{\alpha_0} F_{\alpha_1\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} = 0,$$
$$(b) \qquad g^{\alpha_0\alpha_1} \nabla_{\alpha_0} F_{\alpha_1\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} = 0,$$

avec la condition initiale $F_{\alpha_1\ldots\alpha_p,\beta_1\ldots\beta_q} = 0$ sur une hypersurface S d'équation $f(x^\alpha) = 0$ et vérifiant $g^{\alpha\beta}\partial_\alpha f \partial_\beta f \neq 0$.

3. *Application aux équations* (1) *antisymétriques en* λ, μ, ν. — On obtient

$$(1\,a)\qquad \eta^{\rho\lambda\mu\nu}\nabla_\rho\nabla_\lambda H_{\alpha\beta\mu\nu} = 0,$$

$$(1\,b)\qquad g^{\rho\lambda}\nabla_\rho\nabla_\lambda H_{\alpha\beta\mu\nu} + \nabla^\lambda\nabla_\mu H_{\alpha\beta\nu\lambda} + \nabla^\lambda\nabla_\nu H_{\alpha\beta\lambda\mu} = 0.$$

Or, compte tenu des propriétés algébriques de $H_{\alpha\beta\gamma\mu}$, et en particulier de la condition $g^{\alpha\lambda}H_{\alpha\beta\lambda\mu} = 0$, les équations (1) entraînent

$$\nabla^\alpha H_{\alpha\beta\lambda\mu} = 0.$$

En utilisant l'identité de Ricci on peut introduire cette condition dans les 2e et 3e termes de l'équation (1 *b*), qui alors ne contiennent plus de dérivées de $H_{\alpha\beta\lambda\mu}$. Cette équation conduit donc à un problème de Cauchy classique avec caractéristiques partout tangentes au cône isotrope [2].

L'équation (1 *a*) s'écrit $(\nabla^\lambda\nabla^\mu - \nabla^\mu\nabla^\lambda)\,(H\star)_{\alpha\beta\lambda\mu} = 0$ en posant

$$(H\star)_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{2}\eta_{\lambda\mu\gamma\delta}H_{\alpha\beta}{}^{\gamma\delta}$$

et l'identité de Ricci permet de l'écrire sous forme d'une relation algébrique entre $H_{\alpha\beta\lambda\mu}$ et le tenseur de courbure $R_{\alpha\beta\lambda\mu}$.

4. *Utilisation du formalisme spinoriel* [3]. — On conservera les définitions et notations de R. Penrose [3]. Les indices A, B, ... prennent les valeurs 1 et 2. ε_{AB} et ε^{AB}, utilisés pour élever et abaisser les indices, sont antisymétriques.

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon^{12} = 1,\qquad \xi_B = \varepsilon_{AB}\xi^A,\qquad \xi^A = \varepsilon^{AB}\xi_B,$$

$\xi_{A'}$, désigne le complexe conjugué de ξ_A. Les quatre matrices hermitiques $\sigma_\alpha{}^A{}_{B'}$ vérifient

$$\sigma_\alpha{}^A{}_{B'}\sigma_\beta{}^{B'}{}_C + \sigma_\beta{}^A{}_{B'}\sigma_\alpha{}^{B'}{}_C = -g_{\alpha\beta}\,\delta^A_C$$

et, de plus, on a

$$\nabla_\alpha\varepsilon_{AB} = 0\qquad\text{et}\qquad \nabla_\alpha\sigma_\beta{}^A{}_{B'} = 0.$$

$H_{\alpha\beta\lambda\mu}$ s'écrit sous forme spinorielle

$$H_{AC'BD'RT'SU'} = H_{\alpha\beta\lambda\mu}\,\sigma^\alpha_{AC'}\,\sigma^\beta_{BD'}\,\sigma^\lambda_{RT'}\,\sigma^\mu_{SU'}$$

et, compte tenu des propriétés algébriques de $H_{\alpha\beta\lambda\mu}$,

$$H_{AC'BD'RT'SU'} = \frac{1}{2}\,(H_{ABRS}\,\varepsilon_{C'D'}\,\varepsilon_{T'U'} + \varepsilon_{AB}\,\varepsilon_{RS}\,H_{C'D'T'U'}),$$

où H_{ABCD} est un spineur totalement symétrique.

A $(H\star)_{\alpha\beta\lambda\mu}$ correspond le spineur $\dot{H}_{ABCD} = -iH_{ABCD}$.

L'équation $(\nabla^\lambda\nabla^\mu - \nabla^\mu\nabla^\lambda)\,(H\star)_{\alpha\beta\lambda\mu} = 0$ devient

$$(\nabla^A{}_{F'}\nabla^{BF'} + \nabla^B{}_{F'}\nabla^{AF'})\,H_{ABRS} = 0,\qquad \text{où}\quad \nabla^A{}_{F'} = \sigma^{\alpha A}{}_{F'}\nabla_\alpha$$

et, en utilisant l'identité de Ricci sous forme spinorielle,

$$\chi^{AB}{}_{AC}H^C{}_{BRS} + \chi^{AB}{}_{BC}H_A{}^C{}_{RS} + \chi^{AB}{}_{RC}H_{AB}{}^C{}_S + \chi^{AB}{}_{CS}H_{ABR}{}^C = 0,$$

où χ_{ABCD} est l'un des spineurs de courbure et vérifie

$$\chi_{ABCD} = \chi_{BACD} = \chi_{ABDC} = \chi_{CDAB} \quad \text{et} \quad \chi_{ABC}{}^{B} = \lambda\varepsilon_{AC} \quad \left(\lambda = \frac{1}{4} g^{\alpha\beta} R_{\alpha\beta}\right).$$

Le spineur $\psi_{ABCD} = \chi_{ABCD} - (\lambda/3)(\varepsilon_{AC}\varepsilon_{BD} + \varepsilon_{AD}\varepsilon_{BC})$ est totalement symétrique et correspond au tenseur de courbure conforme de Weyl. En l'introduisant ici, l'équation (1 *a*) se réduit à

$$\psi^{ABCR} H_{ABCS} = H^{ABCR} \psi_{ABCS}.$$

La forme des solutions de cette équation dépend de la place du tenseur de courbure conforme dans la classification de Bel-Petrov ou de la place de ψ_{ABCD} dans la classification correspondante donnée par R. Penrose sous forme spinorielle.

On a $\psi_{ABCD} = \xi_{(A}\eta_{B}\theta_{C}\zeta_{D)}$, où les spineurs ξ, η, θ, ζ sont définis à un coefficient multiplicatif près. La notation (A ... D) signifie : partie symétrique par rapport à tous les indices entre parenthèses. La classification de ψ_{ABCD} est basée sur les ordres de multiplicité des spineurs ξ, η, θ, ζ.

Dans les cas (1111); (211); (31) (soit ξ, η, θ, ζ différents; ξ, η, θ différents et $\zeta = \theta$; ξ, η différents et $\zeta = \theta = \eta$), les solutions H_{ABCD} forment un espace vectoriel à deux dimensions complexes,

$$H_{ABCD} = \alpha\psi_{ABCD} + \beta\psi_{RS(AB}\psi_{CD)}{}^{RS},$$

où α et β sont deux nombres complexes quelconques.

Cas (22) :

$$\psi_{ABCD} = \xi_{(A}\xi_{B}\eta_{C}\eta_{D)},$$
$$H_{ABCD} = \alpha\psi_{ABCD} + \beta\xi_{A}\xi_{B}\xi_{C}\xi_{D} + \gamma\eta_{A}\eta_{B}\eta_{C}\eta_{D};$$

Cas (4) :

$$\psi_{ABCD} = \xi_{A}\xi_{B}\xi_{C}\xi_{D},$$
$$H_{ABCD} = \alpha\psi_{ABCD} + \xi_{(A}\xi_{B}\eta_{C}\eta_{D)},$$

où η est un spineur quelconque;

Cas (0) :

$$\psi_{ABCD} = 0 \quad \text{et} \quad H_{ABCD} \text{ est arbitraire.}$$

Donc le seul cas où les équations du champ gravitationnel d'ordre supérieur du vide admettent une solution $H_{\alpha\beta\lambda\mu}$ qui n'est soumise à aucune condition algébrique supplémentaire est celui où la variété V_4 est un espace conforme à l'espace plat.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Propagateurs et commutateurs en Relativité générale* (*Publ. math. Institut des Hautes Études Scientifiques*, 10, 1961).

(2) Y. FOURÈS-BRUHAT, *Acta Mathematica*, 88, 1952, p. 141-225.

(3) R. PENROSE, *Ann. Physics*, 10, n° 2, juin 1960.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les « coupures » en Mécanique quantique.* Note de MM. **Jacques Mandelbrojt** et **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons une fonction d'onde représentant un état lié dans un état S : $\psi(\vec{x}) = \varphi(r)/2\pi^{1/2}r$, où $r^2 = (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)$, $\varphi(r)$ étant la fonction d'onde radiale. Sa transformée de Fourier (dans R^3) est, à une constante multiplicative près, la transformée de Fourier (dans R) de la primitive de la fonction $w(x)$ définie par

$$w(x) = \varphi(x) \quad (x > 0), \qquad w(x) = -\varphi(-x) \quad (x < 0).$$

La fonction φ peut, par exemple, être solution de l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi}{dx^2} + (V - E)\varphi = 0,$$

avec l'énergie de liaison E donnée.

Comme l'interaction (par exemple, le potentiel V), et par conséquent, w n'est jamais connue exactement, en particulier au voisinage de l'origine, et comme le comportement de $\hat{w}$ — la transformée de Fourier de w — à l'infini dépend du degré de régularité de w au voisinage de chaque point, on ne peut guère avoir d'autres ressources pour saisir le comportement de $\hat{w}$ (à l'infini) que les données de l'expérience. Or, on obtient de bons résultats numériques lorsqu'on effectue sur $\hat{w}$ une « coupure », c'est-à-dire lorsqu'on remplace $\hat{w}$ par sa restriction sur un segment autour de l'origine.

Analysons le processus qui est en fait employé en physique (sans qu'il soit habituellement explicité) pour obtenir les résultats numériques. L'interaction, et par conséquent la fonction d'onde, sont déterminées pour x grand : $\varphi(x)$ peut être, par exemple, pour $x > 0$, grand, de la forme $|\varphi(x)| = \exp(-C(x))$, avec $C(x)$ croissant très rapidement avec x. En jouant sur le fait que l'interaction est pratiquement indéterminée au voisinage de l'origine, on croit pouvoir supposer $\hat{w}(u)$ « assez petit » à l'extérieur d'un intervalle $(-\delta, \delta)$ pour que la constante de normalisation A soit déterminée, sans dommage, par l'égalité

$$(1) \qquad A^2 \int_{-\delta}^{\delta} |\hat{w}(u)|^2 \, du = 1.$$

La fonction $\Phi(x) = A\,w(x)$ est donc assimilée à une fonction dont le support de la transformée de Fourier est sur $[-\delta, \delta]$, et l'on suppose que Φ satisfait à l'inégalité

$$(2) \qquad |\Phi(x)| \leqq A \exp(-C(|x|))$$

(l'égalité même a lieu pour $|x|$ assez grand, d'après l'hypothèse sur φ).

Or l'hypothèse sur le support de $\hat{\Phi}(u)$ est équivalente au fait que $\Phi(x)$ est la restriction sur R d'une fonction entière de type exponentiel non supérieur à δ (théorème de Paley-Wiener).

Mais ceci est incompatible avec l'hypothèse (2) *si l'intégrale*

$$\int_1^\infty \frac{C(u)}{u^2}\,du \tag{3}$$

diverge, ce qui a lieu pour des cas importants en physique, par exemple lorsque $C(u) = \mu u$ ($\mu = \text{Cte}$).

Les fonctions entières de type exponentiel non supérieur à δ satisfaisant sur R à l'inégalité (2) peuvent être, pour notre but, sensiblement assimilées aux fonctions entières possédant [lorsque $C(x)$ est une fonction croissante convexe de $\log x$] la propriété suivante :

$$|\Phi(z)| \leq A\, e^{\delta|y| - C(|x|)} \qquad (z = x + iy). \tag{4}$$

Si donc la fonction positive, non décroissante, $C(u)$ est telle que l'intégrale (3) diverge, il est raisonnable pour satisfaire « la petitesse » de $\hat{\Phi}(u)$ pour $|u|$ grand, suggérée par l'expérience, de considérer $\Phi(x)$ comme restriction sur R d'une fonction entière satisfaisant à l'inégalité

$$|\Phi(z)| \leq e^{\varphi(|y|) - C(|x|)}, \tag{5}$$

$\varphi(y)$ ayant une croissance « la moins rapide possible » compatible avec la croissance de $C(u)$; φ est l'*indicatrice* de la distribution de la transformée de Fourier, $\hat{\Phi}$, de toutes les fonctions Φ satisfaisant à (5). On a d'ailleurs

$$|\hat{\Phi}(u)| \leq L\, e^{\inf\limits_{y>0} (\varphi(y) - y|u|)}. \tag{6}$$

Si la condition

$$\int_1^\infty \frac{C(u)}{u^3}\,du < \infty \tag{7}$$

est satisfaite, une telle fonction φ est fournie par le théorème 1 de ([1]). Si, par exemple, $C(u) = \mu u$, on a

$$\varphi(u) \sim \mu u \log u \qquad (u \to \infty).$$

La fonction C et la valeur d'une norme $\|\hat{\Phi}\|$ (par exemple, $\max|\hat{\Phi}|$, ou $\|\hat{\Phi}\|_2$-norme dans L_2, etc.) définissent d'après ([1]) une quantité δ_m telle que pour toutes les fonctions $\hat{\Phi}$ admettant cette norme et telles que

$$|\Phi(z)| \leq \exp[\delta|y| - C(|x|)],$$

on a $\delta \geq \delta_m$. Dans des cas généraux et importants, par exemple lorsque $C(u)$ est une puissance de u, δ_m peut être mis sous la forme $\delta_m = \gamma\Delta$, où γ est une constante indépendante de la valeur de la norme, et où $[-\Delta, \Delta]$ est le support d'une fonction $f(u)$, paire, non négative,

obtenue par la construction suivante. En désignant par $C_\alpha(u)$ la restriction de $C(u)$ sur $[\alpha, \infty)$ $(\alpha > 0)$ et par $[C_\alpha(u)]$ sa partie entière, on considère les points d'abscisse $1/\nu_n$, où $[C_\alpha(u)]$ admet ses discontinuités. k_n étant la valeur du saut correspondant, on désigne par $\{\mu_n\}$ la suite des quantités ν_n chacune répétée k_n fois. En désignant alors par $p_\beta(u)$ la fonction égale à $1/2\beta$ sur $|u| \leq \beta$ et à 0 ailleurs, on construit la « convolution infinie »

$$a \lim_{n=\infty} p_a \star p_{\mu_1} \star p_{\mu_2} \star \ldots \star p_{\mu_n},$$

c'est-à-dire la fonction

$$(8)\qquad p(u) = \lim_{n=\infty} \frac{\pi a}{2^n \mu_1 \mu_2 \ldots \mu_n} \int_{-\mu_n}^{\mu_n} dt_n \int_{-\mu_{n-1}}^{\mu_{n-1}} dt_{n-1} \ldots \int_{-\mu_1}^{\mu_1} p_a(u + t_1 + t_2 + \ldots + t_n)\, dt_1.$$

Cette limite existe chaque fois que (3) converge, et p est la transformée de Fourier de la restriction sur R de la fonction

$$(9)\qquad P(z) = \frac{\sin az}{z} \prod_1^\infty \frac{\sin \mu_n z}{\mu_n z}.$$

Avec un choix convenable de α et de a on obtient la fonction f fournissant Δ. En posant $\hat{F}(u) = f(u) \|f\|^{-1}$, $\hat{F}$ est la transformée de Fourier d'une fonction F telle que

$$|F(x)| \leq A \exp(-C(|x|)) \qquad (A = \|f\|^{-1}),$$
$$\|\hat{F}\| = 1, \qquad \hat{F}(u) = 0 \qquad \text{pour} \quad |u| > \Delta.$$

Et, pour toute fonction Φ satisfaisant à (4) on a $\delta \geq \gamma\Delta$.

L'existence et la valeur de γ peuvent être déterminées par l'inégalité (16) de ([1]) et par une inégalité dans ([2]) améliorant l'inégalité (34) dans ([1]). Ces dernières inégalités sont basées essentiellement sur le théorème 5 de ([1]).

Or, les constructions (8) et (9) ont encore un sens lorsqu'on suppose que (7) a lieu, les quantités μ_n étant définies comme plus haut (on suppose toutefois que $\alpha = 0$). Avec un choix convenable de a et de la constante A on obtient encore, comme précédemment, une fonction F, avec

$$\|\hat{F}\| = 1, \qquad |F(x)| \leq A\, e^{-C(|x|)}.$$

Mais, bien entendu, *le support de $\hat{F}$ n'est plus borné*. La courbe représentant $\hat{F}$ est en forme de cloche; c'est une fonction paire, positive, avec le sommet à l'origine. Désignons par Δ_i l'abscisse (positive) du point d'inflexion de la courbe représentant $\hat{F}$. Dans le cas de convergence de (3), on a avec les notations précédentes $\delta > \gamma\Delta > \gamma\Delta_i$. Il nous paraît raisonnable de faire jouer un rôle semblable à la quantité Δ_i, même lorsque (3) diverge, pourvu que (7) ait lieu (dans ce cas, répétons-le, Δ n'existe plus, mais Δ_i existe toujours); Δ_i est alors une fonction de A que nous désignerons par $\Delta_i(A)$.

Autrement dit, avec les notations du début de cette Note, il semble indiqué que *pour chaque fonction* w *à laquelle « on fait subir une coupure » sous la forme de l'égalité* (1), *les quantités correspondantes* A *et* δ *doivent satisfaire à l'inégalité* $\delta > \beta\Delta_i(\mathrm{A})$, *où* β *est une constante* (*indépendante de* A).

Remarquons qu'on a dans le cas (7) [*voir* (1)]

$$\varphi(y) = c\left(y\int_1^y \frac{\mathrm{C}(u)}{u^2}\,du + y^2\int_y^\infty \frac{\mathrm{C}(u)}{u^3}\,du\right),$$

où c est une constante numérique; (6) donne, avec cette fonction φ, la majoration correspondante de $|\hat{\mathrm{F}}|$ [en remplaçant dans (6) Φ par F].

On remarquera que si (3) converge, cette inégalité fournit un support fini pour $\hat{\mathrm{F}}$, car alors

$$\varphi(y) \leq cy\int_1^\infty \mathrm{C}(u)\,u^{-2}\,du = \delta y \qquad (y > 0),$$

et le second membre de l'inégalité en question est nul pour $|u| > \delta$.

(1) S. Mandelbrojt, *J. Anal. Math.*, Jérusalem, 10, 1962-1963, p. 381-404.

(2) D. Sternheimer, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1204.

THERMODYNAMIQUE. — *Remarque sur le choix des flux de diffusion dans les systèmes électrochimiques.* Note (*) de M. **Jacques Chanu** et Mlle **Lydie Mousselin**, présentée par M. Maurice Roy.

Parmi les diverses définitions des flux de diffusion dans les mélanges, celle qui rapporte le mouvement des constituants au déplacement de l'un d'eux semble jouer un rôle privilégié, justifiable par des arguments thermodynamiques.

Dans l'expression du bilan entropique des systèmes isotropes à composants multiples, la « source » d'irréversibilité (production irréversible d'entropie σ) apparaît usuellement sous forme d'une somme de termes dans lesquels les « flux généralisés » multiplient scalairement les « forces généralisées », l'ordre tensoriel de ces produits pouvant être 0, 1 ou 2.

En ne retenant que les tenseurs d'ordre 1, pour un système électrochimique de N constituants chargés ou non, considéré à l'équilibre mécanique et en l'absence de champ magnétique, on obtient [1]

$$(1)\qquad \sigma = -\frac{1}{T}\left(\frac{\mathbf{J}'_q}{T}\right)\cdot \operatorname{grad} T - \frac{1}{T}\sum_k^N \mathbf{J}''_k\cdot\{(\operatorname{grad}\mu_k)_T - e_k\mathbf{E}\}$$

où l'on reconnaît la température absolue T, le « flux de chaleur réduit » $\mathbf{J}'_q$, le champ électrique $\mathbf{E} = -\operatorname{grad}\varphi$ et pour le constituant k de vitesse macroscopique $\mathbf{v}_k$, de densité massique ρ_k, de densité de charge e_k, de potentiel chimique μ_k : le flux massique $\mathbf{J}''_k = \rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^a)$ défini par rapport à une vitesse moyenne arbitraire $\mathbf{v}^a$ telle que

$$(2)\qquad \mathbf{v}^a = \sum_k^N a_k\mathbf{v}_k, \qquad \text{avec} \qquad \sum_k a_k = 1.$$

Le traitement habituel consiste à attribuer en première approximation à cette « production » une forme quadratique. Autrement dit, on lie les vecteurs entre eux par des expressions linéaires, chaque force intervenant explicitement dans l'expression de chaque flux et les coefficients phénoménologiques constituant les éléments d'un tenseur symétrique dont σ est la forme quadratique associée : $L_{ik} = L_{ki}$ (relations de Onsager).

La condition de l'équilibre mécanique établie par Prigogine [2], laquelle s'écrit ici

$$(3)\qquad \sum_k^N \rho_k\{(\operatorname{grad}\mu_k)_T + e_k \operatorname{grad}\varphi\} = \sum_k^N \rho_k\mathbf{X}_k = 0,$$

n'est en général invoquée que pour adopter la vitesse moyenne convenant à chaque problème.

En réalité, sa portée semble plus vaste et plus précise.

. . . .

Rappelons tout d'abord que de Groot et Mazur [1] ont montré comment l'existence d'une relation du type (3) permet de disposer en partie arbitrairement du choix des coefficients d'entraînement L lorsque les $N + 1$ flux $\mathbf{J}'_q/T$ et $\mathbf{J}_k^a$ sont exprimés en fonction des $N + 1$ forces grad T et $\mathbf{X}_k$ ($k = 1, \ldots, N$). Ils ont, en outre, donné la structure des forces qui correspondent biunivoquement à la forme la plus générale des flux.

Nous pouvons alors remarquer que la condition (3) ramène à $N - 1$ au maximum le nombre de forces $\mathbf{X}_k$ linéairement indépendantes. Ce qui signifie que les flux ne sont en fait exprimables *a priori* que dans un espace à N dimensions au plus dont la base sera N vecteurs indépendants choisis parmi les $N + 1$ forces ci-dessus, soit

$$\text{grad}\, T, \qquad \mathbf{X}_k \quad (k = 1, \ldots, N-1). \tag{4}$$

Or l'élimination de $\mathbf{X}_N$ dans l'expression (1) conduit à

$$\sum_k^N \mathbf{J}_k^a . \mathbf{X}_k = \sum_k^{N-1} \mathbf{J}_k^r . \mathbf{X}_k, \tag{5}$$

où, quel que soit le choix primitif de a, on a

$$\mathbf{J}_k^r = \mathbf{J}_k^a - \rho_k \frac{\mathbf{J}_N^a}{\rho_N} = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_N); \qquad \mathbf{J}_N^r = 0 \tag{6}$$

de sorte que ce sont les $N - 1$ flux $\mathbf{J}_k^r$ (exprimant le mouvement des constituants par rapport au N[ième]) qui, avec $\mathbf{J}'_q/T$, sont *univoquement déterminés* par les N forces choisies en (4).

Néanmoins, on peut toujours conserver le choix d'une vitesse de référence arbitraire $\mathbf{v}^a$ à laquelle correspondent les flux $\mathbf{J}_k^a$ à condition de modifier en conséquence les vecteurs de base, c'est-à-dire de substituer aux N forces précédentes les N quantités

$$\text{grad}\, T, \qquad \mathbf{Y}_j = \sum_k^{N-1} A_{jk}^a \mathbf{X}_k \quad (j = 1, \ldots, N-1), \tag{7}$$

avec

$$A_{jk}^a = \delta_{jk} + \frac{a_j \rho_k}{a_N \rho_j} \quad ({}^1).$$

Il s'ensuit que

$$\mathbf{J}_k^r = \sum_j^{N-1} \tilde{A}_{kj}^a \mathbf{J}_j^a \qquad (\tilde{A}^a, \text{ transposé de } A^a). \tag{8}$$

Nous pouvons donc dire que, si le flux $\mathbf{J}_k^r$ peut à juste titre être considéré comme un cas particulier de $\mathbf{J}_k^a$ (celui où $\mathbf{v}^a = \mathbf{v}_N$), le développement thermodynamique qui précède semble, par contre, lui assigner une place privilégiée dans la définition des flux de diffusion, celle qui correspond biunivoquement aux forces de type $\mathbf{X}_k$.

On justifie ainsi une fois de plus le choix de nombreux auteurs dans l'étude des milieux électrochimiques. Outre un incontestable avantage de simplicité, l'utilisation de $\mathbf{J}''_k$, pour ces systèmes, correspond à la définition traditionnelle de certaines grandeurs : c'est le cas des nombres de transport.

On appelle nombre de transport du constituant k la quantité t''_k définie par

$$\frac{t''_k}{e_k} = \frac{\mathbf{J}''_k}{\mathbf{I}} \tag{9}$$

en désignant par **I** la densité totale de courant électrique, soit, compte tenu de l'électroneutralité supposée,

$$\mathbf{I} = \sum_k^{N} \rho_k e_k \mathbf{v}_k = \sum_k^{N-1} e_k \mathbf{J}''_k. \tag{10}$$

Il en résulte qu'il existe autant de nombres de transport que de catégories de flux, mais le nombre de transport t''_k, comme l'a montré Miller ([3]), se confond très exactement avec la définition expérimentale du nombre de Hittorf.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) S. R. DE GROOT et P. MAZUR, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Amsterdam, 1962.

(2) I. PRIGOGINE, *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Paris, Liège, 1947.

(3) D. G. MILLER, *Amer. J. Phys.*, 24, 1956, p. 595.

ÉLECTRONIQUE. — *Émission électronique secondaire de monocristaux de cuivre en fonction de l'orientation du faisceau ionique incident.* Note (*) de MM. **Bernard Fagot** et **Charles Fert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le coefficient d'émission électronique secondaire γ d'un monocristal d'orientation simple (Cu) sous bombardement d'ions (A^+, 50 keV) est mesuré en fonction de la direction du faisceau d'ions primaires par rapport au cristal. Le montage de mesure dérive d'un microscope électronique à émission, ce qui permet un contrôle continu de la surface par observation d'une image. On observe un très net minimum de γ lorsque la direction du faisceau coïncide avec les directions de grande densité atomique de la cible.

L'observation en microscopie à émission secondaire sous bombardement ionique d'un contraste important entre les plages monocristallines d'orientations différentes d'un même métal pur, et les variations de ce contraste [(1), (2)] soulignent l'importance de l'ordre du réseau cristallin dans l'interaction ion-cible qui donne naissance à l'émission secondaire.

L'analyse expérimentale de ce phénomène a été faite à l'aide d'un microscope électronique à émission secondaire [(3), (4)] qui a reçu les modifications suivantes :

a. Une cage de Faraday escamotable est placée au-dessus de l'écran d'observation de l'image (*fig.* 1). Elle recueille le courant électronique émis par la zone de l'objet définie par un diaphragme placé immédiatement au-dessus de l'ouverture de la cage. Les variations de ce courant sont enregistrées après une amplification convenable.

b. L'objet (monocristal d'orientation connue) peut tourner de manière continue autour d'un axe qui coïncide avec celui du microscope. L'enregistrement obtenu au cours de cette rotation donne la variation, en valeur relative, du coefficient d'émission secondaire, à *incidence constante*, en fonction de l'*azimuth* du plan d'incidence.

Avantages et limites du montage. — *a.* L'observation d'une image de la surface de l'objet est utile pour les réglages préliminaires et le contrôle de l'état de la surface.

b. Le diaphragme limitant le faisceau est placé dans le plan d'une image agrandie de l'objet; il sélectionne l'émission d'une zone réduite de l'objet (20 à 500 μ de diamètre); on évite l'intervention des zones périphériques de l'objet où la densité ionique est plus faible et la contamination probable.

c. Par contre, il n'est pas possible dans les conditions actuelles d'obtenir la mesure en valeur absolue du coefficient γ, ni sa variation avec l'angle d'incidence pour un azimuth donné (5).

Résultats expérimentaux (6). — Sur la figure 1 sont regroupés les enregistrements pour des faces Cu (100), (110), (111); l'angle d'incidence est

choisi de sorte que, pour chacune des faces, la direction du faisceau incident se trouve, pour un azimuth convenable, en coïncidence avec la direction dans le cristal de la rangée [110] et, par conséquent, perpendiculaire au plan cristallin de plus grande « transparence » (110) (7) ; on remarque l'importance de la variation relative de γ (1 à 3). La finesse du tracé fait apparaître des variations de γ de l'ordre de 1 %.

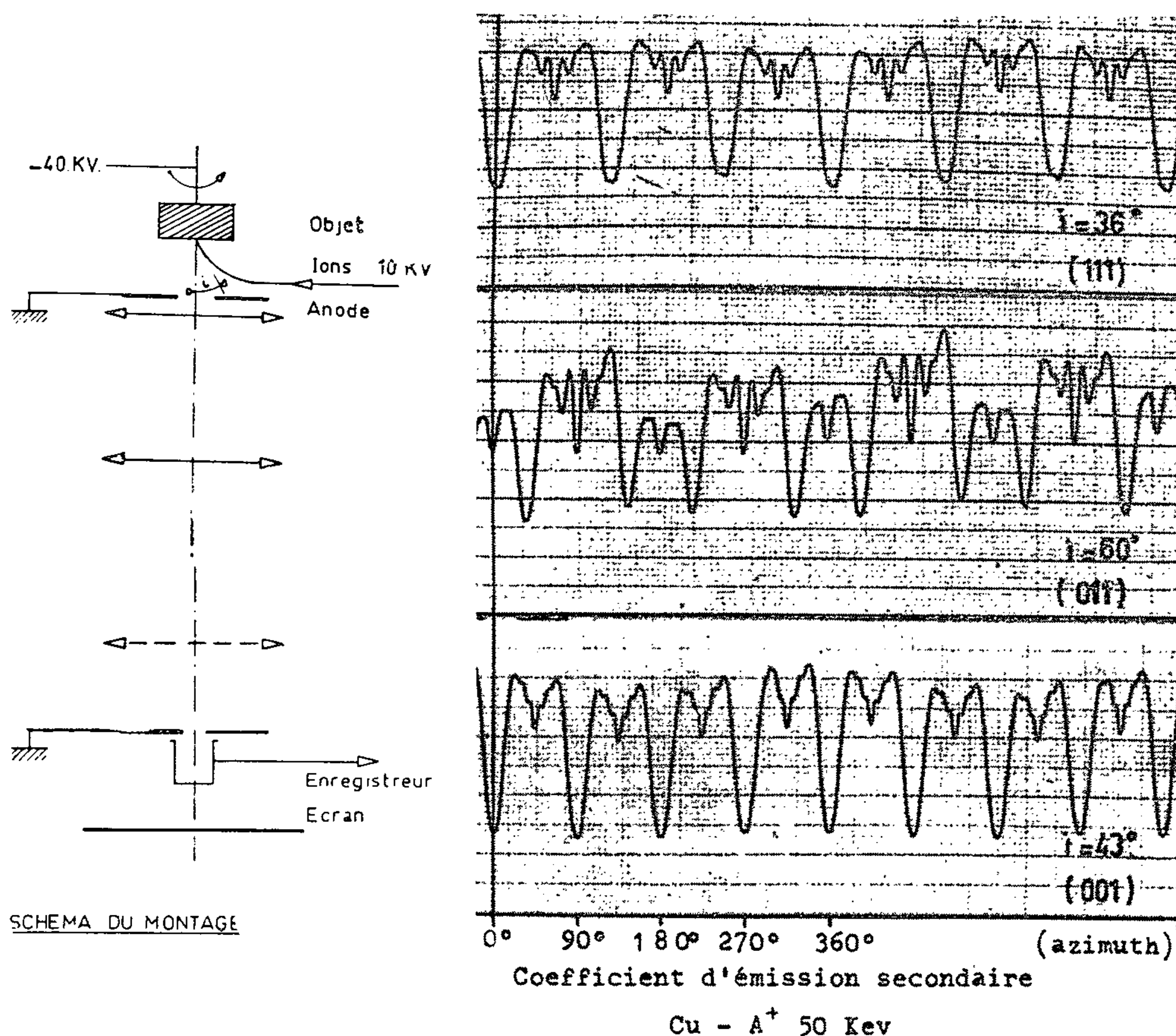


Fig. 1. Fig. 2.

Sur la figure 2 se trouvent des enregistrements correspondant à plusieurs angles d'incidence, pour une face Cu (100). On remarque combien l'aspect de ces courbes varie avec l'incidence. Une interprétation détaillée peut se faire par comparaison avec la projection stéréographique voisine sur laquelle nous avons reporté les pôles des plans les plus importants du réseau avec un diamètre proportionnel à leur « transparence ».

Des enregistrements semblables ont été relevés sur des faces (110) et (111). Quelle que soit la face utilisée, ces enregistrements permettent d'établir une liste *unique* des directions correspondant à des minimums d'importance décroissante (d'après l'amplitude et la largeur de ces mini-

mums). Cette liste est identique à celle des directions de « transparence » décroissante, soit, pour un réseau C. F. C. : 110, 100, 211, 301, 111, 321, 411, 201, 323, 501, 431, etc. *Des minimums correspondant à des directions d'indices encore plus élevés apparaissent également sur les enregistrements et peuvent être indexés.*

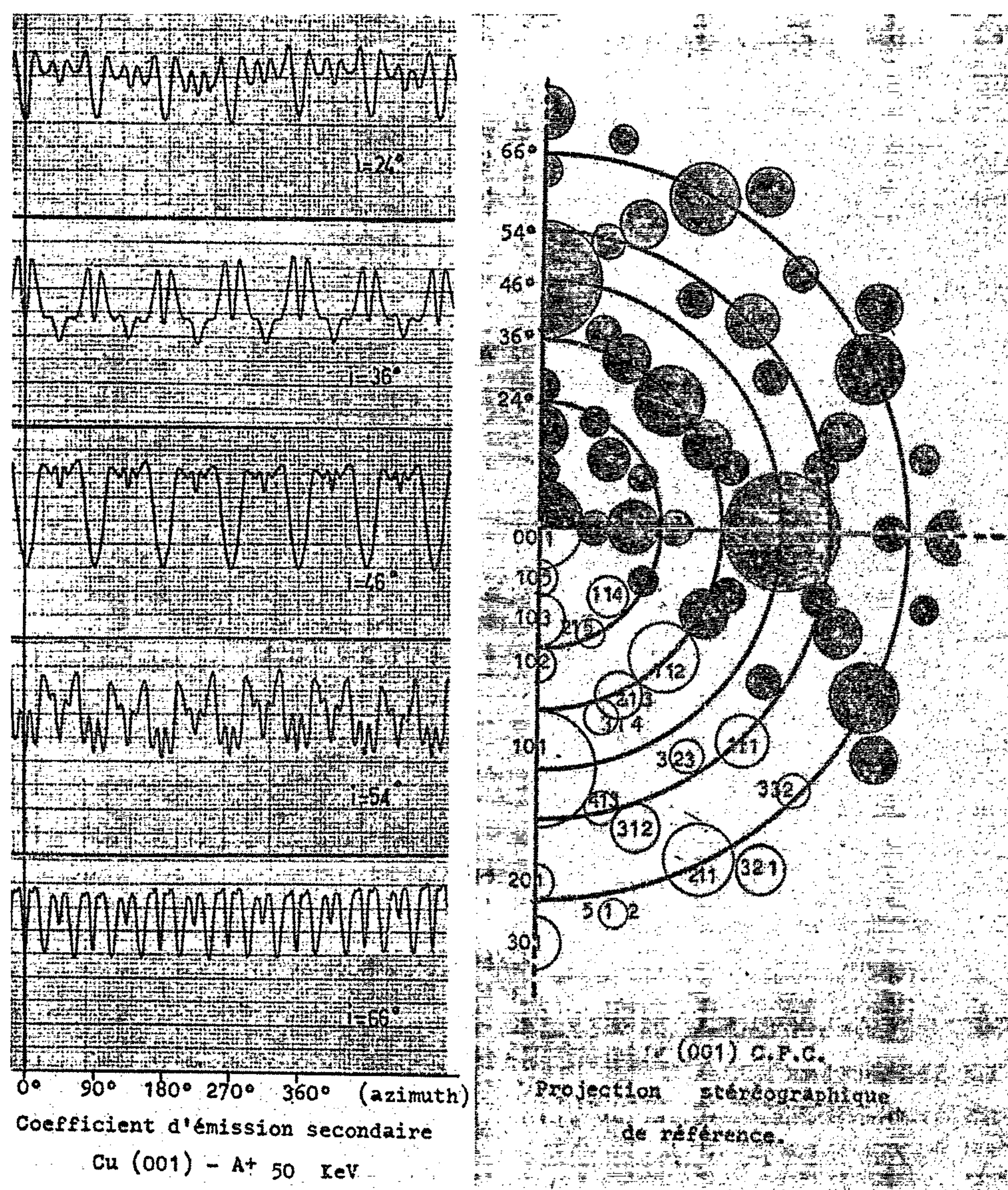


Fig. 3.

Remarques. — 1. La figure 3 montre la relation étroite qui existe entre la projection stéréographique de la face bombardée et les enregistrements obtenus. Le tracé de tels enregistrements permet de connaître, en principe, l'orientation du cristal utilisé au même titre qu'un diagramme de rayons X ([8]). Ainsi, en microscopie électronique à émission, l'examen de

l'image d'un métal quelconque peut être complété par des informations sur l'orientation des grains voisins dans la cible.

2. Les résultats expérimentaux montrent la nécessité de tenir compte de la structure du réseau cristallin pour énoncer une théorie convenable de l'émission secondaire sous bombardement ionique, ce que ne font pas les divers essais actuellement proposés.

3. L'émission secondaire n'est que l'un des phénomènes associés au bombardement ionique d'une cible. Les résultats que nous présentons doivent être rapprochés des résultats expérimentaux obtenus pour la pulvérisation cathodique [(9), (10), (11)] ou des calculs effectués sur le ralentissement des atomes dans un réseau (12). Les mesures d'émission électronique secondaire, par leur commodité et leur finesse, sont susceptibles d'apporter une contribution notable à l'élaboration d'un modèle valable de l'interaction ion incident-réseau cristallin et une meilleure compréhension de ces phénomènes.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) Ch. Fert, N. Colombie, B. Fagot et Phan Van Chuong, *Compte rendu Colloque International du C. N. R. S. sur le bombardement ionique*, Paris, décembre 1961.

(2) B. Fagot et R. Santouil, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2147.

(3) Ch. Fert et R. Simon, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1300.

(4) R. Simon, *Thèse*, Toulouse, 1959.

(5) Des mesures à ce sujet sont en cours sur un montage différent.

(6) Des résultats préliminaires avaient déjà été présentés au Ve *Congrès international de Microscopie électronique*, Philadelphie, 1962 (*voir* par exemple *Advances in Electronics*, Academic Press, 18, p. 306).

(7) La transparence d'un cristal dans la direction [*h*, *k*, *l*] peut être définie comme l'inverse de la « densité atomique projetée » sur le plan perpendiculaire à cette direction.

(8) L'orientation des faces monocristallines dont nous disposions n'étant pas exactement l'orientation simple recherchée, le tracé préalable de quelques enregistrements nous a guidés dans la retouche de ces faces pour obtenir une orientation plus correcte.

(9) P. K. Rol et J. M. Fluit, *Proceedings of the IVth International Conference on ionization phenomena in gases*, Amsterdam, 1960.

(10) J. M. Fluit, *Thèse*, décembre 1963.

(11) O. Almen et G. Bruce, *Nucl. Instr. and Meth.*, 11, 1961, p. 257.

(12) M. T. Robinson et O. S. Oen (à publier au *Journal of Applied Physics*).

OPTIQUE. — *Phénomène de Debye et Sears. Confrontation de notre théorie avec l'expérience ainsi qu'avec deux théories de première approximation : théorie géométrique et théorie de Nagendra Nath.* Note (*) de MM. **Norbert Segard**, **Jean Pouliquen** et **André Defebvre**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

On expose un procédé simplifié de calcul de l'intensité des raies de diffraction de Debye et Sears en tenant compte à la fois de la courbure des rayons et de la diffraction à la sortie du milieu soumis à l'action des ultrasons. Le choix de l'amplitude de variation Δn de l'indice du milieu est discuté. Les résultats des calculs sont comparés à des résultats expérimentaux et à ceux de théories anciennement proposées.

Dans une Note précédente ([1]) nous exposions un nouveau mode de calcul de l'intensité des raies de diffraction de Debye et Sears. Ce phénomène avait déjà fait l'objet de nombreuses études. De celles-ci, nous avons surtout retenu la théorie de Nagendra Nath ([2]) et une théorie purement géométrique développée par O. Nomoto ([3]) et plus récemment par N. Ségard et J. Pouliquen [([4]) à ([7])].

La confrontation avec l'expérience des théories géométrique et de Nagendra Nath ([6]) faisait ressortir leurs limitations respectives. La seconde convient surtout aux faibles niveaux de puissance ultrasonore. Quant à la première, son défaut le plus grave est d'oublier systématiquement une ou deux raies extérieures dues à la diffraction de la lumière et de fausser, par le fait même, l'estimation des intensités des autres raies.

Nous avons donc tenu compte à la fois de la courbure des rayons et de la diffraction propre du système ([1]). Notre calcul montre que l'intensité de la raie d'ordre p est

$$I_p = C(A_p^2 + B_p^2), \tag{1}$$

avec

$$\left.\begin{matrix} A_p \\ B_p \end{matrix}\right\} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos 2p\alpha_1 \left.\begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix}\right\} \varphi(\alpha_1)\, d\alpha_1 \tag{2}$$

et

$$\varphi(\alpha_1) = \frac{2\pi}{\lambda}\left[n_0 z - \Delta n z(1 + 2\cos^2\alpha_0) + \frac{2\Lambda}{\pi}\sqrt{\Delta n n_0}\int_{u_1}^{1}\sqrt{\frac{1-k^2u^2}{1-u^2}}\,du\right]. \tag{3}$$

Rappelons que la variable α_1 est reliée à α_0 par la relation

$$u_1 = \frac{\sin\alpha_1}{\sin\alpha_0} = \frac{cn(\xi, k)}{dn(\xi, k)},$$

avec

$$\xi = \frac{2\pi}{\Lambda}\sqrt{\frac{\Delta n}{n_0}}\, z \qquad \text{et} \qquad k = \sin\alpha_0.$$

[La signification de toutes les notations employées a été donnée dans la Note précédente ([1]).]

Méthode de calcul. — La complexité de la fonction $\varphi(\alpha_1)$ nous a incités à recourir à une méthode purement numérique pour évaluer I_p. Pour ce faire, nous avons adopté un modèle extrêmement simplifié pour calculer par points la fonction $\varphi(\alpha_1)$. Nous considérons les rayons lumineux entrant aux abscisses α_0 de 10 en 10° dans l'intervalle [0°, 90°]. Pour ceux-ci, nous calculons les coordonnées de sortie α_1 (4) et les valeurs correspondantes de $\varphi(\alpha_1)$ (3) pour une excitation ultrasonore donnée, donc en imposant une valeur à l'amplitude de variation d'indice Δn. A partir des dix valeurs connues de $\varphi(\alpha_1)$ nous calculons, par la méthode des trapèzes, les intégrales A_p et B_p (2) pour les valeurs entières du paramètre p. En fait, le nombre des intégrales est limité, car pour des valeurs de p supérieures à une valeur p_1 dépendant du Δn choisi, les valeurs de A_p et de B_p sont voisines de zéro.

Confrontation des diverses théories. — Nos premiers calculs ont fourni les valeurs reportées dans le tableau I où nous avons rappelé celles que donnent simultanément les théories géométrique et de Nagendra Nath.

TABLEAU I.

	Théorie		
p.	géométrique.	nouvelle.	de Nagendra Nath.
	$\Delta n = 2,1.10^{-6}$.	$\Delta n = 2,1.10^{-6}$.	$a = 1,21$.
0	0,265	4,39	4,31
1	2,43	2,43	2,43
2	Manque	0,25	0,22
	$\Delta n = 3,55.10^{-6}$.	$\Delta n = 3,55.10^{-6}$.	$a = 2,04$.
0	0,976	0,38	0,49
1	3,68	3,68	3,68
2	4,55	1,19	1,40
3	Manque	0,16	0,20
	$\Delta n = 6,5.10^{-6}$.	$\Delta n = 6,5.10^{-6}$.	$a = 3,74$.
0	3,08	3,08	3,08
1	1,98	0,022	0,027
2	1,67	3,30	4,15
3	6,16	2,74	3,68
4	Manque	0,84	1,29
5	»	0,11	0,25

La comparaison de ces valeurs est encourageante. Aux faibles valeurs de Δn l'effet prépondérant est visiblement le phénomène de diffraction. Notre théorie transforme la théorie géométrique et l'amène, pour les faibles puissances ultrasonores, à un accord excellent avec celle de Nagendra Nath. Aux plus fortes valeurs de Δn, des écarts apparaissent certes, mais ils restent modérés.

Détermination de Δn. — Restait alors à confronter notre théorie avec l'expérience. Le problème essentiel résidait dans le choix de Δn pour des conditions expérimentales données. Vu les écarts importants de notre théorie avec la théorie purement géométrique, nous avons abandonné le mode d'évaluation de Δn que celle-ci proposait ([6]) et nous nous sommes liés, en première approximation, à la théorie de Nagendra Nath. En repérant les valeurs de la tension d'excitation du quartz V_q pour lesquelles la raie d'ordre zéro est éteinte et en calculant les valeurs de a telles que $J_0(a) = 0$, nous avons tracé une courbe d'étalonnage $a = f(V_q)$. Pour des conditions d'excitation données, nous avons ainsi pu déterminer le paramètre a et donc Δn puisque $a = 2\pi \Delta n (z/\lambda)$. La valeur de z adoptée est restée celle qui était précédemment utilisée ([6]) soit $z = 50$ mm (diamètre du piston électrode).

Confrontation avec l'expérience. Conclusions. — Sur ces bases, nos calculs ont conduit aux résultats du tableau II où les valeurs théoriques de Nagendra Nath ont été rappelées.

TABLEAU II.

p.	Théorie nouvelle.	Valeurs expérimentales.	Théorie de Nagendra Nath.
	$\Delta n = 3{,}23.10^{-6}$.	$V_q = 400$ V.	$a = 1{,}86$.
0	0,924	1,02	0,925
1	3,30	3,30	3,30
2	0,965	1,02	0,925
	$\Delta n = 4{,}80.10^{-6}$.	$V_q = 600$ V.	$a = 2{,}76$.
0	0,28	0,40	0,06
1	1,72	1,72	1,72
2	2,14	2,12	2,42
3	0,57	0,64	0,76
	$\Delta n = 8.10^{-6}$.	$V_q = 1000$ V.	$a = 4{,}60$.
0	3,44	3,44	3,44
1	2,60	2,26	2,56
2	1,10	1,91	1,03
3	5,20	6,55	7,55
4	3,55	4,22	4,82
5	0,78	1,42	1,68

Comparés aux valeurs expérimentales, pour de faibles niveaux ultrasonores, nos résultats apparaissent donc généralement aussi bons (parfois même meilleurs) que ceux de Nagendra Nath. A puissance ultrasonore plus forte ($V_q = 1000$ V) les valeurs de Nagendra Nath et les nôtres sont symétriques par rapport aux valeurs expérimentales.

Cependant la discussion complète ne pourra être établie que lorsque des spectres à plus grand nombre de raies, correspondant aux tensions élevées d'alimentation du quartz, auront été calculés.

Il serait également nécessaire d'améliorer notre procédé de calcul en faisant choix d'un modèle plus précis. Il faudrait pour cela :

— prendre des valeurs de α_0 plus nombreuses : de degré en degré par exemple ;

— tenir compte de la variation d'amplitude en tout point du plan de sortie quand les courbures de rayons sont grandes. Ceci devrait déjà intervenir pour $V_a = 1000$ V;

— choisir enfin une valeur de Δn moins approximative que celle donnée par la théorie de Nagendra Nath ce qui, pour l'instant, n'est possible que par tâtonnements.

La longueur des calculs envisagés amène à penser que seul l'emploi d'un ordinateur électronique permettra de résoudre ces différents problèmes.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) N. Ségard, J. Pouliquen et A. Defebvre, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 127.
(2) Raman et Nagendra Nath, *Proc. Ind. Acad.*, 2, 1935, p. 406-413.
(3) O. Nomoto, *Bull. Kobayashi Inst. of Phys. Res.*, 1951, p. 1-42.
(4) N. Ségard et J. Pouliquen, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 327.
(5) N. Ségard et J. Pouliquen, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4263.
(6) N. Ségard et J. Pouliquen, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4866.
(7) J. Pouliquen, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1962.

(*Faculté Libre des Sciences de Lille*
et *Institut Supérieur d'Électronique du Nord.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Mesure par résonance magnétique des sections efficaces de collision entre un atome de mercure excité dans l'état* 6^3P_1 *et divers gaz*. Note (*) de Mmes **Claude-Annette Piketty-Rives**, **Françoise Grossetête** et M. **Jean Brossel**, présentée par M. Jean Lecomte.

La méthode de « double résonance » a été utilisée pour déterminer les sections efficaces de collision entre un atome de mercure, excité dans l'état 6^3P_1, et divers gaz : gaz rares, N_2, O_2 et H_2.

Les collisions avec un gaz étranger, d'un atome qui se trouve dans un état excité, perturbent l'émission optique à partir de cet état. Le processus a été décrit par Lorentz [1] comme un changement aléatoire de la phase de la vibration émise : dans ce modèle, la fréquence lumineuse est la même avant et après la collision. On peut donc dire que l'atome reste dans le même sous-niveau Zeeman $|m\rangle$ de l'état excité et que l'aimantation longitudinale ne se trouve pas affectée; le temps séparant deux telles collisions est le temps d'amortissement de la « cohérence optique » $\sigma_{m\mu}$ [2] ($|\mu\rangle$, sous-niveau Zeeman de l'état fondamental). On peut aussi envisager les temps d'amortissement des cohérences hertziennes $\sigma_{mm'}$. En fait, la notion générale de collision « déphasante » se révèle peu utile.

On sait, d'autre part [3], que la raie de résonance optique *se dépolarise* en présence d'un gaz : les collisions produisent donc des transferts $|m\rangle \to |m'\rangle$ entre sous-niveaux Zeeman de l'état excité. Dans le cas d'un niveau possédant une structure hyperfine, $|m\rangle$ et $|m'\rangle$ peuvent appartenir à des niveaux hyperfins F et F' différents. On parle alors de transferts hyperfins qu'on peut étudier en excitant l'atome dans l'état hyperfin $|Fm\rangle$, et en regardant l'émission sur la composante $F'\, m'$.

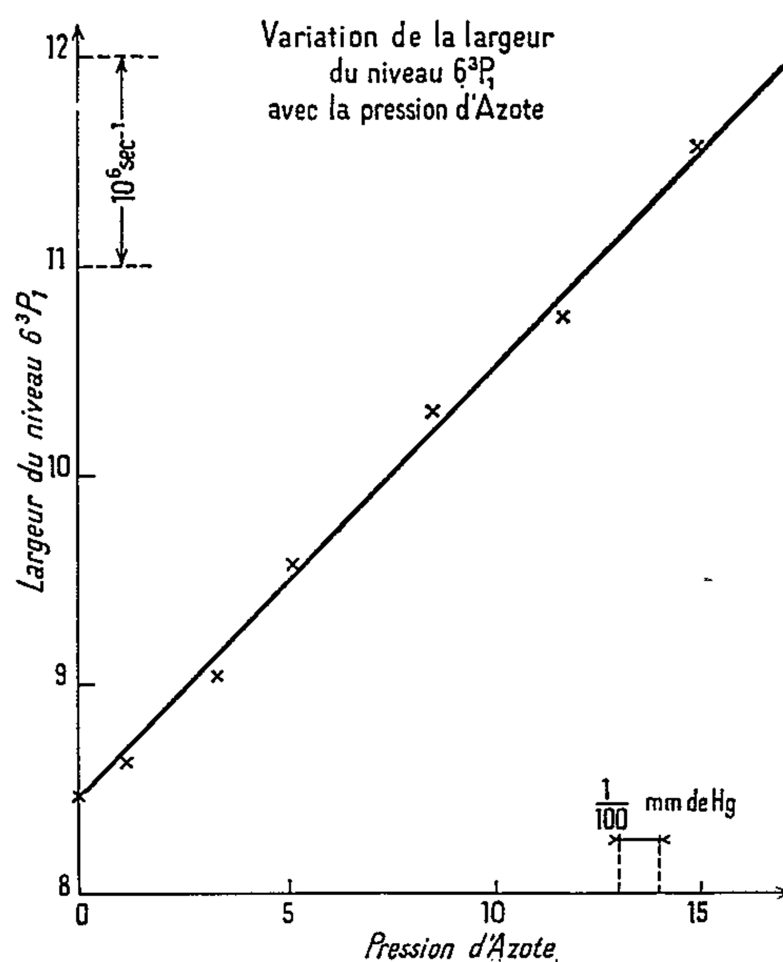
Enfin, sous excitation optique constante, l'intensité de la résonance optique diminue quand la pression de gaz augmente. Les collisions produisent des transferts vers d'autres niveaux, ou encore un retour non radiatif vers l'état fondamental. C'est le phénomène de « quenching ».

On peut définir des sections efficaces pour chacun des processus précédents. Ils interviennent simultanément. L'un quelconque d'entre eux raccourcit la *durée de vie* ou la durée de cohérence de l'état excité et est, par suite, à l'origine d'un élargissement de la raie optique. (Notons qu'il y a d'ailleurs aussi déplacement et changement de la forme de raie.) L'état fondamental n'est perturbé qu'à un degré beaucoup moindre, si bien qu'il n'intervient pas en pratique.

Les mesures optiques correspondantes sont difficiles et entachées d'une grande dispersion. Elles exigent des pressions de l'ordre de l'atmosphère pour produire des élargissements de l'ordre d'une largeur *Doppler*. Nous avons effectué sur l'ensemble des isotopes pairs, les mesures d'élargissement

du niveau 6^3P_1, en utilisant la méthode de « double résonance » ([4]). Ceci présente l'avantage d'observer l'effet des collisions sur le seul niveau excité et de détecter leur effet pour des pressions beaucoup plus basses puisque la transition de radiofréquence a une largeur définie par la durée de vie *naturelle* τ du niveau. Nous avons opéré sur les gaz rares, N_2, O_2 et H_2.

Pour décrire la relaxation du niveau 6^3P_1 par le gaz étranger, il est nécessaire, puisqu'il existe plus de deux niveaux, d'introduire plusieurs temps de relaxation longitudinaux $T_1, \ldots$ (relatifs à σ_{mm}) et plusieurs temps transversaux $T_2, \ldots$ (relatifs à $\sigma_{mm'}$). Dans un modèle simplifié ([5]), on peut faire l'hypothèse que $T_1 = T_2 = \tau_c$ (τ_c, temps séparant deux collisions).



On montre alors que la forme de raie est celle de Majorana — classique en double résonance — mais il est nécessaire de substituer dans les formules θ à τ (les processus de collision et d'émission spontanée n'ayant pas de corrélation entre eux) :

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_c}. \tag{1}$$

Rappelons ([4]) que la largeur à mi-hauteur des courbes de résonance magnétique est alors

$$\Delta\omega^2 = \frac{4}{\theta^2}(1 + 6{,}13\rho^2) \tag{2}$$

(valable pour des valeurs du paramètre $\rho = \gamma H_1$ pouvant atteindre 3, γ, rapport gyromagnétique; H_1, amplitude du champ H. F.), et l'intensité à résonance

$$B = K\frac{\rho^2}{4\rho^2 + 1}. \tag{3}$$

Nous avons calculé [5] le forme de raie dans une autre hypothèse, celle où il existe un seul T_1 et un seul T_2, différent de T_1 : la raie n'a plus alors la forme de Majorana et ne satisfait plus aux relations (2) et (3).

Nous trouvons alors expérimentalement qu'aux faibles pressions de gaz les variations de $\Delta\omega^2$ et de B, avec H_1, sont conformes aux formules (2) et (3) et que les valeurs numériques du paramètre ρ^2, qu'on déduit séparément de (2) et de (3), sont bien égales; à la précision des mesures, si T_1 diffère de T_2, la différence reste inférieure à 20 %.

On peut alors interpréter les mesures de largeur de raie et déterminer θ. On trouve que la formule (1) est vérifiée, $1/\theta$ étant une fonction linéaire de la pression du gaz (exemple : *fig.*, relative à l'azote). On déduit de cette droite la valeur de τ_c à une pression donnée. La probabilité de collision $1/\tau_c$ se relie à la section efficace de collision (faisant intervenir l'ensemble des processus énumérés plus haut) par la relation

$$\frac{1}{\tau_c} = 2N\sigma^2\sqrt{2\pi RT\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)}, \tag{4}$$

M_1, masse de mercure; M_2, N, masse et nombre par centimètre cube d'atomes de gaz étranger, à la température T. Dans la formule précédente, les deux atomes entrant en collision sont assimilés à deux sphères dont la somme des rayons vaut σ. (Certains auteurs prennent pour section efficace : $\pi\sigma^2$.)

En fonction de la pression p du gaz exprimée en millimètres de mercure :

$$\frac{1}{\tau_c} = 1{,}95.10^{19}\sigma^2 p\sqrt{\frac{2\pi R}{T}\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)},$$

On détermine ainsi les valeurs numériques suivantes :

	He.	Ne.	A.	Kr.	Xe.	N_2.	H_2.	O_2.
$\sigma^2.10^{16}$ cm^2.........	12	13	29	57	60	39	16	34

L'expérience a montré [5] que les valeurs précédentes sont les mêmes qu'on opère à des températures de la goutte de mercure de — 28°C (pression : $6{,}30.10^{-5}$ torr) ou de 0°C (185.10^{-6} torr), c'est-à-dire en l'absence ou en présence de diffusion multiple et de l'affinement lié à la diffusion cohérente [6]. Ce résultat n'est pas étonnant, les divers temps de relaxation $T_1, \ldots, T_2, \ldots$ étant certainement peu différents, et les processus de diffusion multiple et de collision restant sans corrélation entre eux. Pour les gaz rares et l'azote, les valeurs que nous obtenons pour la section efficace σ^2 (couvrant l'ensemble des processus) sont très voisines des sections de dépolarisation σ_0^2 (transfert $m \to m'$) mesurées par von Keussler [7], corrigées comme l'indique Olsen [8] : les sections efficaces de « quenching » sont faibles en comparaison de σ^2.

Nous avons fait (9) des mesures semblables sur ^{199}Hg à 14,48 mC et nous avons trouvé une valeur de σ^2 qui, à la précision des mesures, est la même que pour les isotopes pairs.

Notons que Cunningham et Olsen (10) ont fait des mesures analogues utilisant la dépolarisation magnétique de Hanle.

Les sections efficaces précédentes sont en bon accord avec les valeurs théoriques, calculées à partir de l'interaction électrostatique entre les deux atomes (11). Notons que ces collisions sont relativement fortes et ne satisfont pas au critère de moyenne par le mouvement. Cependant la relaxation précédente a pu être calculée (12).

On trouve que les temps d'amortissement T_1 (relatifs à σ_{mm}) et T_2 (relatifs à $\sigma_{mm'}$) diffèrent *peu* les uns des autres. Il est clair que les différentes observables font intervenir des σ_{mm} et des $\sigma_{mm'}$ différents. On doit donc s'attendre à ce que les constantes d'amortissement et les coefficients d'élargissements changent avec l'observable étudiée (par exemple en changeant la polarisation de l'excitation lumineuse ou de la détection). Nos expériences semblent indiquer que, conformément à la théorie, les constantes de temps relatives à σ_{01}, σ_{0-1} et aux populations ne sont pas très différentes.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) H. A. Lorentz, *Proc. Amst. Acad.*, 18, 1915, p. 134.

(2) C. Cohen-Tannoudji, *Thèse*, Paris, 1962 (*Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 423 et 469).

(3) Mitchell et Zemansky, *Excited atoms and resonance radiation*, Cambridge University Press, chap. IV.

(4) J. Brossel, *Thèse*, Paris, 1952 (*Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622).

(5) C. A. Piketty-Rives, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.

(6) M. A. Guiochon, J. E. Blamont et J. Brossel, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 99.

(7) Von Keussler, *Ann. Phys.*, 82, 1927, p. 793 et réf. (3).

(8) L. O. Olsen et coll., *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 107 et 739.

(9) F. Grossetête, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.

(10) D. E. Cunningham et L. O. Olsen, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 691.

(11) F. W. Byron Jr., *Thèse*, 1963, Columbia University, non publiée, *Phys. Rev.* (sous presse).

(12) A. Omont, Communication privée (à paraître).

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Déplacement de la raie de résonance magnétique du niveau 6^3P_1 du mercure par la diffusion multiple cohérente.* Note (*) de M. **Alain Omont**, transmise par M. Jean Lecomte.

Si dans la théorie de la diffusion multiple, on tient compte de certains effets de la dispersion de la vapeur, on est conduit à prévoir une variation de la fréquence de la résonance magnétique de l'état excité; cet effet a été mis en évidence dans une expérience de double résonance sur le niveau 6^3P_1 des isotopes pairs dans le mercure naturel.

Il est bien connu [(1), (2)] qu'en présence de diffusion multiple, les raies de résonance magnétique, obtenues par la méthode de la « double résonance » (3), sont considérablement affinées, leur largeur n'étant plus déterminée par la durée de vie τ d'un atome isolé, mais par une « durée de cohérence » T_e ($T_e > \tau$). Le but de la présente Note est de décrire un autre phénomène ayant pour origine la diffusion multiple cohérente, à savoir le *déplacement de la raie de résonance magnétique de l'état excité.*

La théorie de la diffusion multiple de J. P. Barrat (1) permet de rendre compte, entre autres, de la largeur et de la forme des courbes de résonance magnétique et de dépolarisation magnétique observées dans diverses circonstances, notamment sur le niveau 6^3P_1 du mercure [(1), (2)]. Le résultat final de ce calcul [(1), éq. (II, 19)] se met sous la forme

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[\mathcal{H}, \rho] - \frac{1}{\tau}\rho + \frac{x}{\tau}\left\{\alpha\rho + \frac{1-\alpha}{2F+1}\diamondsuit T_r\rho\right\}, \tag{1}$$

où ρ est la matrice densité de l'état excité de la vapeur, $\mathcal{H}$ le Hamiltonien atomique, F la valeur du moment cinétique total de l'état excité, $\diamondsuit$ la matrice unité d'ordre $2F+1$, et α une constante réelle positive inférieure à l'unité; le paramètre $x < 1$ caractérise l'importance de la diffusion multiple : il est nul en son absence. Le terme $(x\alpha/\tau)\rho$ représente la partie « cohérente » de la diffusion multiple : les termes non diagonaux ne disparaissent plus avec la constante de temps τ, mais avec un temps d'amortissement $T_e = \tau/(1-\alpha x)$.

On peut montrer que, si l'on tient compte de certains effets peu importants, liés à la dispersion anormale de la vapeur et négligés dans la théorie de Barrat, il apparaît, dans l'équation d'évolution de ρ, outre les termes réels de l'équation (1), des termes *imaginaires* dus aussi à la diffusion multiple : il est clair qu'ils correspondent à un déplacement de la raie de résonance magnétique. Le calcul complet, calqué sur celui de Barrat, sera publié ultérieurement; il est assez complexe, mais une image semi-classique permet de saisir l'origine du phénomène.

Chaque atome excité, soumis à la résonance magnétique, possède un moment magnétique $\vec{M}$ qui a une composante transversale (en toute

rigueur dès que $F > 1/2$, la connaissance de $\langle \vec{M} \rangle$ n'est plus suffisante pour décrire l'état de l'atome; pour simplifier, nous raisonnerons néanmoins sur le vecteur $\vec{M}$ classique). Dans un champ $\vec{H}_0$, $\vec{M}$ précesse autour de $\vec{H}_0$ à la fréquence de Larmor. Considérons l'atome B excité par diffusion multiple cohérente à partir de l'atome A : soit $\vec{M}_B$ le moment magnétique de B à l'instant de son excitation, $\vec{M}_A$ celui de l'atome A au même instant s'il avait conservé son excitation; *si l'on néglige la précession des atomes pendant le temps de propagation du photon et la dispersion de la vapeur*, le résultat de Barrat se traduit par le fait que le vecteur $\vec{\vec{M}}_B$, obtenu en faisant la moyenne de $\vec{M}_B$ par rapport aux différentes directions de AB, est parallèle à $\vec{M}_A$: la disparition de $\vec{M}_A$ se trouve immédiatement suivie de l'apparition de $\vec{\vec{M}}_B$ qui lui est parallèle; l'aimantation globale disparaît donc de la vapeur avec une constante de temps, qui est plus longue que la durée de vie.

En fait, si l'on tient compte de tous les effets liés à la propagation du photon de A à B, $\vec{M}_A$ et $\vec{\vec{M}}_B$ ne sont pas parallèles, mais légèrement *déphasés* : l'aimantation globale de la vapeur n'est pas dirigée suivant $\vec{M}_A$; il s'ensuit une modification apparente de la fréquence de Larmor. L'origine physique de ce déphasage est double :

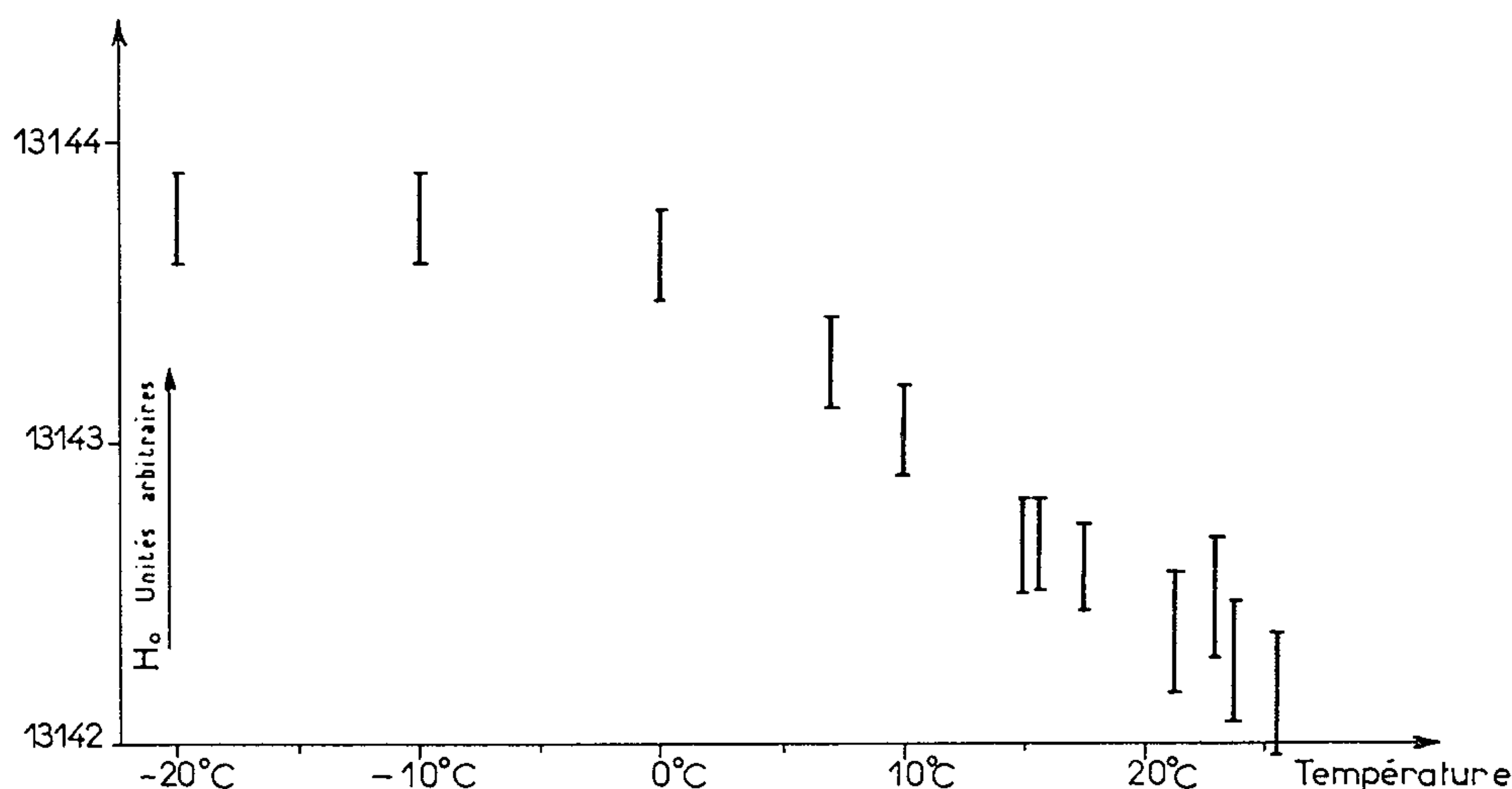
a. Si l'on néglige la dispersion de la vapeur, le photon qui transmet à l'atome B l'état d'orientation angulaire de l'atome A, met un temps bien défini non nul θ pour se propager de A à B. L'atome B est donc excité à l'instant t avec un état angulaire identique (en moyenne) à celui de l'atome A à l'instant $t - \theta$.

b. La dispersion anormale de la vapeur complique notablement l'interprétation du phénomène : la définition d'un temps de propagation du photon n'est pas possible dans tous les cas, en outre le milieu présente la dispersion rotatoire magnétique. C'est par l'intermédiaire de son état de polarisation que le photon, émis par A, transmet à B l'information sur l'état angulaire de A. La présence d'un milieu fortement dispersif entre A et B fait que l'état de polarisation du photon est modifié au cours de son trajet. L'effet global de la dispersion est complexe, mais il s'apparente d'une certaine façon à la rotation Faraday diamagnétique. On trouve donc que $\vec{\vec{M}}_A$ et $\vec{\vec{M}}_B$ ne sont plus parallèles, mais en général déphasés.

Le calcul montre, qu'au point de vue ordre de grandeur, l'effet *b* est en général beaucoup plus important que l'effet *a* pour des cellules dont les dimensions valent quelques centimètres. Au point de vue signe, l'effet *a* entraîne un ralentissement de la fréquence de Larmor globale de la vapeur.

Quant à l'effet *b*, il faut distinguer la contribution à la dispersion anormale de l'isotope, auquel appartiennent les atomes A et B dont l'effet est une accélération de la fréquence de Larmor, et la contribution des autres isotopes, qui correspond à un ralentissement; le premier de ces deux effets est généralement prépondérant, on prévoit donc une augmentation apparente du facteur de Landé g_J.

La théorie montre que tant que la fréquence de Larmor est beaucoup plus petite que la largeur Doppler, la variation relative $\Delta g_J/g_J$ doit être indépendante du champ magnétique H_0. $\Delta g_J/g_J$ croît avec la densité atomique, mais il semble qu'une saturation assez rapide de l'effet est à attendre pour les fortes tensions de vapeur; cette valeur limite n'a pu être calculée avec précision, mais elle est de l'ordre de 10^{-4} pour le niveau $6\,^3P_1$ des isotopes pairs du mercure.



L'expérience a été réalisée sur ces isotopes pairs dans une cellule de mercure naturel avec le dispositif expérimental classique ([3]). Les fréquences utilisées furent de 144 et 340 MHz; quant à la tension de vapeur, elle était réglée par la température de la goutte de mercure; le domaine exploré s'étend de — 20 à + 25°C. L'ensemble de ces isotopes était excité simultanément par une lampe à mercure naturel, celle-ci permettait aussi de produire l'orientation, par pompage optique, de ^{199}Hg : le champ magnétique pouvait être ainsi étalonné par la résonance nucléaire de cet isotope dans l'état fondamental. Le courant produisant H_0 était mesuré par une méthode potentiométrique; on repérait à 10^{-5} près le courant correspondant à la résonance de ^{199}Hg.

Avec la fréquence de 144 MHz, la variation de la valeur du champ de résonance du niveau $6\,^3P_1$ en fonction de la densité de vapeur était à peine supérieure à la dispersion des mesures. Par contre, la figure donne

les résultats à 340 MHz. A chaque température, 4 mesures ont été effectuées, tous les points tombent à l'intérieur des barres d'erreur tracées. Il est difficile de comparer, de façon valable, l'effet observé aux prévisions théoriques : celles-ci ne sont précises qu'aux faibles températures, domaine dans lequel l'incertitude sur les mesures est de l'ordre de grandeur de l'effet. En outre, on observe dans les expériences décrites ici l'effet global des isotopes pairs : l'importance relative de la contribution de chacun d'entre eux, aux différentes températures, est difficile à évaluer. Néanmoins, le signe de l'effet et son ordre de grandeur (10^{-4}) sont ceux que prévoit la théorie. Les résultats actuels ne permettent pas de voir si l'effet atteint ou non une limite (saturation) dès 25°C.

La valeur absolue obtenue pour le facteur de Landé, en l'absence de diffusion multiple, est

$$g_J = 1,4861 \pm 0,0001$$

(on a obtenu la même valeur à 144 MHz). L'erreur indiquée représente environ cinq fois la dispersion moyenne des mesures. Ceci est en excellent accord avec les mesures les plus récentes [(4), (5)].

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) J.-P. BARRAT, *Thèse*, Paris, 1959 (*J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 541, 633 et 657).
(2) M.-A. GUIOCHON, J.-E. BLAMONT et J. BROSSEL, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 99.
(3) J. BROSSEL, *Thèse*, Paris, 1952 (*Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622).
(4) J. N. DODD, *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1961, p. 65.
(5) H. R. HIRSCH, *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, 1961, p. 1192.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur les caractéristiques diélectriques de produits organiques à l'état de liquide surfondu.* Note (*) de MM. **Guy Martin** et **Jean Meinnel**, transmise par M. Jean Lecomte.

L'étude des spectres hertziens de nombreux produits organiques, à l'état de liquide surfondu (après vitrification par trempe ou dans l'état « huileux »), a permis de montrer que leur spectre hertzien comporte au moins deux régions de dispersion.

La région d'absorption la plus intense est caractérisée par une énergie d'activation élevée ($U > 1$ eV), une forte entropie ($S > 100$ cal.mole^{-1}.deg^{-1}), ce qui pourrait caractériser la réorientation de groupements de molécules. Enfin la zone de vitrification a pour limite supérieure une température T_V, qui est environ les 2/3 de la température de cristallisation.

1. Introduction. — Ainsi que nous l'avons montré par étude des propriétés diélectriques entre 10^2 et 3.10^6 Hz [1], on peut faire vitrifier le bromures de *n*-butyle et de *n*-amyle lors d'un refroidissement brusque (trempe). Nous avons étendu cette étude diélectrique : aux dérivés normaux monosubstitués à faible condensation en carbone $C_nH_{2n}X$ (où X = Cl, Br, I, CN ou OH et $3 \leq n \leq 8$) [2], à des dérivés polyhalogénés d'alcanes normaux et à des composés éthyléniques polaires.

Cette étude permet d'établir quelques caractéristiques diélectriques de verres et liquides organiques surfondus.

2. Permittivité des verres et liquides surfondus. — 2.1. *Refroidissement.* — La possibilité de vitrification dépend fortement de la structure du composé et de la vitesse de refroidissement du liquide.

Cas 1. — Le composé refroidi lentement, cristallise à la température de fusion T_F en un cristal C. Le produit trempé vitrifie; on ne constate alors aucune variation de ε' lors du passage par T_F; à une température $T_V < T_F$, il y a une forte diminution de ε'_0, le liquide surfondu se fige en un verre caractérisé par de faibles valeurs de $(\varepsilon' - n_D^2)$ et de ε''. Les composés $C_nH_{2n}X$ vitrifient pour $n \geq 4$.

Cas 2. — Même à très grande vitesse ($\simeq 40°$ mn^{-1}), le produit cristallise toujours à T_F en un cristal C. Ce cas intéresse les halogénures de propyle pour lesquels le solide présente de faibles bandes [2].

2.2. *Réchauffement lent des produits vitrifiés.* — *Cas* 1. — Certains produits vitreux réchauffés redonnent réversiblement le liquide surfondu, qui reste métastable jusqu'à une certaine température T_R, où il cristallise en un cristal C' (C' pourra être différent de C) [[1], [3], [4]].

Ce cas est illustré par les figures 1 relatives au chlorure de *n*-butyle. On remarque l'existence d'au moins deux zones de dispersion (*fig.* 1 *c*) :

$$U \simeq 1 \text{ eV}; \quad S \simeq 170 \text{ cal/mole}^{-1}\text{deg}^{-1}; \quad \log_{10} A \simeq 48; \quad T_V \simeq 115°\text{K}.$$

Les autres composés $C_nH_{2n+1}X$ donnent de tels liquides surfondus dont les domaines de stabilité ont une importance variable ([2]) :

Les composés

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} \!\!>\! C = C \!<\!\! \begin{matrix} CN \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \quad \text{pour} \quad R = CH_3 \text{ et } C_2H_5$$

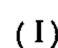
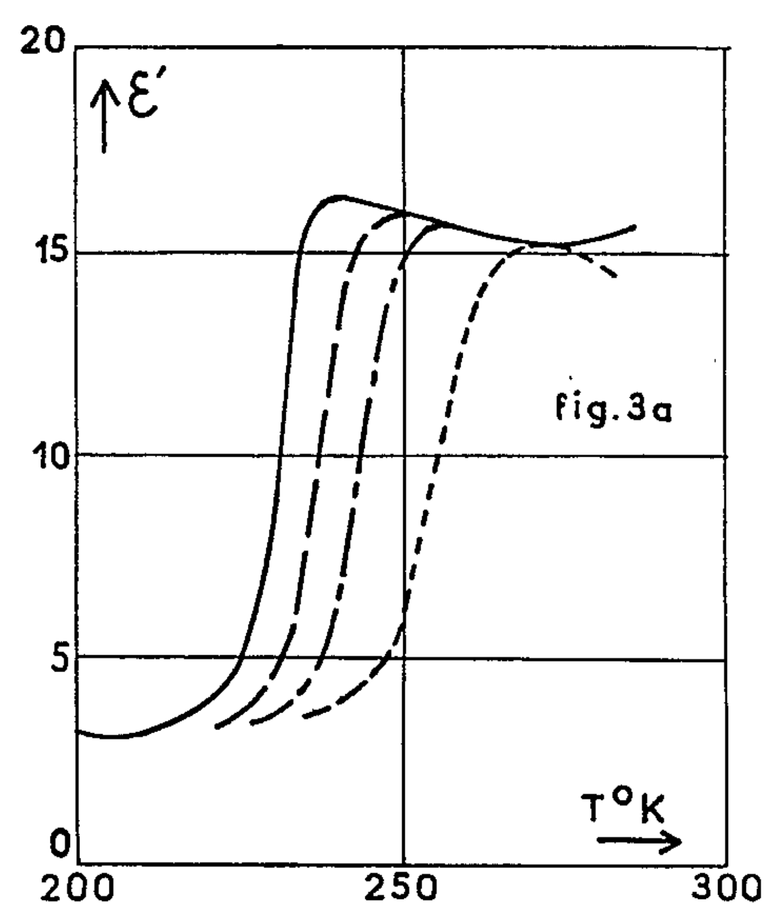
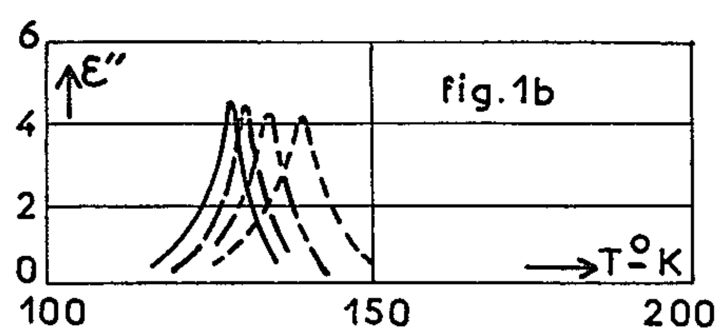
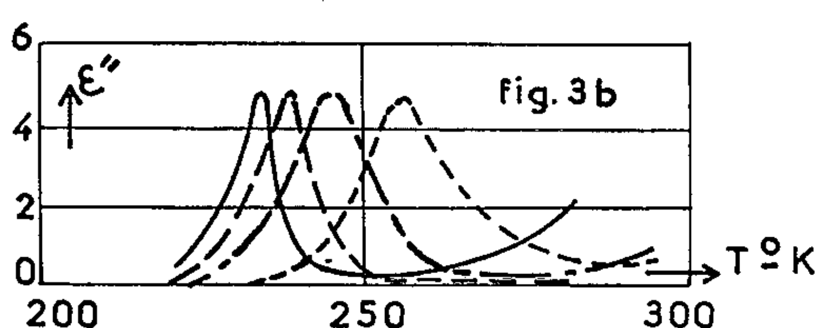
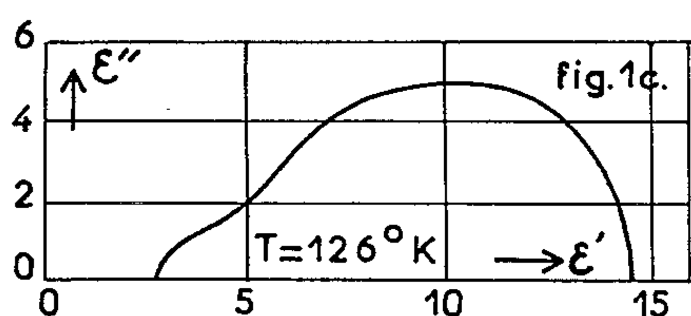

(I)

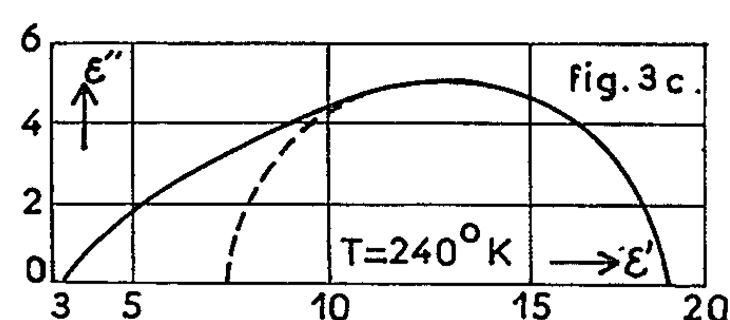
fig. 1a







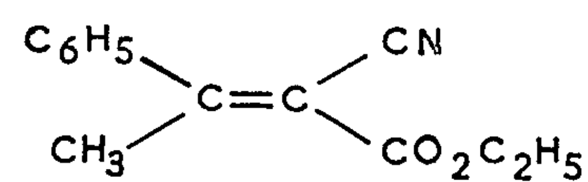




PERMITTIVITÉ DU CHLORURE DE n. BUTYLE

———— 5 10² Hz
— — — — 5 10³ Hz
—.—.— 2 10⁴ Hz
- - - - - 10⁶ Hz

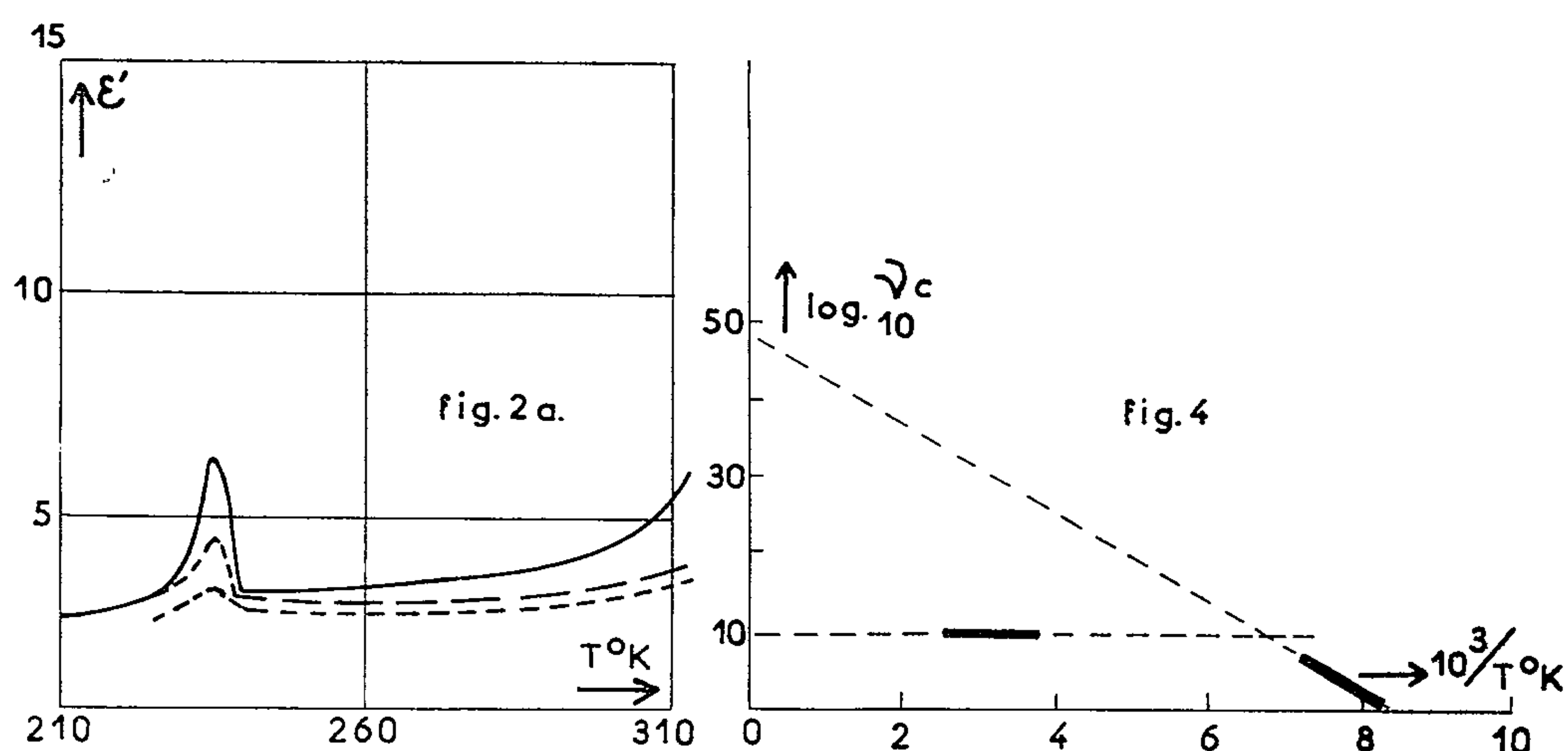
PERMITTIVITÉ DE

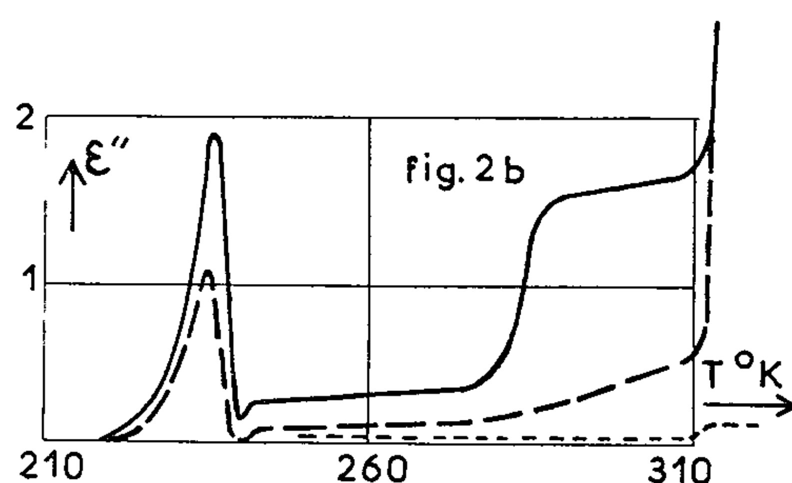


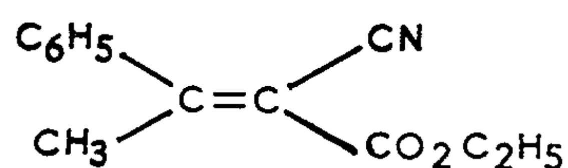
Origine : huile

———— 2 10³ Hz
— — — 2 10⁴ Hz
—.—.— 2 10⁵ Hz
- - - - - 2 10⁶ Hz

ont été préparés par R. Carrié ([5]). La méthode de préparation conduit à l'obtention des deux isomères éthyléniques; l'un peut être isolé sous forme cristallisée, le second est sous forme d'une « huile », contenant en une solution une petite quantité du premier isomère.







Les figures 2 *a* et 2 *b* sont relatives au réchauffement du verre que donne la trempe du liquide obtenu par fusion des cristaux ($R = CH_3$). Elles montrent que cet isomère éthylénique fournit bien un verre, puis un liquide surfondu, qui cristallise spontanément vers 240°K; $T_v \simeq$ 210°K.

Cas **2**. — Certains composés ne cristallisent pas lors du réchauffement (sauf dans des circonstances exceptionnelles). La courbe $\varepsilon' = f(T)$ est réversible : par exemple pour le glycérol ([6]) et les diols en général ([7]).

Le mélange « huileux » des isomères du produit (I) en fournit un exemple. Les figures 3 *a* et 3 *b* sont relatives à l'huile refroidie à 0,5 deg.mn^{-1} :

$$U \simeq 1,5 \text{ eV}; \quad \log_{10} A \simeq 38; \quad T_V \simeq 210^\circ K.$$

De nombreux composés analogues, où R est variable et le radical phényl substitué, donnent des résultats analogues.

3. Caractéristiques des domaines d'absorption hertzienne de liquide surfondu. — *a*. La température T_V se relie à la température de fusion T'_F du cristal C' : $T_V/T'_F \simeq 0,68$. Ce résultat est à rapprocher de celui relatif aux verres minéraux [8].

Dans le cas des « huiles » cette remarque permettrait de prévoir le point de fusion du produit.

b. Pour la zone du liquide surfondu on calcule ($\nu_c = Ae^{U/kT}$), $\log_{10}A$, S et U.

b_1. L'énergie U demeure toujours grande, de l'ordre de 1 eV, elle dépend d'ailleurs de la vitesse de trempe et elle reste très nettement supérieure à celle déterminée, en zone centimétrique dans le liquide [9]. C'est ce que traduit la figure 4 relative au n-C_4H_9Br.

b_2. $\log_{10}A$ est toujours supérieur à 30 [valeur beaucoup plus grande que celle du liquide (< 20)], S aussi très grand. Il s'agirait de la réorientation d'agrégats moléculaires même pour les produits non oxygénés. Ainsi les propriétés *b* permettent d'envisager une distinction entre liquide et liquide surfondu dans le cas de composés moléculaires.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) J. Meinnel et G. Martin, *C. R. du 10e Colloque Ampère*, Leipzig, 1961, fascicule spécial.

(2) G. Martin, J. Meinnel, *C. R. du 12e Colloque Ampère*, Bordeaux, 1963 (sous presse).

(3) A. Turkevich et C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 737.

(4) Mme F. Freymann, R. Freymann et Mme M. Jaffrain, *C. R. du 11e Colloque Ampère*, Eindhoven, 1963; Mme M. Jaffrain, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2958.

(5) R. Carrié, *Thèse*, Rennes, 1962.

(6) A. K. Schultz, *Inaugural dissertation*, Saarbrucken, 1954.

(7) Mme Cl. Moriamez, *Thèse*, Lille, 1960.

(8) A. Winter, *Formation et nature de l'état vitreux*, Paris, 1952.

(9) J. Wyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 378.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences de Rennes.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Extension du système* $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ *de la molécule* BCl. Note (*) de MM. **Guy Pannetier**, **Pierre Goudmand**, Mlle **Odile Dessaux** et Mme **Irène Arditi**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du spectre émis par le passage de traces de BCl_3 dans une décharge électrique à travers l'argon a permis l'observation de 57 nouvelles bandes dont 52 ont pu être classées et attribuées chacune aux systèmes $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ de l'une des deux molécules ^{10}BCl ou ^{11}BCl. En particulier, les séquences $v' - v'' = -3$ et $v' - v'' = -4$ ont été mises en évidence.

Un dédoublement des têtes Q pour certaines bandes de BCl pour lesquelles $B' - B'' \neq 0$ est prévisible par la théorie et a déjà été observé pour la bande 4,4; il a été mis en évidence au cours du présent travail pour les bandes 5,6, 6,7 et 7,9.

Introduction. — Découvertes par W. Jevons (¹) les bandes de BCl ont été étudiées par E. Miescher (²), puis par G. Herzberg et W. Husley (³). Ce dernier travail a permis d'établir de façon certaine l'appartenance de ces bandes à un système $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ ainsi que les données vibrationnelles et rotationnelles de cette molécule.

Nous avons repris ces investigations par l'observation de l'émission obtenue par l'introduction de traces de BCl_3 dans une décharge non condensée à travers un gaz inerte (argon ou hélium).

Dispositif expérimental. — Le tube à décharge (1 kVA sous 10 000 V) est analogue, à quelques modifications près quant aux pièges, à celui décrit par H. Schuler (⁴); le trichlorure de bore est introduit dans la partie de l'appareil comprise entre les deux pièges, l'observation spectroscopique ayant lieu axialement par rapport à celle-ci.

Les spectres ont été pris sur plaques « Ilford Astronomical » à l'aide d'un spectrographe type « Littrow », Hilger E 478 donnant une dispersion de 5 Å/mm dans la région étudiée (entre 2 600 et 3 000 Å), la durée moyenne des poses était de 30 mn environ.

L'argon et l'hélium étaient des produits commerciaux purs utilisés après déshydratation sur P_2O_5; BCl_3 était un produit R.P, livré en ampoule scellée : les isotopes ^{10}B et ^{11}B y étaient présents dans le rapport approximatif normal 1 : 4.

Résultats expérimentaux et interprétations. — L'emploi de l'hélium entraînant la présence de bandes d'impuretés nombreuses dues à l'azote et à l'oxygène, l'argon a été préféré. Dans ce cas, la seule émission notable d'impureté consiste en des bandes du système $^2\Sigma - {}^2\Pi$ de SiCl, les bandes de NO et BO apparaissant de façon négligeable.

En dehors des bandes du système $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ de BCl signalées par G. Herzberg et W. Husley (³) qui sont toutes présentes, nous observons 57 nouvelles émissions.

La plupart d'entre elles ont pu être attribuées aux systèmes $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ des molécules ^{10}BCl et ^{11}BCl en tenant compte des constantes rotationnelles et vibrationnelles proposées précédemment (³) et en apportant une correction

TABLEAU I. — Respectivement de haut en bas dans chaque case tête Q de ^{11}BCl et tête P ou R de cette molécule.

v''.	v'. 0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
0...	†	2 660,2	-	-	-	-	-	-	-
	†	-	-	-	-	-	-	-	-
1...	†	†	2 662,1	2 608,3 (*)	-	-	-	-	-
	†	†	-	-	-	-	-	-	-
2...	2 847,7 (*)	†	†	2 865,2	2 613,4 (*)	-	-	-	-
	-	†	†	-	[2 610,1]	-	-	-	-
3...	2 914,7 (*)	†	†	2 723,9	2 669,7	2 619,9 (*)	-	-	-
	2 915,7 (*)	†	†	-	[2 658,1]	2 618,0 (*)	-	-	-
4...	2 984,4 (*)	2 912,3 (*)	†	2 784,4	2 727,8	2 675,7	2 627,9	-	-
	-	[2 913,4]	†	-	-	-	2 626,8 (*)	-	-
5...	-	2 980,9 (*)	2 911,1 (*)	† (*)	2 787,7	2 733,3	2 683,7	2 638,4	-
	-	-	[2 912,3]	-	2 791,0	-	2 681,8 (*)	2 637,5 (*)	-
6...	-	-	-	2 911,1 (*)	2 848,7	2 792,8	2 740,7	2 694,4 (*)	2 651,3 (*)
	-	-	-	[2 912,3]	-	-	2 738,0	-	2 650,6 (*)
7...	-	-	-	-	2 913,4 (*)	2 853,9	2 799,6	2 750,6	2 706,4 (*)
	-	-	-	-	[2 914,7]	-	2 792,9 (*)	2 752,1 (*)	-
8...	-	-	-	-	-	2 917,0 (*)	2 860,4 (*)	2 809,2 (*)	2 763,1
	-	-	-	-	-	[2 918,3]	-	2 806,8 (*)	2 761,9 (*)
9...	-	-	-	-	-	-	2 923,5 (*)	2 869,5 (*)	-
	-	-	-	-	-	-	-	2 864,7 (*)	-
10...	-	-	-	-	-	-	-	-	2 881,2 (*)
	-	-	-	-	-	-	-	-	2 879,4 (*)

(*) Bandes nouvelles.
† Bande existante non repérée par suite d'une trop grande intensité.
[ ] Bande superposée à une autre plus intense.

TABLEAU II. — *Tête Q de la molécule* ^{10}BCl.

v''.	v'. 0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
0.........	†	2 658,1	-	-	-	-	-	-	-
1.........	†	†	[2 660,2]	-	-	-	-	-	-
2.........	-	†	†	2 663,7	2 610,1 (*)	-	-	-	-
3.........	2 622,4 (*)	†	†	2 724,4	2 668,6	2 617,2 (*)	-	-	-
4.........	-	2 919,6 (*)	†	2 787,0	2 728,6	2 675,1	2 626,3 (*)	-	-
5.........	-	-	[2 914,7]	2 852,1 (*)	2 790,7	2 734,7	2 683,8 (*)	2 637,9 (*)	-
6.........	-	-	-	2 918,3 (*)	2 854,9 (*)	2 796,1	2 743,0 (*)	-	-
7.........	-	-	-	-	2 920,8 (*)	2 859,7 (*)	2 804,0 (*)	2 753,9 (*)	-
8.........	-	-	-	-	-	-	2 866,9 (*)	-	2 767,9 (*)
9.........	-	-	-	-	-	-	-	2 877,1 (*)	-
10.........	-	-	-	-	-	-	-	-	2 890,5 (*)

de signe à la valeur γ_e relative à l'état supérieur $^1\Pi$ ($\gamma_e = -0,00050\ \text{cm}^{-1}$). Ces constantes indiquent pour toutes séquences telles que $v' - v'' < 0$ l'existence d'une « tête de têtes de bandes » résultant d'une inversion du signe de $\Delta G' - \Delta G''$ [(5), p. 160]; plusieurs de ces séquences apparaissent très resserrées, particulièrement celle de $v' - v'' = -3$ dont l'ensemble des bandes de la 0,3 à la 5,8 présente l'aspect d'une structure rotationnelle s'étendant sur 6 Å environ; de même pour la séquence $v' - v'' = -2$, les quatre premières bandes semblent confondues en une seule d'intensité importante dégradée vers le violet sur 1,8 Å.

Comme on peut le voir sur les tableaux ci-contre (I et II) : 21 bandes ont été attribuées à des branches Q de l'isotope ^{11}BCl, 19 autres à des branches Q de l'isotope ^{10}BCl, 12 enfin, à des branches P ou R de l'isotope ^{11}BCl.

D'autre part, la théorie de formation des branches Q prévoit [(5), p. 173], outre la tête normale correspondant à $J = -1$, une tête secondaire dans les conditions suivantes relatives aux constantes rotationnelles

$$B_{v'} - B_{v''} \neq 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{B_{v'} - B_{v''}}{D_{v'} - D_{v''}} > 0.$$

Pour la bande 4,4, nous avons observé ce dédoublement signalé précédemment (3); deux têtes Q et Q′ existent également pour la bande 5,6, leur écart étant en accord avec la valeur $J = 44$ ($\sim 0,3$ Å) prévue par la théorie; les bandes 6,7 et 7,9 présentent également de tels dédoublements mais la non-connaissance des valeurs des D_v ne permet pas la prévision théorique de ceux-ci.

Enfin, cinq bandes situées respectivement à 2 697,5, 2 703,5, 2 749,3, 2 748,8 et 2 878,8 Å semblent avoir comme origine BCl ou BCl_2 mais n'ont pu être classées dans un schéma vibrationnel.

Conclusion. — Cette étude nous a permis de classer 52 bandes de l'une des deux molécules ^{10}BCl ou ^{11}BCl dont l'étude était compliquée par la structure particulièrement resserrée des émissions.

Les formules vibrationnelles indiquées par G. Herzberg et W. Husley (3) se sont révélées excellentes pour une extrapolation à des niveaux non observés par ces auteurs.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) W. Jevons, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 106, 1924, p. 174-194.
(2) E. Miescher, *Helv. Phys. Acta*, 8, 1935, p. 279-308.
(3) G. Herzberg et W. Husley, *Can. J. Res.*, A, 19, 1941, p. 127-137.
(4) H. Schuler, *Spectrochim. Acta*, 4, 1950, p. 85-92.
(5) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, London, 1957.

*(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Paris,
Centre d'Orsay, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)*

SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE. — *Sur une particularité spectrale de l'imidazole observée en présence de substances électrophiles.* Note (*) de Mme SIMONE CHAMPY-HATEM, transmise par M. Jean Lecomte.

En présence de substances exerçant un effet électron accepteur fort, l'imidazole accuse, dans la région ultraviolette, une particularité spectrale qui révélerait une attaque nucléophylique amorcée par le doublet de son azote basique. La particularité déjà observée sur la thalidomide et le phtalimide est étudiée sur le processus évolutif de l'anhydride phtalique dans l'eau.

La dégradation de la thalidomide et du phtalimide à pH > 7 a fait l'objet d'une étude récente dans l'ultraviolet. Une première étape de cette dégradation se ramène à la scission hydraulytique du phtalimide et, dans la généralité des cas, l'attaque est menée par les oxhydriles [1].

En présence du noyau imidazole, le processus semble différent. La réaction est plus lente et les deux points isobestiques s'éloignent l'un de l'autre (*fig.* 1 et 2).

Afin de la serrer, j'ai transposé la question dans un champ plus étroit. On sait que l'anhydride phtalique (anh. pht.) une fois en phase aqueuse, se transforme en acide phtalique suivant un processus lent, et que la réaction est accélérée en milieu alcalin. Les transactions électroniques sont de la même espèce que dans l'étude antérieure, mais, leur examen

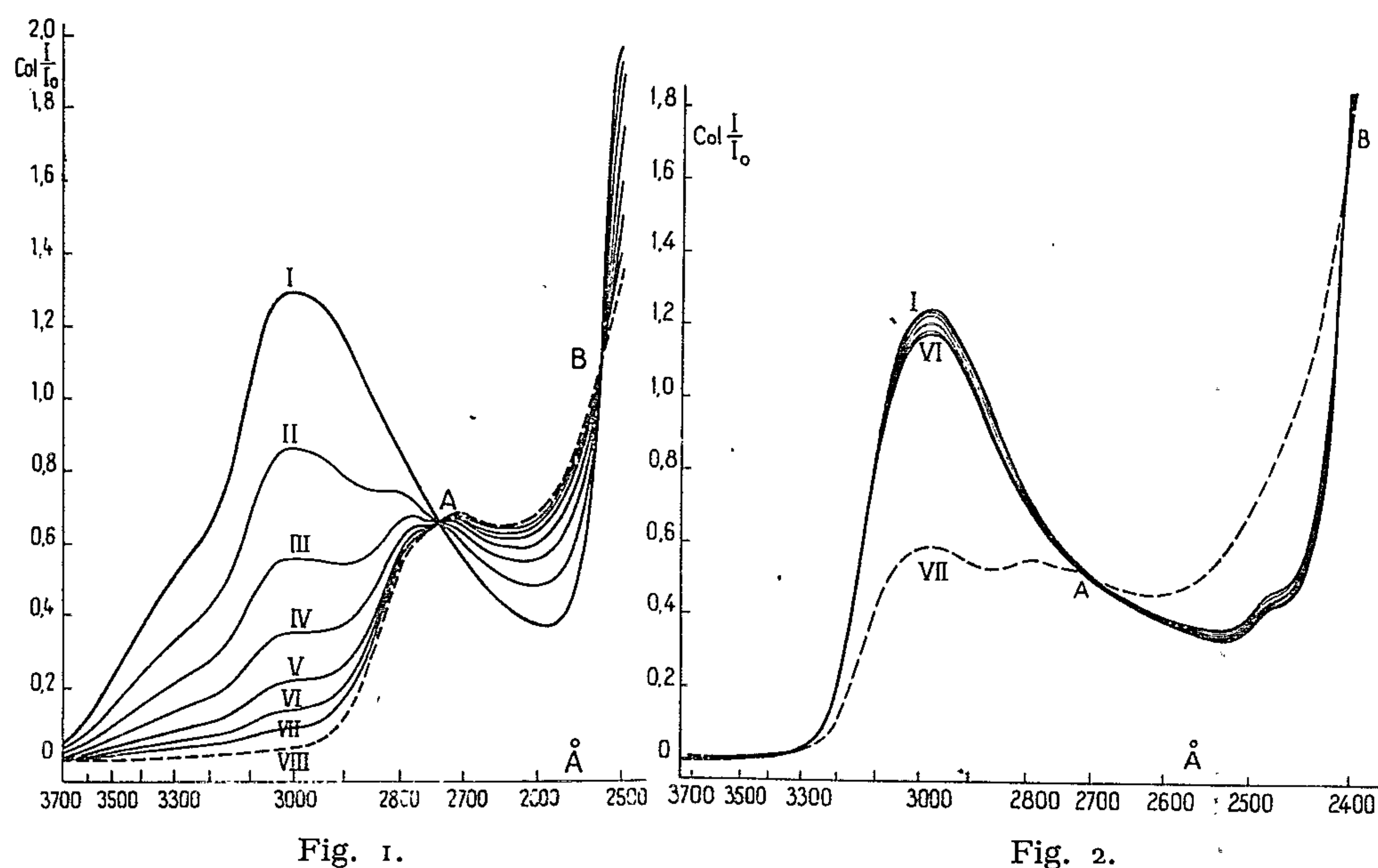


Fig. 1 et 2. — Cinétique comparée du phtalimide dans les solutions de choline (I) et d'imidazole (II). Variation de la densité optique. Le spectre VI correspond au même intervalle de temps (24 mn) dans les deux cas.

-------- Réaction terminée.

est plus direct. Le processus évolutif de l'anhydride phtalique en phase aqueuse est illustré par la figure 5. Les bandes α, β et γ disparaissent, tandis qu'une bande δ se forme. Si l'on opère en milieu alcalin, à pH $\geq$ 9 la réaction est généralement instantanée. On note que la bande δ se déplace quand le pH varie (*fig.* 3).

Le phénomène a été observé avec la soude et différentes amines telles que l'éthylamine, la choline, l'acétylcholine et la triméthylamine, dans toute une gamme de concentrations. Si l'on abaisse le pH de ces milieux, on retrouve le phénomène observé avec l'eau.

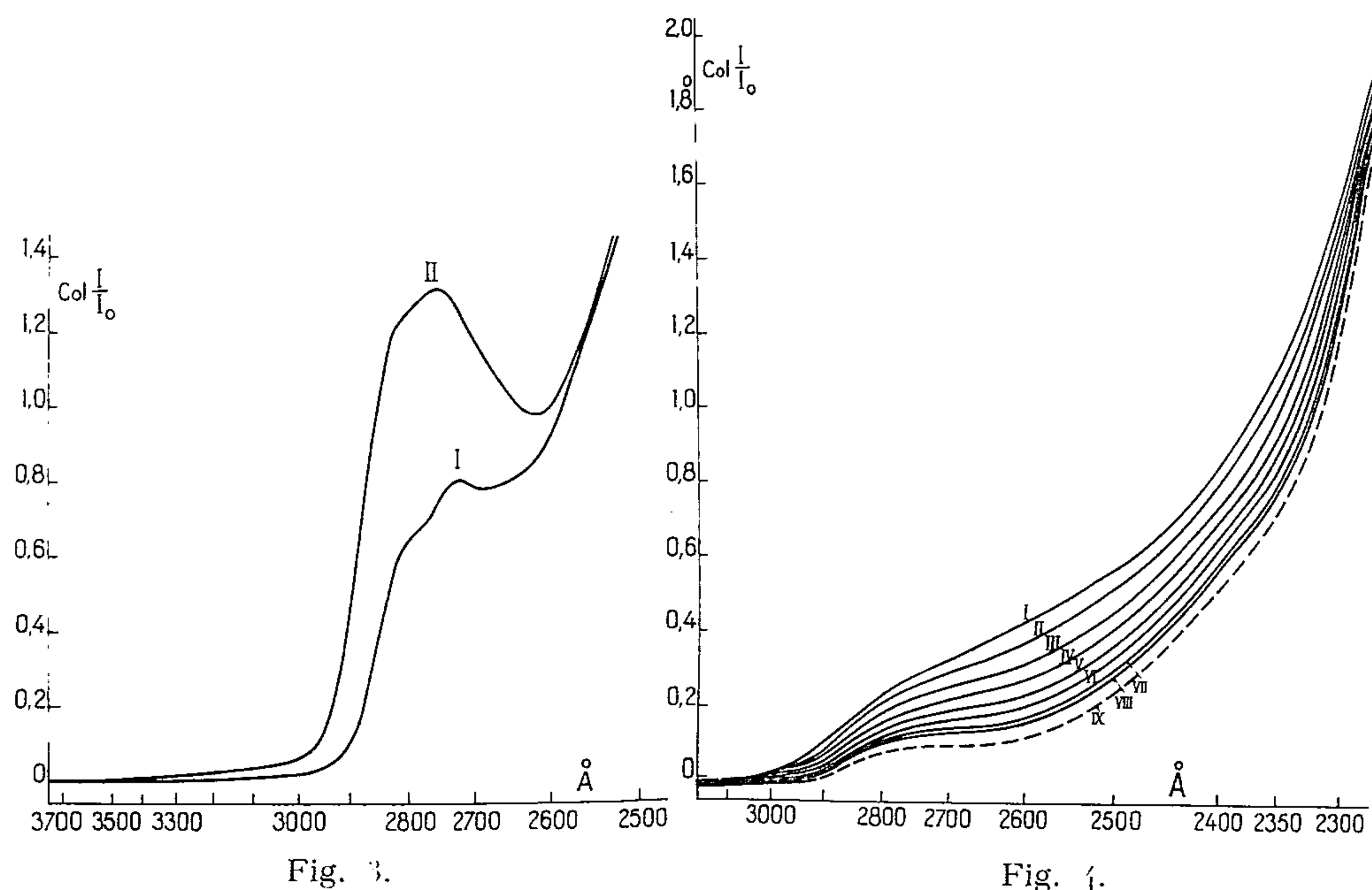


Fig. 3.   Fig. 4.

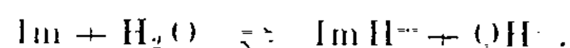
Fig. 3. — Spectre du phtalate de sodium pris en phase aqueuse et par rapport à l'eau. I, milieu alcalin; II, milieu acide.

Fig. 4. — Processus évolutif de l'anhydride phtalique dans une solution aqueuse d'imidazole M/10. Variation de la densité optique par rapport à l'eau. Épaisseur e = 0,8 cm. Spectres I à VIII pris toutes les 6 mn. Spectre IX obtenu 2 h après, réaction terminée.

Si l'on opère avec l'imidazole (Im.), il se produit un phénomène différent. Un faisceau de courbes, d'où le point isobestique disparaît, prend forme. La réaction est beaucoupe plus lente, mais la courbe finale reste identique à celle généralement obtenue (*fig.* 4).

On ne peut chercher une explication du côté de l'encombrement stérique puisque la triméthy-amine produit une réaction instantanée. Un essai sur l'histamine, mais à pH > 9, conduit à la même conclusion.

Considérons l'équilibre



$$\text{Im} + H_2O \rightleftharpoons \text{ImH}^+ + OH^-.$$

De deux choses l'une : ou bien l'attaque nucléophylique est conduite par les oxydriles — telle est la généralité des cas — ou bien le doublet de l'azote basique amorce cette attaque.

Observons le phénomène dans l'eau et dans l'eau lourde. La réaction anh. pht. + D_2O est plus lente et moins complète que la réaction anh. pht. + H_2O (*fig.* 5).

La réaction anh. pht. + imidazole + D_2O apparaît analogue à la réaction anh. pht. + imidazole + H_2O (*fig.* 6).

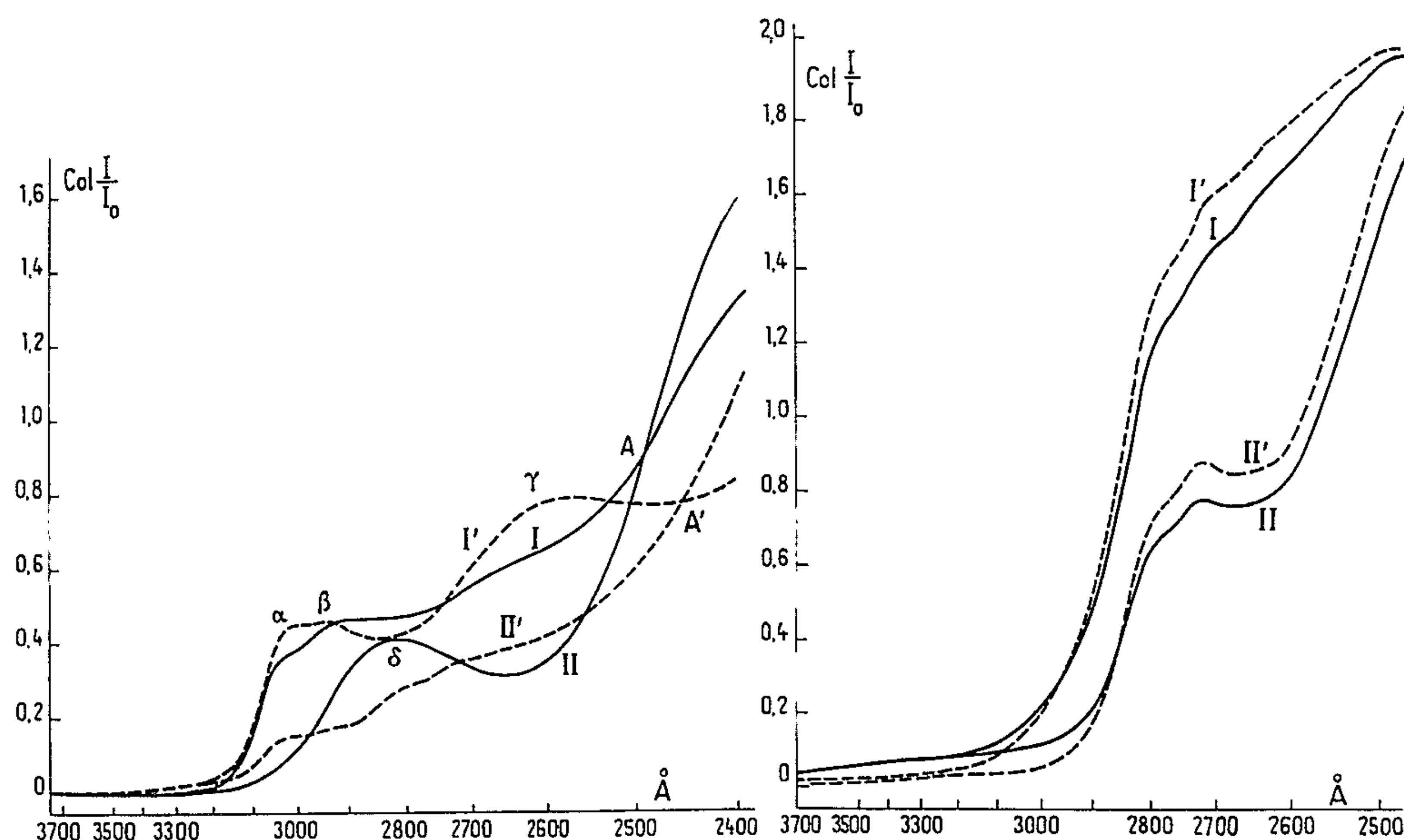


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. — Densités optiques comparées.

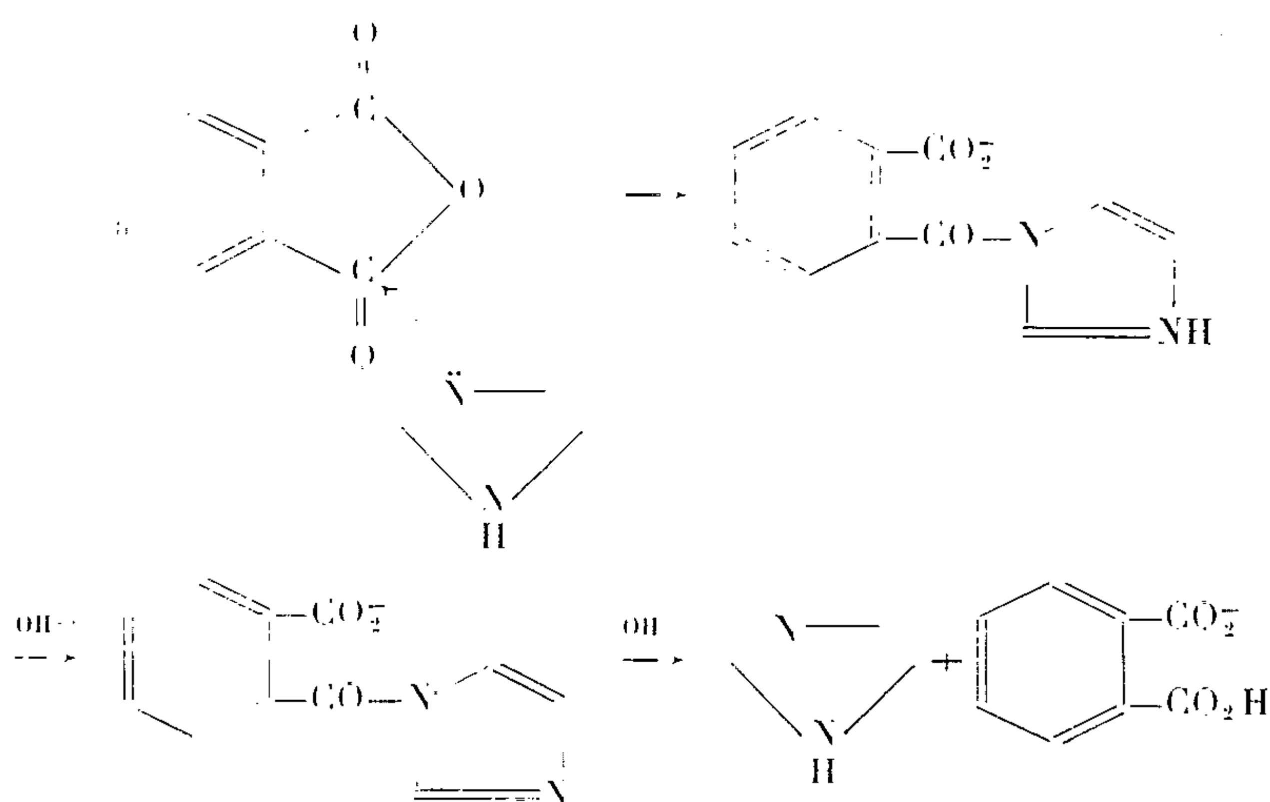
———— Processus évolutif de l'anhydride phtalique dans l'eau.
- - - - - - - - Processus évolutif de l'anhydride phtalique dans l'eau lourde.
Mesures faites par rapport au solvant. Épaisseur e = 0,5 cm.
Courbes I obtenues après 40 s.
Courbes II obtenues après 6 mn.

Fig. 6. — Densités optiques comparées.

———— Processus évolutif de l'anhydride phtalique au contact d'une solution M/10 d'imidazole dans l'eau.
- - - - - - - - Processus évolutif de l'anhydride phtalique au contact d'une solution M/10 d'imidazole dans l'eau lourde.
Mesures faites par rapport au solvant. Épaisseur e = 0,5 cm.
Spectres I obtenus après 6 mn.
Spectres II obtenus après 21 mn dans les deux cas.
Réactions terminées dans le même intervalle de temps (1 h 30 mn).

Dans le premier cas, il y a bien interaction ionique et l'alourdissement des ions retentit sur leur mobilité. Dans le deuxième cas, l'étape de la réaction, qui en fixe le temps, se produit vraisemblablement entre donneur et accepteur neutres.

L'azote basique de l'imidazole serait plus nucléophyle que l'oxhydrile. On peut proposer le schéma suivant :



Ces présomptions sont étayées par des travaux où cette même particularité est présumée et exploitée dans une catalyse, non seulement avec l'imidazole, mais aussi avec des acylimidazoles ou imidazolides [(2), (3)]. L'existence d'électrons, particulièrement mobiles dans l'atmosphère qui environne l'azote basique de l'imidazole, est vraisemblable. L'hypothèse se rattache à des travaux établissant, pour l'imidazole, une semi-conductivité (4). D'après l'auteur cité, le haut degré d'association intermoléculaire perturbe les couches électroniques et crée un état particulier du nuage correspondant à une orbitale moléculaire, où la polarisation s'accroît.

D'autre part, le substrat (anh. phta.) présente une capacité d'accueil rehaussée par l'effet inductif du noyau benzénique.

On rejoint ici des travaux antérieurs où la réactivité du noyau imidazole paraissait liée à la fois à la particularité de son azote basique et à la capacité d'accueil de substances actives [(5), (6)].

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) S. Champy-Hatem, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3138.

(2) Th. Bruice, Th. Fife, J. Bruno et P. Benkovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3012.

(3) H. A. Staab et coll., *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1275.

(4) S. Afbergut et G. P. Brown, *Nature* (London), 191, 1961, p. 379.

(5) C. Champy et S. Champy-Hatem, *Zts. Mik. Anat. Forschung*, 70, 1963, p. 344.

(6) S. Champy-Hatem, *Arch. Mal. Prof.*, 23, 1962, p. 451.

(*Laboratoire de l'Académie de Médecine, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Méthode de mesure du coefficient de piézorésistance d'un monocristal de silicium en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Jean Debiesse**, **Siegfried Klein**, Mme **Lydie Koch**, MM. **Pierre Kraus**, **Jacques Labeyrie** et **Eugène Bacconnet**, présentée par M. Francis Perrin.

Étudiant la piézorésistance d'échantillons de silicium dopés au phosphore par une nouvelle technique d'impulsions brèves (5.10^{-5} s), nous avons, d'une part retrouvé les données connues, et d'autre part mis en évidence un nouvel aspect de la piézorésistance : à températures croissantes, l'effet est d'abord positif, nul, puis négatif.

Nous avons soumis des cristaux de silicium du type *n*, phosphore $N = 10^{13}$ cm^{-3}, résistivité à 20°C, 400 Ω/cm, orientation cristallographique 111, à de brèves variations de pression, de l'ordre de 5 kg/cm^2 en 5.10^{-5} s, dues à des chocs mécaniques engendrés par un vibreur électromagnétique. Le schéma de montage est représenté par la figure 1 A.

Le cristal de silicium dont les surfaces A et B ont été nickelées afin d'obtenir des contacts ohmiques est parcouru par un courant électrique. Lors du fonctionnement, les variations de la conductivité du cristal font apparaître des variations de potentiel aux bornes des résistances R_1 qui peuvent être observées à l'aide d'un oscilloscope. Le vibreur frappe sur la face A du cristal par l'intermédiaire d'une tige de verre à la fréquence de 50 coups/s.

Les variations de résistances électriques du silicium sont analysées par un oscilloscope.

L'oscillogramme 1 donne le relevé de la variation de la conductivité du cristal en fonction du temps lors d'un choc :

— horizontalement : 10^{-4} s/carreau;

— verticalement : 100 μV/carreau.

Les signaux observés sur les oscillogrammes 2, 3 et 4 sont dus aux variations de conductivité du cristal fonction du choc à différentes températures :

— horizontalement : 5 ms/carreau;

— verticalement : 200 μV/carreau.

L'oscillogramme 2 montre un signal électrique bref d'une certaine amplitude obtenu lorsque le cristal de silicium est à 20°C.

Sur l'oscillogramme 3 l'impulsion a disparu, la température étant alors 130°C.

Sur le quatrième oscillogramme correspondant à une température de 150°C, le signal électrique a réapparu, mais a changé de signe.

En observant l'amplitude du signal en fonction de la température de l'échantillon, nous avons constaté que le signal croît légèrement, passe par un maximum vers 100°C, puis décroît rapidement pour s'annuler à 130°C et changer de signe tout en gardant des valeurs plus faibles dans le domaine des températures étudiées,

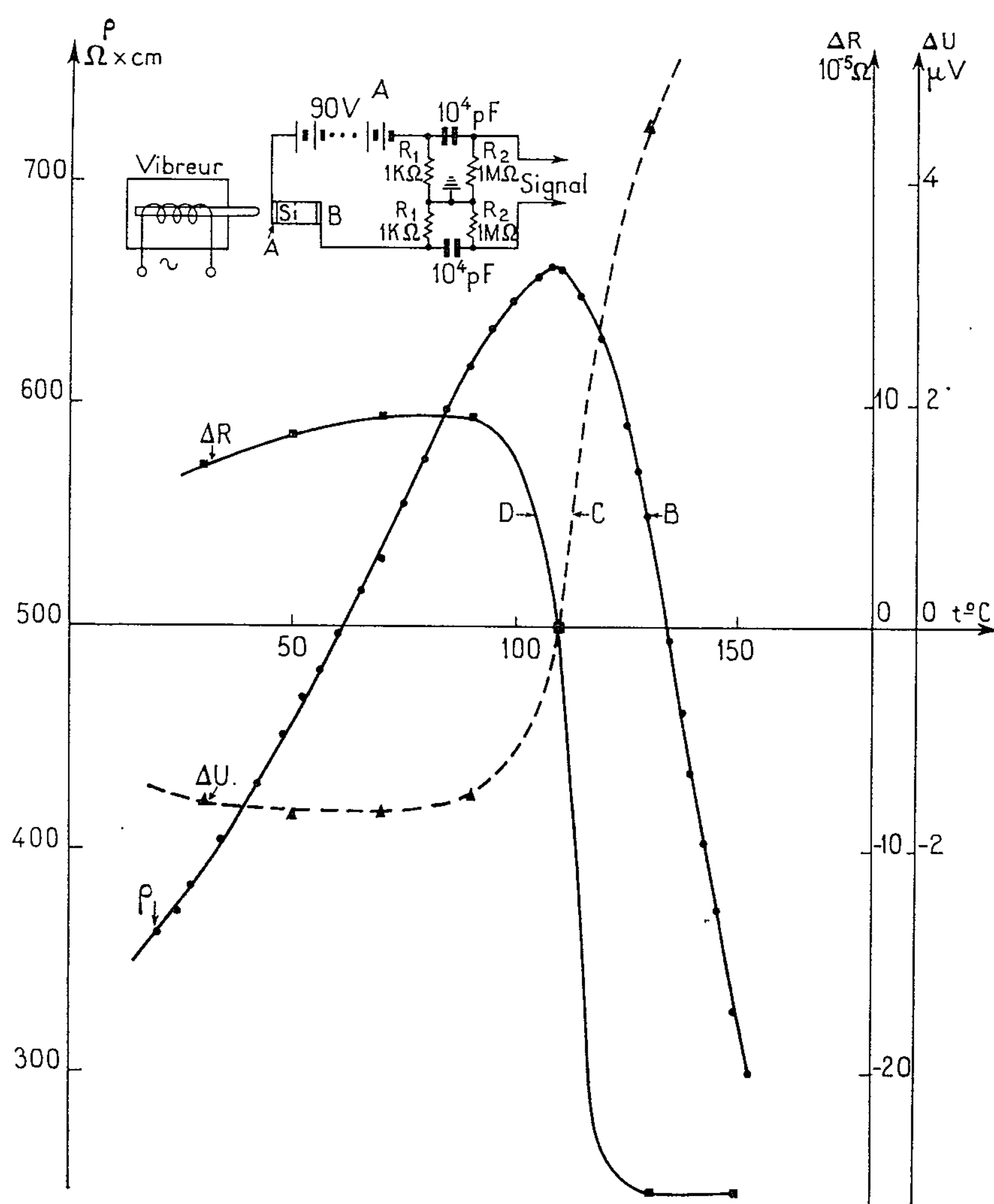


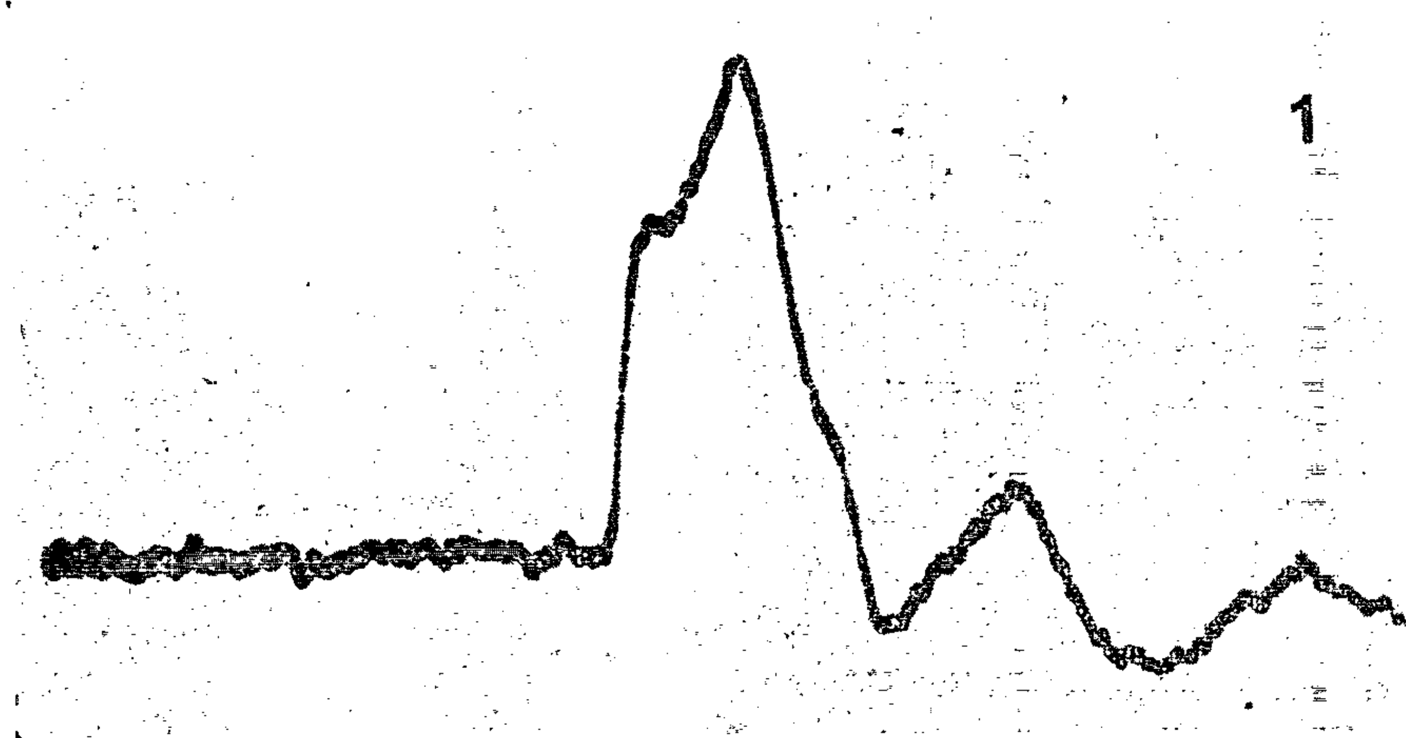
Fig. 1.

Nous avons, d'autre part, relevé la courbe donnant la résistivité du cristal de silicium en fonction de sa température (*fig.* 1 B).

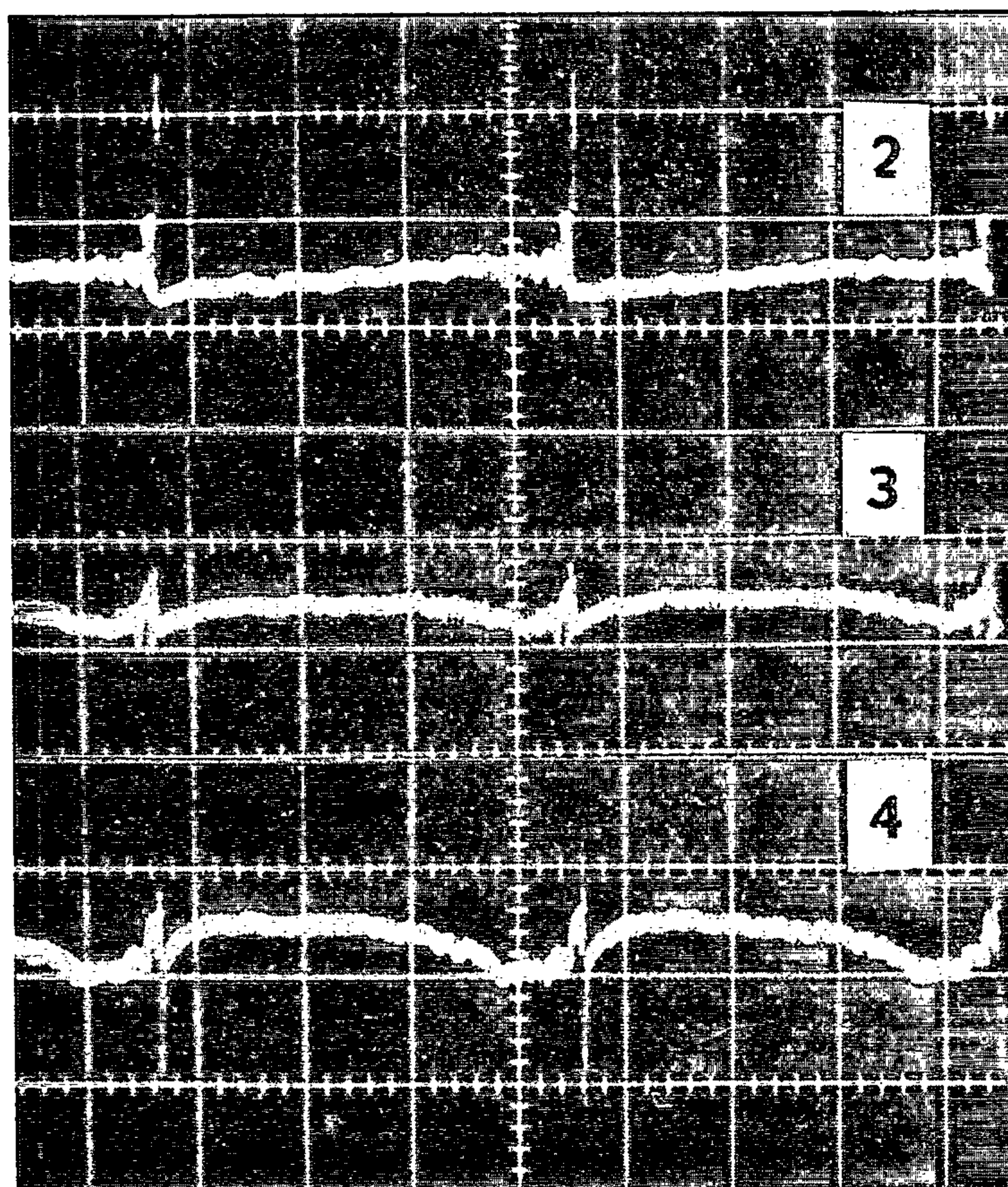
Discussion. — Si le signal observé était uniquement dû à une variation de température provoquée par le choc mécanique, l'amplitude du signal observé varierait comme l'indique la figure 1 C, courbe déterminée à l'aide de la figure 1 D donnant la variation calculée de la résistance électrique du cristal de silicium en fonction de la température.

Précisons les ordres de grandeur :

A chaque choc correspond une énergie absorbée par l'échantillon de 0,1 mJ; la masse du cristal est 11,6 g, son échauffement par choc est



sensiblement 10^{-5} °C. Cet échauffement n'entraîne qu'une variation du signal électrique inférieure à 10 μV.



Mais nous avons observé des signaux électriques de l'ordre de 250 μV, il semble donc exclu qu'ils soient dus seulement à une variation de résistivité du cristal par effet de température.

Nous allons montrer que nous pouvons justifier ces signaux par piézorésistance.

En effet, les ordres de grandeurs connus de la variation relative de résistance par unité de pression $(1/P)(dR/R)$ sont de l'ordre de 10.10^{-12} cm²/dyne pour les semi-conducteurs.

Lors de nos expériences sur un échantillon de silicium type *n*, dopé au phosphore $N = 10^{13}$ cm^{-3}, de résistivité 400 Ω/cm, constitué par un demi-cylindre de longueur 32 mm et de diamètre 20 mm, les valeurs du signal électrique mesurées sont les suivantes :

+ 250 μV à 20°C;

+ 300 μV à 100°C;

0 à 130°C;

— 200 μV à 150°C.

Or les valeurs du coefficient $(1/P)(dR/R)$ calculées d'après les résultats expérimentaux précédents sont :

à 20°C : + $2{,}04.10^{-12}$ cm²/dyne;

à 100°C : + $2{,}15.10^{-12}$ cm²/dyne;

à 130°C : 0 cm²/dyne;

à 150°C : — $1{,}75.10^{-12}$ cm²/dyne.

Conclusions. — Ainsi l'effet de piézorésistance redonne bien l'ordre de grandeur 10^{-12} cm²/dyne des données connues jusqu'ici pour les semi-conducteurs.

Nous avons donc bien mis en évidence semble-t-il un effet de piézorésistance mais, de plus, notre étude faite par impulsions brèves permet de travailler à température presque rigoureusement constante (à 10^{-5}°C près), c'est ce qui nous a permis de mettre en évidence un nouvel aspect de la piézorésistance. Le coefficient de celle-ci en fonction de la température croît, s'annule, puis s'inverse lorsque s'élève la température de l'échantillon étudié.

Par ailleurs, la grande sensibilité du système indiqué aux brèves variations de pression autorise à prévoir son application pour les mesures de variation de pression dans des matériaux soumis aux effets des explosions ou à la propagation d'ondes sismiques.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Pouvoir réflecteur aux rayons X des cristaux courbés élastiquement.* Note (*) de M. **Daniel Taupin**, présentée par M. Jean Laval.

Notre précédente théorie ([1]) est appliquée au cas d'une déformation à gradient constant, c'est-à-dire en particulier, à la courbure élastique. Nous avons pu calculer complètement, pour certains cristaux, le pouvoir réflecteur intégré en fonction de la courbure; les résultats sont en bon accord avec des mesures absolues faites sur des monocristaux de silicium.

Les ondes propres. — Nous remarquons que, dans une lame cristalline parfaite, les ondes planes jouissent de propriétés particulières : α_H (c'est-à-dire l'écart à la condition de Bragg) est constant et D_0 et D_H ne dépendent que de la distance t à la surface d'entrée.

Nous généralisons cette propriété en montrant que, pour un certain nombre d'états de déformation (en particulier lorsque le vecteur déplacement $\vec{W}$ est fonction quadratique des coordonnées), il existe un type d'onde [c'est-à-dire une fonction $\nu(\vec{r})$, *cf.* équation (16) ([1])] tel que D_0, D_H, et par suite α_H ne dépendent que de t.

Dans ce cas, le système (19)-(20) ([1]) devient

$$i\frac{\lambda(\vec{n}.\vec{s}_H)}{\pi}\frac{dD_H}{dt} = \psi_0 D_H + \psi_H D_0 - \alpha_H(t)\, D_H, \tag{21}$$

$$i\frac{\lambda(\vec{n}.\vec{s}_0)}{\pi}\frac{dD_0}{dt} = \psi_0 D_0 + \psi_H D_H; \tag{22}$$

α_H s'exprime alors simplement en fonction des déformations, sans nécessiter le calcul explicite de $\nu(\vec{r})$

$$\alpha_H(t) = \alpha_H(0) + \int_0^t \frac{4\sin\theta}{(\vec{n}.\vec{s}_0)}\left(\frac{\partial e_H}{\partial Z_H}\sin^2\theta - \frac{\cos^2\theta}{R_i}\right)dt, \tag{23}$$

$\vec{n}$, vecteur unitaire normal à la surface d'entrée;

$\vec{s}_0$ (s_{01}, s_{02}, s_{03}), vecteur unitaire porté par le rayon incident moyen;

e_H, extension dans la direction Oz_H parallèle à $\vec{B}_H$;

R_i, rayon de courbure des surfaces réticulaires H dans le plan d'incidence.

La résolution du système (21)-(22)-(23) n'est pas possible algébriquement. Elle est simple, numériquement, dans le cas de Laue (méthode de « pas-à-pas »). Dans le cas de Bragg, il est nécessaire d'utiliser comme variable intermédiaire le rapport de réflexion X, qui seul, en pratique, nous intéresse

$$X = \frac{D_H\sqrt{|\vec{n}.\vec{s}_H|}}{D_0\sqrt{|\vec{n}.\vec{s}_0|}}, \tag{24}$$

$\vec{s}_H$ (s_{H1}, s_{H2}, s_{H3}), vecteur unitaire porté par le rayon réfléchi moyen).

X satisfait à l'équation différentielle

$$(25)\qquad i\frac{\lambda}{\pi}\sqrt{\vec{n}.\vec{s}_0\,.\,\vec{n}.\vec{s}_{\rm H}}\,\frac{dX}{dt} = \psi_{\rm H}(X^2-1) + X\left(\frac{\psi_0(1-b)+b\,\alpha_{\rm H}(t)}{\sqrt{|b|}}\right)$$

dans laquelle

$$(26)\qquad b = \frac{\vec{n}.\vec{s}_0}{\vec{n}.\vec{s}_{\rm H}}\quad \text{(négatif dans le cas de Bragg)}.$$

[Rappelons que ψ_0 et $\psi_{\rm H}$ sont deux coefficients du développement en série de Fourier de la distribution électronique (1).]

Pouvoir réflecteur intégré (cas de Bragg). — Nous décomposons l'onde incidente réelle en ondes « propres ». Ceci est possible car, en un point donné, il passe une infinité d'ondes « propres », ayant toutes les normales possibles. Donc le pouvoir réflecteur intégré est le même pour des ondes propres que pour des ondes quelconques, planes par exemple. Il sera donc donné par l'expression

$$(27)\qquad R_{\rm H}^{0} = \int \frac{D_{\rm H}^2(t=0)\,(\vec{n}.\vec{s}_{\rm H})}{D_0^2(t=0)\,(\vec{n}.\vec{s}_0)}\,d\theta = \int X^2(t=0)\;d\theta$$

(intégrale étendue au voisinage de la réflexion H).

Cristal infiniment épais courbé élastiquement. — Dans ce cas, $d\alpha_{\rm H}/dt$ est constant et, quelle que soit la profondeur t à laquelle on se place, il y a toujours en dessous la même épaisseur infinie de cristal, avec le même $d\alpha_{\rm H}/dt$, mais avec une désorientation globale $\alpha_{\rm H}$ différente. On retrouve donc, en faisant varier t, les mêmes variations de $\varkappa$ qu'en faisant varier $\alpha_{\rm H}$ (o), c'est-à-dire θ (courbe de réflexion). Nous en déduisons l'équation différentielle de la courbe de réflexion, mise ici sous forme réduite

$$(28)\qquad iC\frac{dX}{dy} = (X^2+1)(1+i\varkappa) - 2X(y+ig),$$

avec

$$(29)\qquad C = \frac{\lambda}{\pi\psi_{\rm H}'^2}\,\frac{\partial^2 W_k}{\partial x_i\,\partial x_j}\,s_{0j}\,s_{{\rm H}i}\,(s_{{\rm H}k}-s_{0k}),$$

$$(30)\qquad y+ig = -\frac{(1-b)\,\psi_0 + b\,\alpha_{\rm H}(0)}{2\psi_{\rm H}'\sqrt{|b|}},$$

$$(31)\qquad \psi_{\rm H} = \psi_{\rm H}'(1+i\varkappa).$$

C représente l'état de déformation (proportionnel à la courbure), y la désorientation globale, g l'absorption vraie, $\varkappa$ dépend de la répartition électronique dans la maille.

Résultats théoriques et expérimentaux. — Nous avons tabulé la fonction $R_{\rm H}^{y}$ (pouvoir réflecteur réduit)

$$(32)\qquad R_{\rm H}^{y}(C,\varkappa,g) = \int_{-\infty}^{+\infty} |X^2(y)|\,dy = R_{\rm H}^{0}\left|\frac{\sqrt{|b|}\,\sin 2\theta}{\psi_{\rm H}'}\right|$$

ainsi que les courbes de réflexion correspondantes. Celles-ci sont très dissymétriques. Elles comportent, d'un côté qui dépend du sens de la courbure, une « queue » décroissant comme

$$e^{\pm\frac{gy}{C}}.$$

L'augmentation du pouvoir réflecteur devient très sensible lorsque $|C|$ est supérieur à 0,1. Le minimum du pouvoir réflecteur a lieu pour C très petit mais non nul : le pouvoir réflecteur du cristal parfait n'est donc pas (en théorie car la différence est négligeable) le plus petit possible.

$R_{\parallel}^{''}$ augmente rapidement avec $|C|$ et tend vers la valeur cinématique (en général 10 à 50 fois le pouvoir réflecteur du cristal parfait).

Pour vérifier ces résultats nous avons fait des mesures absolues du pouvoir réflecteur, en remplaçant le porte-échantillon du montage classique par un dispositif de flexion circulaire.

Les courbures sont calculées d'après l'effort appliqué (poids), les dimensions, et les constantes élastiques de l'échantillon. De ce fait, tant dans les calculs théoriques que dans les mesures, aucun paramètre n'est inconnu, donc *ajustable*. Malgré cela, l'accord est en général très bon : 5 % pour les courbures moyennes (de 1 à 100 m de rayon).

Pour les fortes courbures nous avons dépassé les limites de l'élasticité, d'où des résultats moins reproductibles et en moins bon accord (20 %). Pour les très faibles courbures le pouvoir réflecteur reste nettement supérieur (50 %) à la valeur théorique du fait de la médiocrité de nos échantillons (quelques centaines de dislocations par centimètre carré).

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) TAUPIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4881.

(*Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay*).

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Décomposition par un champ magnétique du niveau de base de l'ion* Co^{2+} *dans le chlorure double de cobalt et de césium* $CoCs_3Cl_5$. Note (*) de Mme **Nicole Pelletier-Allard**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'effet Zeeman de $CoCs_3Cl_5$ met en évidence l'existence de deux phases cristallines à basse température. Ce phénomène apparaît dans la décomposition du niveau de base de l'ion Co^{2+} par un champ magnétique perpendiculaire à l'axe quaternaire du cristal. L'anisotropie autour de cet axe est étudiée dans les deux phases.

L'étude de l'absorption optique du chlorure double anhydre $CoCs_3Cl_5$, placé dans un champ magnétique, est faite sur la raie 17 308 cm^{-1}. Dans une Note précédente [1], nous avons vu que son effet Zeeman s'interprète facilement dans le cas du niveau excité, et dans celui du niveau de base, lorsque le champ magnétique se trouve parallèle à l'axe quaternaire z, mais que la décomposition du niveau de base apparaît plus complexe, lorsque le champ est perpendiculaire à cet axe.

Pour un ion cobalt placé dans un champ quaternaire, ce niveau est formé des deux doublets de Kramers (distants pour ce sel de 11,6 cm^{-1}), issus d'un niveau Γ_8 quatre fois dégénéré dans un champ cubique [Γ_8, représentation irréductible du groupe double du groupe cubique O [2]]. Ce dernier provient lui-même du niveau $^4F_{9/2}$ de l'ion libre. Les expériences étant faites à 20, 4,2 et 1,6°K, seul le plus bas des doublets de Kramers est suffisamment peuplé pour que sa décomposition puisse être étudiée.

Les faits expérimentaux (la figure 1 représente trois spectres obtenus successivement pour la même direction du champ magnétique par rapport aux plans de symétrie des tétraèdres $CoCl_4$) ont été élucidés par variation, au cours d'un même refroidissement, de l'orientation relative des axes cristallins et du champ magnétique. Celui-ci étant obtenu au moyen du grand électroaimant de Bellevue, nous avons mis au point un dispositif permettant de faire tourner le cristal dans le liquide réfrigérant. Pour des raisons d'encombrement, le support du cristal est solidaire du siphon de transfert d'hydrogène ou d'hélium liquides. Il se compose d'une poulie évidée, à l'intérieur de laquelle est placé l'échantillon. La rotation est commandée de l'extérieur du cryostat, grâce à une roue graduée reliée à la poulie par un fil de coton.

Cet appareillage a permis de montrer que, selon le mode de refroidissement, deux cas se présentent :

1° *Refroidissement lent entre* 80 *et* 20°K. — La symétrie quadratique initiale n'est pas conservée. Le sel subirait donc, entre ces températures, un changement de phase se manifestant par un abaissement de la symétrie du champ cristallin autour de l'ion cobalt. A champ constant, la distance entre les sous-niveaux de base varie de façon elliptique selon la direction

du champ magnétique par rapport aux axes du cristal. Sur la figure 2 est portée, en coordonnées polaires, la courbe $\delta = \varphi(\theta)$, δ étant la distance entre les sous-niveaux et θ l'angle du champ $\vec{H}$ avec la direction de $\overrightarrow{OX}$. X et Y représentent les traces des plans de symétrie des tétraèdres $CoCl_4$; ces plans sont parallèles aux faces (110) du cristal, selon les notations employées dans l'étude de la structure par les rayons X ([4]). A un champ magnétique parallèle à X et Y correspondent respectivement les spectres *b* et *c* de la figure 1.

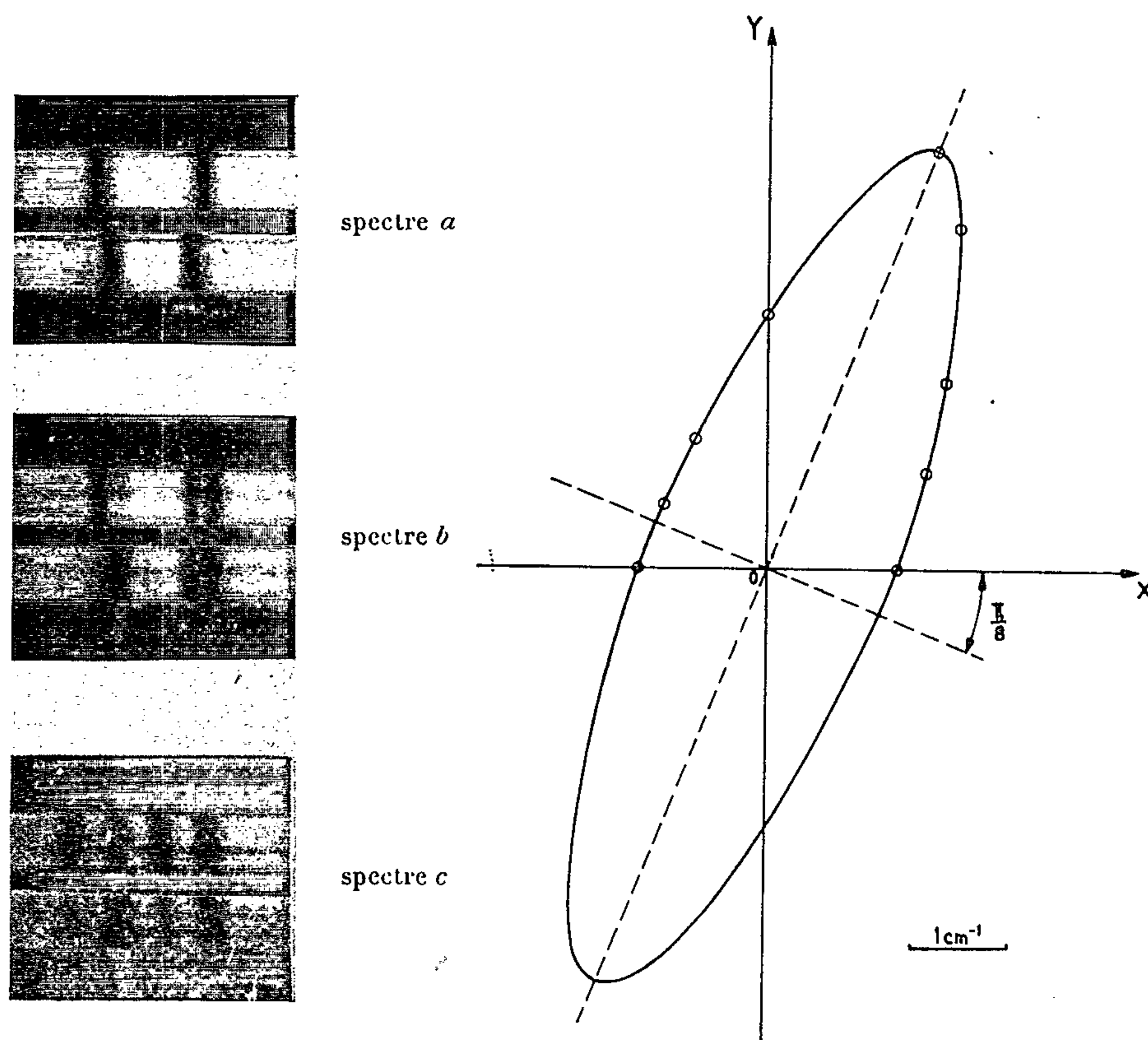


Fig. 1. Fig. 2.

2° *Refroidissement rapide entre* 80 *et* 20°K. — L'effet Zeeman a alors une symétrie quadratique, et l'on peut penser qu'il se produit une trempe du cristal, conservant à basse température la phase stable à la température ordinaire.

Le phénomène ne possède cependant pas une symétrie de révolution autour de l'axe *z*; la figure 3 représente les spectres apparaissant au cours de la rotation du cristal par rapport à la direction du champ magnétique.

— Le spectre *a* est obtenu pour un angle $\theta = 0$ (ou $\pi/2$) et correspond à un maximum de l'écartement des sous-niveaux de base : $\delta = \delta_M$ (*voir aussi fig.* 1)

Le spectre a'' est obtenu pour un angle $\theta = \pi/4$. Il est semblable au spectre a, mais avec inversion des polarisations. Il correspond aussi à un maximum de l'écartement des sous-niveaux, et nous pouvons écrire $\delta = -\delta_M$.

— Le spectre a' est obtenu pour un angle $\theta = \pi/8$, et les deux sous-niveaux paraissent confondus : $\delta = 0$.

On observe ainsi une variation de δ de période $2\pi/4$, en fonction de l'angle θ (*fig.* 4).

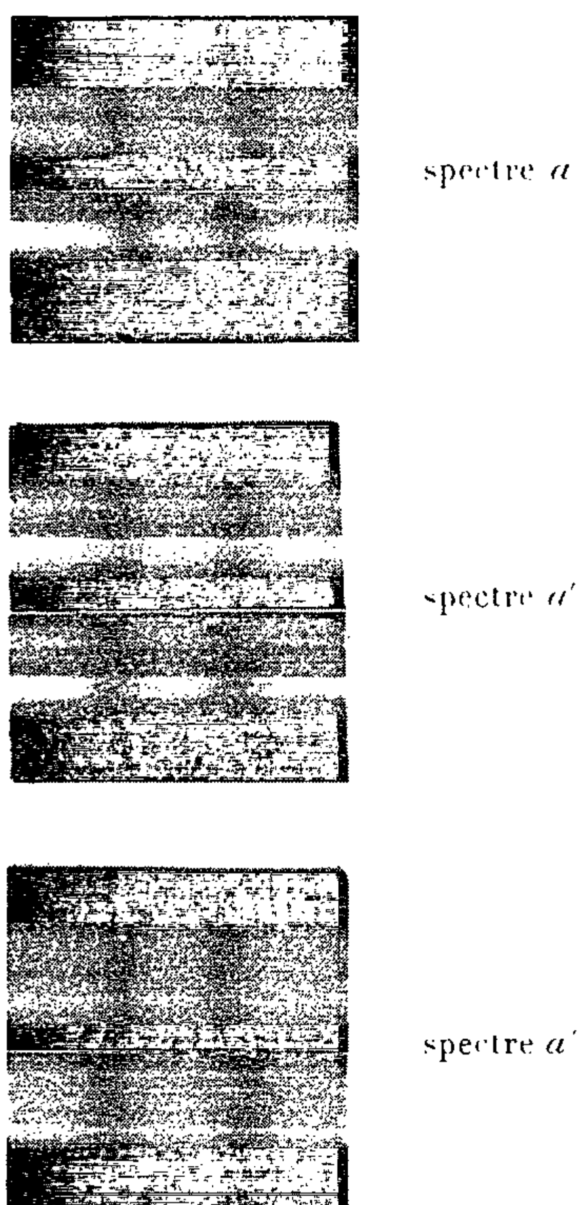


Fig. 3.

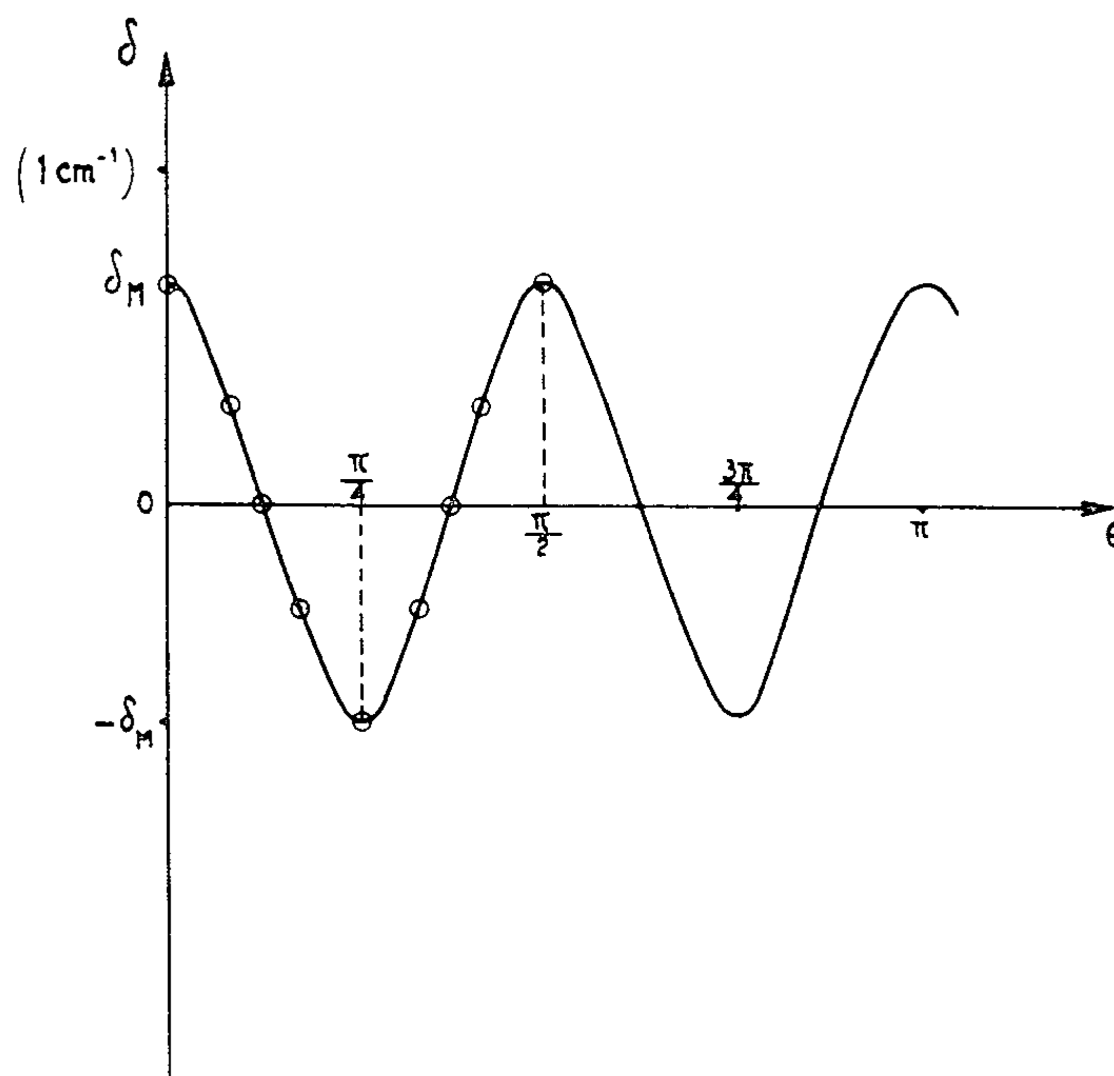


Fig. 4.

Dans une direction donnée, quand le champ magnétique varie, les deux sous-niveaux s'écartent d'un même côté du niveau dégénéré, dont ils sont issus, et l'écartement δ ne varie pas proportionnellement à H (*fig.* 5). On ne peut interpréter cette décomposition au moyen de l'hamiltonien de spin ordinaire pour un uniaxe, valable seulement dans le cas d'une symétrie de révolution. En utilisant cependant cet hamiltonien dans le cas où $\theta = k(\pi/2)$ (k entier), on obtient $2,20 \pm 0,05$ comme valeur du facteur de séparation spectroscopique. Ce résultat est proche de celui ($g_{\perp} = 2,27 \pm 0,04$) obtenu par Owen [5] au moyen de la résonance paramagnétique. Mais cet auteur signale une symétrie de révolution autour de l'axe z.

Si l'on suppose négligeable l'action du champ quaternaire (d'ailleurs faible dans ce cas), nous avons vu que le niveau de base est un niveau Γ_8.

Considérons les fonctions d'onde correspondant à ce niveau, c'est-à-dire calculées pour l'énergie la plus basse, de l'ensemble des niveaux Γ_8 de l'ion cobalt. Dans l'équation de l'énergie des niveaux Zeeman obtenue à partir de ces fonctions d'onde, intervient un terme en $H^4 \cos 4\theta$. Ce terme pourrait rendre compte de la périodicité constatée expérimentalement, et expliquer, au moins qualitativement, l'anisotropie magnétique.

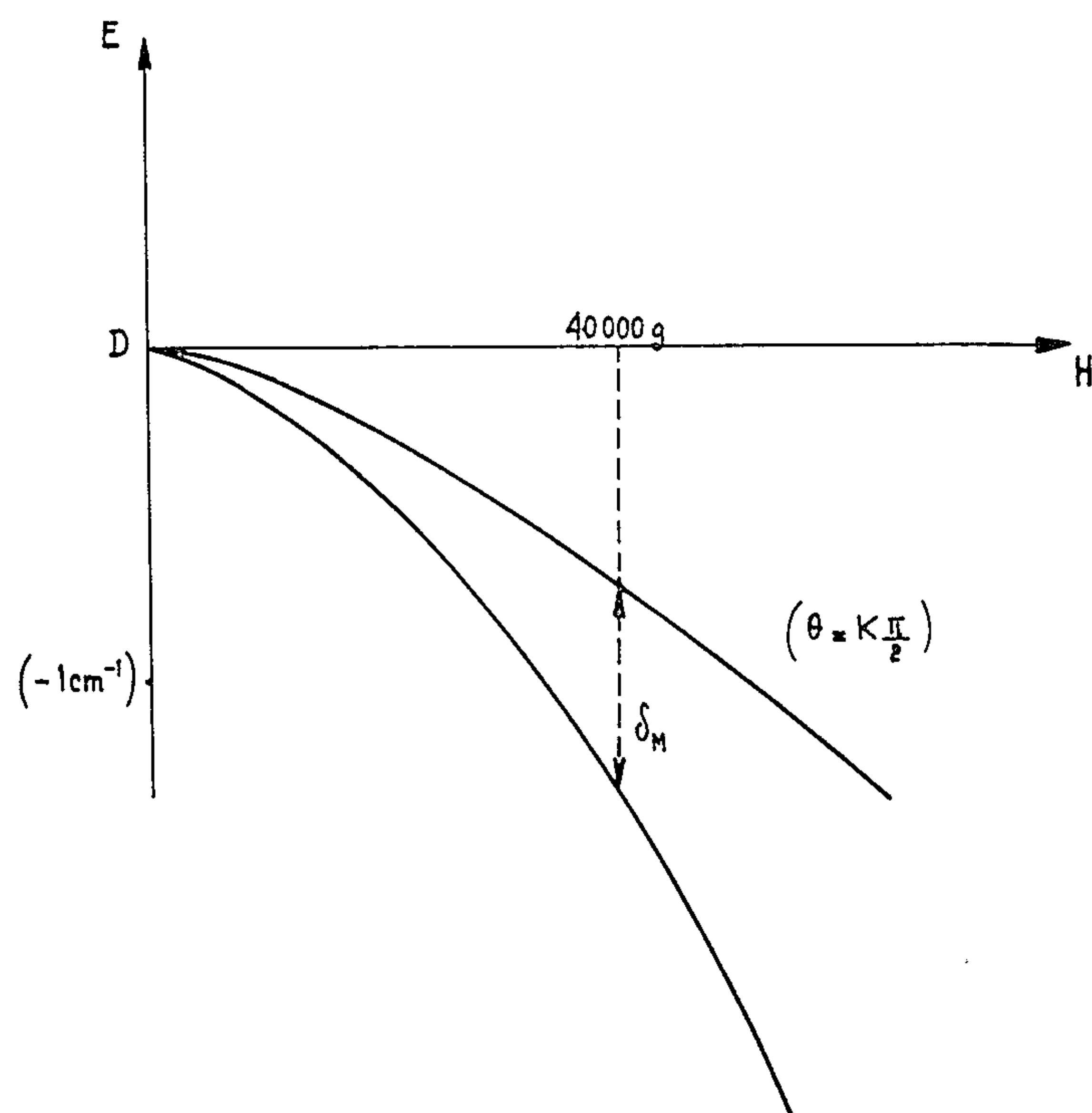


Fig. 5.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) N. PELLETIER-ALLARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 115.

(2) H. A. BETHE, *Ann. Physik*, 3, 1929, p. 155.

(3) Tous les spectres et schémas reproduits sont relatifs au cas où H = 40 000 gauss.

(4) H. M. POWELL et A. F. WELLS, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 359.

(5) K. D. BOWERS et J. OWEN, *Rep. Progr. Phys.*, 18, 1955, p. 348.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Section efficace d'interaction des antiprotons de moment* 3 GeV/c *avec les noyaux complexes*. Note (*) de

Mlle **Françoise Bartholin**, MM. **Bernard Tinland**, **Albert Bernheim**, Mme **Brigitte Brami-Depaux**, MM. **Jacques Bermond** et **Vicente Vilar Perez**, présentée par M. Francis Perrin.

Le libre parcours moyen de réaction des antiprotons de 3,0 GeV/c avec les noyaux complexes de l'émulsion photographique a été déterminé. Compte tenu des corrections dues à la contamination, il a été trouvé égal à 28,8 cm. Les sections efficaces d'interaction sont compatibles avec une section efficace p-neutron, égale à $\left(112\begin{matrix}+29\\-25\end{matrix}\right)$ mb.

Un « stack » composé de 80 émulsions Ilford G_5 de dimensions 14,3 cm × 23,3 cm × 600 μm a été exposé à un faisceau d'antiprotons de moment 3 GeV/c obtenu à l'aide d'un synchrotron à protons du C. E. R. N.

I. DÉTERMINATION DU LIBRE PARCOURS MOYEN POUR LES RÉACTIONS AVEC LES NOYAUX. — 1° *Classification des événements*. — Les interactions des antiprotons avec les noyaux observés dans l'émulsion photographique comprennent :

a. des interactions avec les protons libres de l'émulsion (événement $\bar{p}$-p);

b. des réactions avec les noyaux complexes I, Ag, Br, S, O, N, C;

c. des diffusions élastiques des antiprotons par les noyaux complexes (diffusions dites de diffraction); celles-ci ont une probabilité d'environ 1/100 d'être supérieures à 4° dans le système du laboratoire.

Au point de vue de l'observation, les événements se classent en quatre groupes :

(1) les événements à deux branches dus à une diffusion élastique $\bar{p}$-p libre;

(2) les étoiles avec au plus une trace fortement ionisante et qui ne sont pas des diffusions élastiques $\bar{p}$-p;

(3) les étoiles avec plusieurs traces fortement ionisantes;

(4) les phénomènes ayant l'apparence d'une diffusion, une seule trace secondaire au minimum d'ionisation.

Les événements (1) sont identifiables sans difficulté par l'étude de la cinématique. Les événements (2) peuvent être attribués, soit à des interactions *a* non élastiques, soit à des interactions *b* dans lesquelles l'énergie transférée au noyau à la suite du mécanisme de cascade est faible. Les événements (3) sont tous des réactions avec les noyaux complexes. Enfin, les événements (4) peuvent appartenir, soit au type *b*, soit au type *c*.

2° *Libre parcours moyen expérimental d'interaction*. — Une longueur de traces primaires égale à 1372 m a été explorée. Ont été relevés tous les événements de type (1), (2), (3), ainsi que les diffusions simples d'angle supérieur à 4°. L'étude des diffusions d'angle plus petit fait l'objet d'un

travail indépendant qui sera publié ultérieurement. Nous avons ainsi obtenu 4 517 événements de type (1), (2), (3) et (4). Le libre parcours moyen brut est donc de 30,374 cm pour l'ensemble des interactions (1), (2), (3) et (4) d'angle supérieur à 4°.

3° *Contamination.* — Les antiprotons ne sont pas les seules particules présentes. Ils sont accompagnés de mésons π et de leptons μ. D'un travail de Henri Djerassi et Michel Lamy [1] effectué au C. E. R. N. par examen de clichés de chambres à bulles, nous déduisons que la contamination moyenne est pour les leptons μ $(10,7 \pm 0,78)$ % de l'ensemble des particules, pour les mésons π $(2,6 \pm 0,43)$ % de l'ensemble des particules.

Les auteurs n'ont pas examiné s'il existait des différences de contamination suivant la position des particules dans le faisceau. Nos résultats font ressortir que de telles différences ne sont pas exclues. Mais, compte tenu du fait que pour Djerassi et Lamy comme pour nous-mêmes, l'ensemble du faisceau a été exploré et que les critères retenus pour l'acceptation d'une trace sont les mêmes, nous estimons que les valeurs de contamination donnés par les auteurs peuvent être valablement retenus dans notre cas.

4° *Libre parcours moyen de réaction avec les noyaux complexes.* — Notre méthode consiste à déterminer avec la meilleure précision, la longueur réelle $L_{\bar{p}}$ de traces d'antiprotons d'une part, le nombre réel $N_{\bar{p}}$ de réactions dues aux antiprotons d'autre part.

a. Évaluation des longueurs de traces. — Nous évaluerons les longueurs L_μ des leptons et L_π des mésons π par des formules approchées suivantes, tenant compte des taux de contamination :

$$L_\mu = 0,107\, nl \quad \text{et} \quad L_\pi = 0,026\, n\, \lambda'_\pi (1 - e^{-\Sigma'_\pi l}),$$

n étant le nombre total de traces, l la longueur moyenne suivie sur chaque trace sans interaction du type (1), (2), (3), (4), Σ'_π la section efficace macroscopique et λ'_π le libre parcours moyen correspondant pour les mésons π.

Les grandeurs n et l, données par les conditions expérimentales ont pour valeurs $n = 35\,018$ traces et $l = 4,007$ cm.

D'autre part, $\lambda'_\pi = 35,5$ cm et $\Sigma'_\pi = 0,02817\ \text{cm}^{-1}$, section efficace correspondant aux réactions des mésons π avec les noyaux de l'émulsion, pour les interactions du type (1), (2), (3) et (4) d'angle supérieur à 4° [2].

Les 1372 m de traces se décomposent en trois longueurs :

$$L_\mu = (150,14 \pm 10,9)\ \text{m}, \quad L_\pi = (34.52 \pm 5,7)\ \text{m} \quad \text{et} \quad L_{\bar{p}} = (1187,34 \pm 16,6)\ \text{m},$$

valeurs qui sont d'ailleurs très proches de celles qu'on obtiendrait en négligeant simplement la section efficace Σ'_π.

b. Nombre d'événements à attribuer aux antiprotons. — Il se déduit du libre parcours moyen des π et de la longueur de traces L_π donnant 97 évé-

nements attribuables aux π. Restent donc $N_{\bar{p}} = 4\,517 - 97 = 4\,420$ événements dus aux antiprotons.

c. Obtention du libre parcours. — Nous devons ajouter à $N_{\bar{p}}$ le nombre $N_{\bar{p}E}$ d'étoiles à une branche d'angle inférieur à 4° qui n'ont pas été repérés et retrancher le nombre de diffusions vraies $\bar{p}$-noyau, d'angle supérieur à 4°.

Le calcul de $N_{\bar{p}E}$ oblige à utiliser plusieurs hypothèses :

— les événements à aspect de diffusion sont des réactions quasi élastiques p-neutron lié;

— la probabilité d'une réaction $\bar{p}$-neutron lié est la même que celle d'une réaction $\bar{p}$-proton lié;

— ce type d'interaction intervient avec la même fréquence quelles que soient la nature de la particule et son énergie (supérieure à 1 GeV).

Dans ces conditions, compte tenu des résultats expérimentaux (3) obtenus avec les réactions quasi élastiques p-p à 1 GeV, nous obtenons un libre parcours de 50,64 m pour la réaction p-neutron lié d'angle inférieur à 4°, ce qui correspond à l'adjonction de 23 événements. D'autre part, le calcul de la diffraction (4) nous conduit à retrancher 26 événements qui sont des diffusions vraies.

Enfin, tenant compte de la valeur de la section efficace $\bar{p}$-noyau d'hydrogène (78 ± 3) mb, nous devons retrancher 298 événements $\bar{p}$-p libre. Le nombre final de réactions avec les noyaux complexes est donc égal à 4119 et le libre parcours moyen cherché est de $\left(28{,}826\left\{\begin{matrix}+0{,}915\\-0{,}885\end{matrix}\right.\right)$ cm.

2. Section efficace d'interaction $\bar{p}$-neutron lié. — En utilisant les données de G. Philbert (5) reliant les sections efficaces d'interaction $\bar{p}$-nucléon lié $\sigma_{\bar{p}N_l}$, nous obtenons $\sigma_{\bar{p}N_l} = \left(98\left\{\begin{matrix}+16\\-14\end{matrix}\right.\right)$ mb. Si de plus, nous admettons l'égalité des sections efficaces antiproton-proton libre et antiproton-proton lié, la section efficace de réaction $\bar{p}$-neutron lié sera

$$\sigma_{\bar{p}-n} = \left(112\left\{\begin{matrix}+29\\-25\end{matrix}\right.\right)\text{ mb.}$$

Ce résultat pourrait indiquer que la section efficace $\bar{p}$-n est supérieure à la section efficace $\bar{p}$-p à 3 GeV/c. Mais le calcul reste entaché des incertitudes dues au modèle nucléaire utilisé.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) H. Djerassi et M. Lamy, *Étude de la contamination d'un faisceau d'antiprotons de* 3 GeV/c (Rapport C. E. R. N./TC/Physics/62/2).

(2) P. Abrahamson et G. Alexander, *Nuov. Cim.*, 12, n° 1, 1959, p. 27.

(3) *The nucleon and its interaction with pions, photons, nucleons and antinucleons* (*Ann. Intern. Conf. on High energy physics at C. E. R. N.*, 1958, p. 74).

(4) Fernbach, Serber et Taylor, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1352; Marshak, *Meson physics*, Mac Graw-Hill, New-York, p. 265-267.

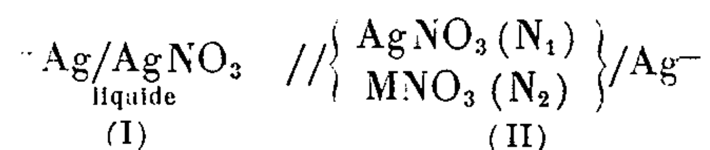
(5) G. Philbert, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1634.

(*Centre de Physique nucléaire de Lyon,*
Laboratoire de Physique-Enseignement de Paris,
Laboratoire de Physique corpusculaire de Caen
et *Laboratoire de Physique nucléaire de Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Coefficients d'activité du nitrate d'argent dans les systèmes nitrates alcalins-nitrate d'argent.* Note (*) de MM. **Michel Bakes** et **Jacky Guion**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par des mesures de force électromotrice de cellules de concentration, nous montrons que les solutions nitrate d'argent-nitrate de potassium s'écartent peu de l'idéalité et que les mélanges nitrate d'argent-nitrate de lithium, nitrate d'argent-nitrate de sodium ont un comportement de solutions régulières.

Nous déterminons des activités du nitrate d'argent par des mesures de f. é. m. de cellules du type :



$$\underset{\substack{\text{liquide}\\(\mathrm{I})}}{Ag/AgNO_3} \quad // \underset{(\mathrm{II})}{\left\{\begin{matrix} AgNO_3\,(N_1) \\ MNO_3\,(N_2) \end{matrix}\right\}} /Ag$$

M pouvant désigner Li, Na, K, Rb. Nous opérons dans le domaine de température 220-400°C. Les deux compartiments sont liquides et sont reliés par un pont de jonction en amiante convenablement traitée. N_1 et N_2 désignent les fractions molaires respectives de nitrate d'argent et de nitrate alcalin et sont égales aux fractions ioniques X_1 et X_2 définies au sens de Temkin (1) pour les ions Ag^+ et M^+. En l'absence des données sur la mobilité des cations, pour les systèmes $LiNO_3$-$AgNO_3$, $RbNO_3$-$AgNO_3$ nous avons exprimé la f. é. m. d'une telle cellule en première approximation par

$$E = -\frac{RT}{F}\,\mathrm{Log}\,a_{\mathrm{II}}^{AgNO_3}.$$

L'écart entre $E_{\text{idéale}}$ calculée par la loi de Nernst et $E_{\text{expérimentale}}$, définit le coefficient d'activité γ_{AgNO_3}.

Chaque mesure de f. é. m. s'effectue à température constante dans un thermostat à bain de sels fondus régulant à $\pm$ 0,2°C. La température est repérée directement dans la cellule à l'aide d'un thermocouple Pt-Pt.Rh 10 %. La f. é. m. est déterminée par mesure potentiométrique ou enregistrement galvanométrique. L'incertitude relative sur nos mesures (par ailleurs parfaitement reproductibles) est inférieure à 1 %.

Toutes les fois où les deux compartiments de la cellule étaient liquides simultanément à 220°C, nous avons retrouvé des anomalies dans les courbes $E = f(t)$, mises en évidence précédemment (2) et qui feront l'objet de développements ultérieurs.

Le tableau I résume les résultats obtenus pour deux valeurs de la température et pour les quatre systèmes étudiés. Nous constatons tout d'abord que le système KNO_3-$AgNO_3$ a un comportement voisin d'une solution idéale pour tout le domaine de concentration envisagé : ceci est en accord avec les résultats des mesures cryoscopiques relatives à ces systèmes (3).

Pour les mélanges $LiNO_3$-$AgNO_3$, $NaNO_3$-$AgNO_3$ nous retrouvons un comportement idéal pour des concentrations en N_1 voisines de l'unité. Pour N_1 compris entre 0,1 et 0,5 le facteur γ varie notablement suivant le système considéré. Nous avons calculé $W = RT \log \gamma_1/N_2^2$ qui apparaît dans le cas des solutions $LiNO_3$-$AgNO_3$, N_aNO_3-$AgNO_3$ comme une constante, aux erreurs expérimentales près.

On trouve

$$W_{LiNO_3} = 850 \text{ cal/mole},$$
$$W_{NaNO_3} = 840 \text{ cal/mole}.$$

Ces valeurs constantes suggèrent un comportement de solutions régulières au sens de Hildebrand [4]. Ces résultats sont à rapprocher des valeurs de Hildebrand et Salstrom [5] pour les solutions NaBr-AgBr, LiBr-AgBr, et de Laity [6] qui opère sur des cellules de concentration d'un type différent pour les systèmes $AgNO_3$-$NaNO_3$.

TABLEAU I.

$LiNO_3$-$AgNO_3$.									
$\theta = 330°C.$	N...	0,70	0,62	0,49	0,35	0,29	0,21	0,1	-
	γ....	1,085	1,137	1,224	1,352	1,431	-	1,720	-
	W..	1 100	1 060	930	860	855	872	840	-
$\theta = 253,5°C.$	N...	0,70	0,62	0,49	0,35	0,29	0,21	0,1	-
	γ....	1,085	1,150	1,235	1,404	1,495	1,645	1,905	-
	W..	1 100	969	849	845	840	845	850	-
$NaNO_3$-$AgNO_3$.									
$\theta = 374°C.$	N...	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
	γ....	1,053	1,088	1,159	1,184	1,267	1,366	1,484	1,689
	W..	1 682	1 219	1 197	875	849	825,5	799,4	839
$\theta = 308°C.$	N...	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
	γ....	1,054	1,095	1,173	1,205	1,300	1,428	1,635	1,795
	W..	1 523	1 170	1 165	869	847	847	876	841
KNO_3-$AgNO_3$.									
$\theta = 374°C.$	N...	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,25	0,166	-
	γ....	1,036	1,035	1,036	1,040	0,989	0,969	0,974	-
	W..	-	-	-	-	-	-	-	-
$\theta = 308°C.$	N...	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,25	0,166	-
	γ....	1,029	1,038	1,040	0,994	0,970	0,958	-	-
	W..	-	-	-	-	-	-	-	-
$RbNO_3$-$AgNO_3$.									
$\theta = 330°C.$	N...	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	-
	γ....	1,037	1,019	0,998	0,939	0,886	0,824	0,749	0,680
	W..	-	-	-	−303	−405	−480	−544	−573
$\theta = 275,5°C.$	N...	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
	γ....	1,040	1,014	0,982	0,926	0,881	0,813	0,736	0,661
	W..	-	-	-	−337	−386	−463	−525	−560

Par contre, la valeur de W trouvée pour le système $LiNO_3$-$AgNO_3$ s'écarte notablement de celle déterminée par Murgulescu et Marchidan (7).

Enfin dans le système $AgNO_3$-$RbNO_3$ les valeurs calculées de W sont négatives et non constantes. Le facteur d'activité γ est inférieur à 1 pour N_1 compris entre 0,1 et 0,5. Ce fait confirme l'analogie de comportement des solutions AgBr-MBr et $AgNO_3$-MNO_3. En particulier, il est remarquable de constater que les solutions A^-Ag^+-Rb^+A^- présentent des déviations fortement négatives par rapport à l'idéalité, à l'inverse des solutions Ag^+A^--Li^+A^-, Ag^+A^--Na^+A^-.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) TEMKIN, *Acta Phys. Chem.*, 20, 1945, p. 411-420.
(2) M. BAKES, J. DUPUY et J. GUION, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2376.
(3) Y. DOUCET, J. A. LEDUC et G. PANNETIER, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1018.
(4) J. M. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 66.
(5) J. M. HILDEBRAND et SALSTROM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4257.
(6) R. W. LAITY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1849.
(7) MURGULESCU et MARCHIDAN, *Rev. Chem. Acad. R. P. R.*, 1, 1960, p. 1.

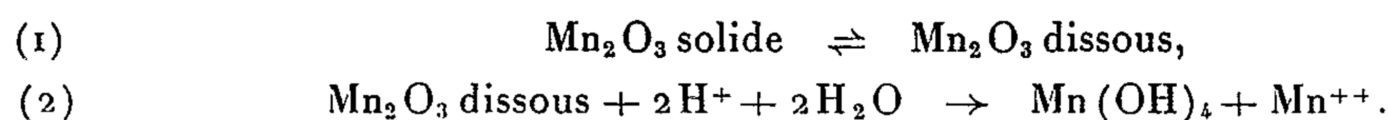
(Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et Électrochimie, Faculté des Sciences de Strasbourg.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la dismutation du bioxyde* Mn_2O_3 *par milieu oxacide.* Note (*) de MM. **Georges Perrault**, **Jean Brenet** et **Gérard Coeffier**, présentée par M. Louis de Broglie.

A partir de l'étude cinétique de la dismutation de Mn_2O_3 par l'acide sulfurique on propose un mécanisme de dismutation permettant une explication de la formation de bioxydes non-stœchiométriques.

En utilisant une technique de mesure mise au point précédemment [(1), (2)] nous avons étudié la cinétique de la dismutation de l'oxyde Mn_2O_3, dit thermique, préparé par dissociation à haute température de MnO_2 pur. La dismutation a été réalisée comme précédemment [(3), (4)] par des mélanges SO_4H_2-H_2O à diverses concentrations et aux températures habituelles de 80 à 100°C. En enregistrant en fonction du temps la tension réactionnelle d'une électrode d'or plongée dans le milieu dismutant, nous avons constaté l'analogie avec les courbes (*figure*) relatives au système acide acétique -Pb_3O_4. Dans ces conditions on peut envisager pour la dismutation de Mn_2O_3 un mécanisme analogue à celui proposé [(1), (2)] pour Pb_3O_4 suivant une filiation différente de celle examinée précédemment [(5), (6)] et qui met en évidence l'importance du tétrahydroxyde $Mn(OH)_4$ dans l'obtention des bioxydes (7).

Ceci nous amène à considérer les réactions suivantes :



(1) $$Mn_2O_3 \text{ solide} \rightleftharpoons Mn_2O_3 \text{ dissous},$$

(2) $$Mn_2O_3 \text{ dissous} + 2H^+ + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_4 + Mn^{++}.$$

Si l'on opère en solution d'acide diluée, on est amené à supposer l'existence d'une saturation en Mn_2O_3 dissous pour la solution. Si l'on est en solution concentrée, à plus de 20-25 % en acide il est possible de considérer que la réaction se fasse à partir de Mn_2O_3 solide.

Le tétrahydroxyde formé se dissocie suivant les équilibres d'ionisation acide successifs à partir de la réaction



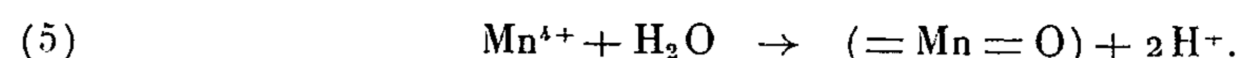
(3) $$Mn(OH)_4 \rightleftharpoons MnO_4H_3^- + H^+$$

et suivant les équilibres d'ionisation basique de la réaction



(4) $$Mn(OH)_4 \rightleftharpoons Mn^{4+} + 4OH^-.$$

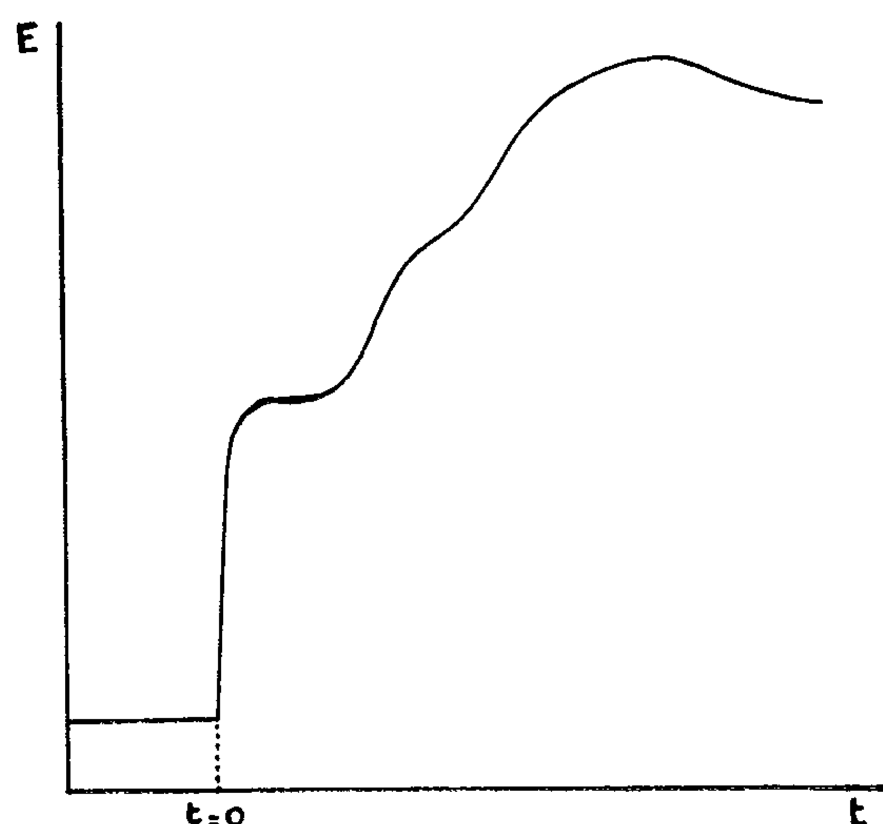
Dans l'hydrolyse qui se fera ensuite, les formes acides de $Mn(OH)_4$ resteront inchangées et s'introduiront dans le produit final d'où l'acidité protonique (8) bien connues sur les bioxydes genre γ et α. Par contre la forme basique Mn^{4+} de $Mn(OH)_4$ neutralisée par l'acide sera hydrolysée suivant un processus de principe que nous pouvons représenter schématiquement par l'équation



(5) $$Mn^{4+} + H_2O \rightarrow (=Mn=O) + 2H^+.$$

Ceci est en accord avec le processus de polymérisation envisagé par ailleurs ([7]) qui fait précisément apparaître en extrémité des chaînes, des groupements à double liaison (= Mn = O).

Le rapport des concentrations des formes basique Mn^{4+} et acide de l'hydroxyde amphotère, conditionné par la composition du milieu dismutant, conduira aux variétés α ou genre γ du bioxyde. Dans le cas d'un excès d'acide sulfurique par rapport à Mn_2O_3 on a une évolution ([3]) vers α MnO_2, ceci est réalisé par des solutions de densité sensiblement égales ou supérieures à 1,20 comme nous l'avons déterminé. Le même phénomène ([3]) est observé aussi pour des solutions d'acide de densité inférieure à une valeur de l'ordre de 1,20, mais avec un très grand excès



de cette solution par rapport à la quantité théorique. Au contraire, pour des concentrations assez faibles, de densité de l'ordre de 1,03 à 1,20 et de petits excès d'acide, on évolue vers des bioxydes de genre γ. L'influence d'ions étrangers ([4]), déjà signalée, peut modifier de manière importante le rapport des deux formes acide et basique de $Mn(OH)_4$ d'où les diverses structures de bioxydes obtenues en présence de ces ions. En particulier, il avait été indiqué ([4]) qu'en présence d'ions vanadium, la dismutation était totalement arrêtée. Ce fait peut s'expliquer maintenant en considérant que les ions vanadium en solution diluée peuvent former des complexes avec les faibles quantités de Mn_2O_3 dissoutes et bloquer la réaction (1). Au contraire, nous avons pu montrer qu'en solution concentrée d'acide la dismutation a lieu même en présence d'ions vanadium. Ceci nous permet alors de penser que la réaction a lieu directement avec le solide d'où impossibilité pour le vanadium de former un complexe.

Enfin pour des essais faits à 100°C, à partir de l'acide sulfurique de densité 1,03, nous avons obtenu une dissolution complète de Mn_2O_3 avec formation d'un composé incolore translucide et cristallin. En effet le

diagramme X de ce corps nous a donné les équidistances suivantes : 3,48, 3,44, 3,38, 3,17 et 2,69 Å. Ce composé s'hydrolyse instantanément en présence de traces d'eau en donnant la varité α MnO_2 qui peut donc bien se former en l'absence de gros cations métalliques comme l'un de nous l'avait montré précédemment ([3]).

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) G. PERRAULT, *Thèse 3e Cycle*, Strasbourg, 1960.
([2]) G. PERRAULT et J. BRENET, *Electrochimica Acta*, 5, 1961, p. 13-27.
([3]) J. BRENET et A. GRUND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2343.
([4]) J. BRENET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1310.
([5]) J. BRENET, G. COEFFIER et J. P. GABANO, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 273-288.
([6]) J. BRENET, G. COEFFIER et J. P. GABANO, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2551.
([7]) J. P. CHEVILLOT, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
([8]) J. BRENET et A. GRUND, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1310.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la structure des gels de savon de potassium à 24°C.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Vincent** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Jean Wyart.

Les mélanges des savons de potassium avec l'eau se présentent, selon la température et pour des concentrations en savon dépassant 20-30 %, sous deux formes : les phases mésomorphes dont le domaine de stabilité se situe à des températures généralement supérieures à 40°C; et le gel ou le coagel qu'on rencontre aux températures voisines de l'ambiante.

Contrairement aux phases mésomorphes dont l'étude a récemment abouti à la description de leur structure et à l'évaluation de leurs paramètres structuraux ([1]), le gel et le coagel restent encore mal connus. Nous nous sommes proposé d'examiner leur structure, en entreprenant leur étude systématique au moyen de la diffraction des rayons X. La présente Note décrit nos premiers résultats, relatifs aux systèmes aqueux à 24°C de trois savons de potassium : l'hexadécanoate, l'octadécanoate et le docosanoate.

Les échantillons que nous avons examinés étaient obtenus par trempe à température ordinaire, après homogénéisation par chauffage prolongé à 100°C. Ils étaient sous forme de gel, translucide, lorsqu'ils contenaient moins de 65-70 % de savon; et sous forme de coagel, opaque, lorsqu'ils étaient plus concentrés.

Les diagrammes de diffraction enregistrés pour des échantillons opaques de coagel sont identiques à ceux du savon anhydre. Le coagel ne peut donc pas être une phase simple au sens de Gibbs; il résulte de la démixtion entre le savon pur d'une part, et l'eau, d'autre part. Rappelons schématiquement la structure du savon pur telle qu'elle a été établie par Lomer à 25°C (phase B) ([2]). Celle-ci correspond à l'empilement de feuillets plans et parallèles, formés d'une double couche de chaînes paraffiniques, mises bout à bout par opposition de leur groupe polaire et inclinées de 53° par rapport au plan des feuillets.

Les diagrammes de diffraction obtenus avec des échantillons de gel, translucide, contiennent, dans la région des petits angles de Bragg ($2\lambda^{-1}\sin\theta < 0{,}2\ \text{Å}^{-1}$), une série de quatre à cinq raies fines dont les espacements se situent dans le rapport simple 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Ils indiquent une structure lamellaire, formée par l'empilement périodique de feuillets plans et indéfinis, parallèles et équidistants. La position des raies étant fonction de la composition du gel, l'eau contenue dans le système doit faire partie intégrante de la structure. Par analogie avec les structures connues des phases mésomorphes savon-eau ([1]), on peut décrire les feuillets comme résultant de la superposition de deux couches distinctes, la première constituée par l'eau du système, la deuxième contenant les molécules de savon disposées de telle sorte que leur groupe polaire soit au contact de

l'eau. Le paramètre fondamental de cette structure est l'épaisseur totale d du feuillet élémentaire.

Nous avons effectué une étude systématique de la variation de d en fonction de la teneur C du gel en savon. Nous avons porté sur un graphique (*fig.* 1) les valeurs expérimentales de d en fonction de la quantité $(1-C)/C$; on obtient dans cette représentation des droites lorsque l'épaisseur d_a des couches de savon ne dépend pas de la teneur en eau du système. Il est aisé, en effet, de montrer que

$$d = \left(d_a \frac{\delta_a}{\delta_e}\right) \frac{1-C}{C} + d_a.$$

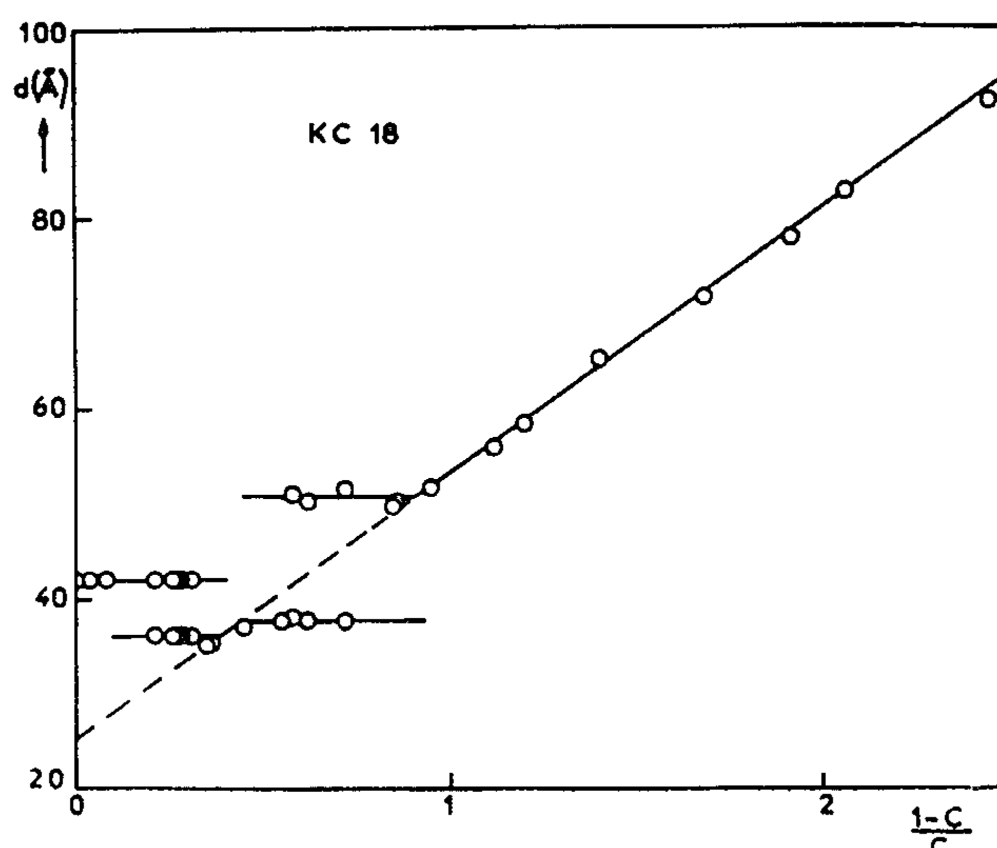


Fig. 1. — Épaisseur des feuillets élémentaires en fonction de la teneur en eau pour l'octadécanoate de potassium.

Dans cette relation, δ_a représente la masse spécifique du savon et δ_e celle de l'eau. L'ordonnée à l'origine de ces droites fournit la valeur de d_a; leur pente, $(d_a \delta_a)/\delta_e$, permet d'évaluer la densité relative du savon par rapport à l'eau. Les épaisseurs d_a ainsi déduites pour les trois savons étudiés (tableau) sont du même ordre de grandeur que les longueurs respectives d'une molécule de savon complètement étirée; de plus, elles augmentent d'environ 2,5 Å lorsque le nombre d'atomes de carbone de la molécule de savon croît de deux unités.

Un paramètre intéressant à connaître est la surface S qu'occupe un groupe polaire au niveau de la surface de séparation entre couches. Nous avons calculé ce paramètre par la relation

$$S = \frac{2 M_a}{N d_a \delta_a},$$

où M_a est la masse moléculaire du savon considéré et N le nombre d'Avogadro ($N = 6{,}02.10^{23}$) (tableau).

Outre les raies fines centrales, les diagrammes de diffraction contiennent, dans la région des grands angles de Bragg, un halo diffus situé à 3 Å, indice de l'état liquide de l'eau, et une raie assez fine, située à 4,12 Å, qui reflète l'état d'organisation des molécules de savon au sein des feuillets. Cette raie est à rapprocher avec celle, située également à 4,12 Å, rencontrée dans la forme hexagonale des paraffines [3]. A partir de ces résultats, on peut proposer pour le feuillet de savon dans le gel le modèle de structure suivant : les molécules de savon sont complètement étirées, dirigées perpendiculairement au plan des feuillets et assemblées latéralement selon un réseau hexagonal (*fig.* 2). Les groupes polaires sont orientés alternativement d'un côté et de l'autre de la palissade des chaînes paraffiniques. En outre,

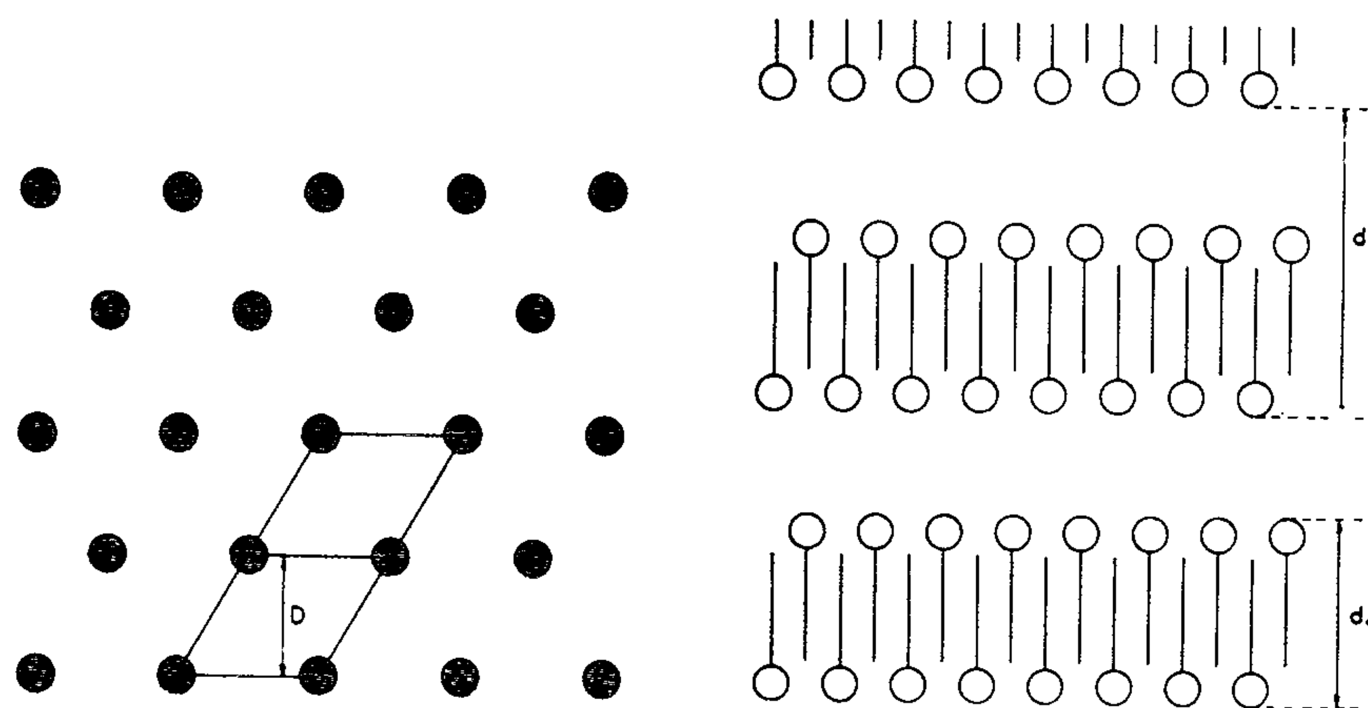


Fig. 2. — Représentation schématique de la structure du gel et de l'assemblage latéral des molécules de savon.

les molécules de savon peuvent admettre toute orientation autour de leur direction d'allongement. Ce modèle implique une conséquence facile à vérifier expérimentalement. En effet, dans l'hypothèse d'une telle disposition des molécules, la raie à $D = 4,12$ Å permet de calculer l'encombrement latéral Σ d'une telle molécule dans le plan du feuillet :

$$\Sigma = \frac{2\,D^2}{\sqrt{3}}.$$

Cette surface Σ doit être égale à la moitié de la surface S des groupes polaires, puisque ceux-ci sont alternativement situés de part et d'autre de la palissade des chaînes paraffiniques. C'est effectivement ce qui ressort de la comparaison de Σ et de S (tableau).

	d_a (Å).	δ_a (g.cm^{-3}).	S (Å^2).	2Σ (Å^2).
Hexadécanoate..........	22,7	1,08	39,6	39,4
Octadécanoate...........	25,2	1,09	38,8	38,8
Docosanoate............	30,2	1,04	39,9	39,6

Après avoir décrit la structure du gel des savons de potassium, examinons plus en détail son évolution en fonction de la teneur en eau. Pour plus de clarté, portons notre attention sur l'exemple précis de l'octadécanoate de potassium (*fig.* 1). Aux faibles teneurs en eau $[(1 - C)/C < 0{,}43]$, deux phases coexistent : la première est constituée par le savon cristallin anhydre, la deuxième par un gel, que nous nommerons gel I, contenant 70 % de savon. Pour des teneurs en eau moyennes $[0{,}43 < (1 - C)/C < 0{,}91]$, le système résulte de la démixtion entre le gel I et un deuxième gel, que nous nommerons gel II contenant 52 % de savon. Pour des teneurs en eau élevées $[(1 - C)/C > 0{,}91]$, le système est constitué par une seule phase qui dérive du gel II par incorporation supplémentaire d'eau.

La structure des gels I et II est celle décrite plus haut. Dans les deux cas, l'épaisseur des couches formées par les molécules de savon est égale à 25,2 Å. La seule différence de structure entre les deux gels réside dans l'épaisseur des couches d'eau : pour le gel I, celle-ci est de 11,8 Å et, pour le gel II, supérieure à 25,6 Å.

L'existence de deux gels se retrouve également pour les autres savons étudiés, l'hexadécanoate et le docosanoate de potassium. Dans tous les cas, le domaine d'existence du gel I est très restreint et l'épaisseur de la couche d'eau est d'environ 12 Å. Le domaine d'existence du gel II est étendu et l'épaisseur de la couche d'eau augmente de façon continue avec la teneur en eau, entre environ 20-30 Å et plus de 70 Å. Il n'y a donc qu'une seule épaisseur d'eau « stable » au-dessous de 20-30 Å et elle se situe aux environs de 12 Å. Ce phénomène est sans doute en relation avec l'organisation de l'eau « liquide » à courte échelle ou, tout au moins, avec la structure électrochimique des couches aqueuses. C'est un problème sur lequel nous reviendrons prochainement.

Nous avons traité jusqu'ici le gel comme une phase à l'équilibre; en fait, il n'en est rien. Un examen minutieux de celui-ci montre, en effet, qu'il s'agit d'une phase métastable qui, au bout d'un certain temps pouvant atteindre quelques semaines, se transforme en coagel. Nous discuterons plus en détail ce phénomène dans une communication ultérieure.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios et F. Husson, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 660; F. Husson, H. Mustacchi et V. Luzzati, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 668.

(2) T. R. Lomer, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 11.

(3) A. Muller, *Proc. Roy. Soc.*, (A), 138, 1932, p. 514.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude magnétooptique de la liaison entre le bore et les radicaux* —NHR *et* —NH_2. Note (*) de M. **Jean-Pierre Laurent**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons étudié récemment les propriétés magnétooptiques des combinaisons renfermant une ou plusieurs liaisons entre un atome de bore et le radical —NR_2 [1]. Nous complétons cet examen du comportement magnétooptique de la liaison B—N en envisageant des composés dans lesquels l'atome de bore se trouve lié, soit au radical —NHR, soit au radical —NH_2.

Préparation et caractérisation. — Il est possible de représenter schématiquement les divers modes de préparation utilisés au cours de ce travail par les équations suivantes :

Composés.		Modes de préparation.		
$B(NHR)_3$......	(I)	$B(SR')_3 + 3RNH_2$	$\rightarrow \underline{B(NHR)_3} + 3R'SH$	[2]
	(I')	$BCl_3 + 6RNH_2$	$\rightarrow \underline{B(NHR)_3} + 3RNH_2, HCl$	[[3], [4]]
$RB(NHR')_2$.....	(II)	$RB(SR'')_2 + 2R'NH_2$	$\rightarrow \underline{RB(NHR')_2} + 2R''SH$	[5]
	(II')	$RBCl_2 + 4R'NH_2$	$\rightarrow \underline{RB(NHR')_2} + 2R'NH_2, HCl$	[6]
R_2BNHR'......	(III)	$R_2BSR'' + R'NH_2$	$\rightarrow \underline{R_2BNHR'} + R''SH$	[[7], [8]]
	(III')	$R_3B + R'NH_2$	$\rightarrow \underline{R_2BNHR'} + RH$	[[9], [10]]
$ROB(NHR')_2$...	(IV)	$ROBCl_2 + 4R'NH_2$	$\rightarrow \underline{ROB(NHR')_2} + 2R'NH_2, HCl$	[3]
$(RO)_2BNHR'$...	(V)	$(RO)_2BCl + 2R'NH_2$	$\rightarrow \underline{(RO)_2BNHR'} + R'NH_2, HCl$	[3]
R_2BNH_2.......	(VI)	$R_2BSR' + NH_3$	$\rightarrow \underline{R_2BNH_2} + R'SH$	[[7], [8], [11]]

Les détails expérimentaux de ces diverses préparations se trouvent rapportés dans les travaux dont les références sont indiquées en regard de chaque préparation. Nous noterons qu'il ne nous a pas été possible de préparer les combinaisons RB $(NH_2)_2$, l'action de l'ammoniac sur les dérivés soufrés RB $(SR')_2$ [5] ou chlorés $RBCl_2$ [6] conduisant à l'obtention de borazoles B-substitués.

Les principales constantes physiques de ces combinaisons ainsi que leur teneur en bore figurent dans le tableau I.

Étude magnétooptique. — Les valeurs de la rotation magnétique moléculaire $[\rho]_M$ ont été déterminées dans les conditions habituelles [$t = 20^\circ C$, $\lambda = 0{,}578\ \mu$ [12]]. Elles figurent, exprimées en millionièmes de radian (μrad), dans la dernière colonne du tableau I.

La comparaison de composés homologues permet de constater que la contribution des groupements —CH_2— est sensiblement constante et égale à la valeur habituelle, soit 73 μrad. L'utilisation des modules moléculaires en vue de la détermination de la rotation imputable à la liaison B—N se trouve ainsi justifiée. Il n'en reste pas moins que ce calcul se heurte à une difficulté déjà signalée à propos des combinaisons renfermant le groupement (B—NR_2) [1] et qui réside dans le caractère évolutif des

TABLEAU I.

Composés.	É (°C/mm).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	B (%) calculé.	B (%) trouvé.	$[\rho]_M$ (µrad).
$B(NHC_2H_5)_3$	65- 67/13	0,8335	1,4386	7,56	7,51	611
$B(NH\ n\text{-}C_4H_9)_3$	105-106/1	0,8352	1,4480	4,76	4,72	1057
$n\text{-}C_3H_7B(NHC_2H_5)_2$	68- 70/13	0,7900	1,4276	7,62	7,55	693
$n\text{-}C_3H_7B(NH\ n\text{-}C_4H_9)_2$	115-116/13	0,8037	1,4378	5,46	5,42	984
$n\text{-}C_4H_9B(NHC_2H_5)_2$	71- 72/13	0,7992	1,4300	6,97	6,92	763
$(n\text{-}C_4H_9)_2\ BNHC_2H_5$	82- 83/13	0,7692	1,4280	6,40	6,37	900
$(n\text{-}C_4H_9)_2\ BNH\ n\text{-}C_4H_9$	106-107/13	0,7838	1,4295	5,47	5,43	1047
$(n\text{-}C_5H_{11})_2BNH\ n\text{-}C_4H_9$	72- 74/0,1	0,7984	1,4342	4,80	4,77	1192
$(n\text{-}C_6H_{13})_2BNH\ n\text{-}C_4H_9$	93- 95/0,07	0,8059	1,4387	4,27	4,23	1339
$n\text{-}C_4H_9OB(NHC_2H_5)_2$	35- 36/0,1	0,8368	1,4275	6,32	6,28	803
$(n\text{-}C_4H_9O)_2B(NHC_2H_5)$	47- 49/0,1	0,8457	1,4173	5,38	5,32	905
$(n\text{-}C_3H_7)_2\ BNH_2$	117	0,7502	1,4163	9,57	9,51	569
$(n\text{-}C_4H_9)_2\ BNH_2$	68- 69/20	0,7689	1,4269	7,67	7,61	716
$(n\text{-}C_5H_{11})_2BNH_2$	68- 69/0,1	0,8111	1,4297	6,39	6,32	858
$(n\text{-}C_6H_{13})_2BNH_2$	114-116/0,4	0,8174	1,4352	5,49	5,47	1008

liaisons contractées par l'azote aminé. Cette difficulté peut être ignorée si l'on se borne à envisager les liaisons unissant le bore aux radicaux —NHR et —NH_2 pris dans leur ensemble. On obtient ainsi en adoptant les modules des liaisons B—O et B—C, les valeurs 18 et 45 µrad [1] respectivement :

TABLEAU II.

Composés...	$B(NHR)_3$.	$RB(NHR')_2$.	R_2BNHR'.	$ROB(NHR')_2$.	$(RO)_2BNHR'$.
$\rho\left(B-N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)$	50	54	54	80	84
	R_2BNH_2.				
$\rho\left(B-NH_2\right)$	24	-		-	-

Pour atteindre le module de la liaison B—N isolée il faudrait pouvoir évaluer avec sûreté la valeur des rotations des liaisons N—C et N—H dans les groupements $\left(B-N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)$ et $\left(B-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\right)$, mais il est difficile de savoir si l'atome d'azote auquel nous avons ici affaire se comporte plutôt comme l'azote des amines primaires ou secondaires $\left(\text{cas de } B-N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)$ ou comme celui de l'ammoniac ou des amines primaires $\left(\text{cas de } B-N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\right)$. Tout ce que nous pouvons dire, dans ces conditions, c'est que suivant qu'on adopte les premières ou les deuxièmes hypothèses, le module de la liaison B—N prend l'une ou l'autre des valeurs extrêmes indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Composés...	$B(NHR)_3$.	$RB(NHR')_2$.	R_2BNHR'.	$ROB(NHR')_2$.	$(RO)_2BNHR'$.	R_2BNH_2.
$\rho(B—N)$ ≦.....	16	18	18	42	46	—64
$\rho(B—N)$ ≧.....	— 4	— 6	— 6	26	30	—27

Il apparaît ainsi que, en ce qui concerne le groupement $\left(B—N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}\right)$ et, avec les réserves déjà formulées, la liaison B—N, le module de rotation reste sensiblement identique dans les trois premiers types de composés (en moyenne 52 μrad pour le groupement et 17 ou — 5 μrad pour la liaison) où n'existent que des liaisons B—N et B—C. Au contraire, dans les composés $ROB(NHR')_2$ et $(RO)_2BNHR'$, où les liaisons B—N sont accompagnées de liaisons B—O, ce module prend une valeur nouvelle (en moyenne 82 μrad pour le groupement et 44 ou 28 μrad pour la liaison). Ces variations pourraient être en rapport avec le caractère électronégatif de l'oxygène. Secondairement on peut noter une différence de comportement de la liaison B—N suivant qu'elle appartient aux composés R_2BNHR' (18 ou — 6 μrad) ou aux combinaisons R_2BNH_2 (— 64 ou — 27 μrad). Quoi qu'il en soit, et c'est là l'essentiel les liaisons unissant le bore à l'azote dans les groupements $\diagdown B—NR_2$, B—NHR et même B—NH_2 se distinguent des liaisons de coordination B—N dont le module est toujours fortement négatif [— 140 et — 349 μrad respectivement dans les composés $R_3N.BCl_3$ et $H_2RN.BF_3$ par exemple ([13])].

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3283.

([2]) T. A. SHCHEGOLEVA, E. M. SHASHKOVA et B. M. MIKHAILOV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Otdel. Khim. Nauk, 1961, p. 918.

([3]) M. F. LAPPERT, *Proc. Chem. Soc.*, 1959, p. 59.

([4]) W. AUBREY et M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2957.

([5]) B. M. MIKHAILOV et T. K. KOZMINSKAYA, *Zh. obshch. Khim.*, 30, 1960, p. 3619.

([6]) B. M. MIKHAILOV et T. K. KOZMINSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 121, 1958, p. 656.

([7]) B. M. MIKHAILOV et YU. N. BUBNOV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Otdel. Khim. Nauk, 1959, p. 172.

([8]) B. M. MIKHAILOV et YU. N. BUBNOV, *Zh. obshch. Khim.*, 31, 1961, p. 577.

([9]) B. M. MIKHAILOV, T. K. KOZMINSKAYA, N. S. FEDOTOV et V. A. DOROKHOV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 122, 1959, p. 1023.

([10]) B. M. MIKHAILOV et YU. N. BUBNOV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Otdel. Khim. Nauk, 1960, p. 1872.

([11]) B. M. MIKHAILOV et T. K. KOZMINSKAYA, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Otdel. Khim. Nauk, 1960, p. 1742.

([12]) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.

([13]) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 677.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre chimisorption et sulfuration au cours de l'action de la vapeur de soufre sur le cuivre à 100°C.* Note (*) de MM. **Laurent Plessy** et **Bernard Le Boucher**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des échantillons de cuivre polycristallin sont placés, à 100°C, en présence de vapeur de soufre, puis de radiosoufre, à la pression de 45.10^{-6} torr. L'analyse électrochimique du film superficiel ainsi obtenu révèle qu'au moins pour une part, le mécanisme de sulfuration comporte une étape transitoire d'adsorption chimique des atomes de soufre avant leur passage en sulfure.

Nous avons montré antérieurement (1) qu'après réduction électrochimique du film invisible de sulfure formé sur le cuivre, à 100°C, par la vapeur de soufre à la pression de 45.10^{-6} torr, il subsiste, sur le métal, des atomes de soufre adsorbés chimiquement, en présence du sulfure durant l'exposition.

La figure 1 montre que la quantité chimisorbée est fonction de la quantité totale de soufre fixé tant sous forme de sulfure que sous forme d'adsorption chimique. Ainsi, pour une quantité totale de soufre $\overline{OA}$, égale à $2,45.10^{15}$ atomes/cm², la quantité de soufre adsorbé chimiquement est $\overline{AB} = 0,54.10^{15}$ at/cm². Si la quantité de soufre fixée au total est accrue de $\overline{AA_1} = 4,5.10^{15}$ at/cm², le nombre d'atomes chimisorbés est maintenant représenté par $\overline{A_1B_1} = 0,62.10^{15}$ at/cm², après accroissement de $\overline{B'B_1} = 0,08.10^{15}$ at/cm².

En constituant la quantité $\overline{OA}$ par du soufre non actif et la quantité AA_1 par du radiosoufre, on pourra, en mesurant la radioactivité après réduction électrochimique (1), *évaluer directement* la quantité q de ^{35}S adsorbé chimiquement sur le cuivre et la comparer avec celle $\overline{B'B_1}$, déduite de la courbe de la figure 1.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I : pour diverses valeurs de $\overline{OA}$ et une même valeur de $\overline{AA_1}$, on a porté l'accroissement $\overline{B'B_1}$ du nombre d'atomes de radiosoufre chimisorbés déduit de la courbe de la figure 1. En regard de chacune de ces valeurs, on a fait figurer la quantité q de radiosoufre trouvée chimisorbée sur le cuivre après réduction électrolytique. On voit (*fig.* 2), que q est toujours très supérieur à $\overline{B'B_1}$. Ainsi, pour $\overline{OA} = 6.10^{15}$ at ^{32}S/cm² et pour $\overline{AA_1} = 1,2.10^{15}$ at S/cm², on trouve : $q = \overline{B'C} = 0,185.10^{15}$ at/cm², au lieu de $\overline{B'B_1} = 0,015.10^{15}$ at/cm².

Cependant, la courbe de la figure 1 montre que la quantité de soufre adsorbé chimiquement est déterminée pour chaque quantité de soufre fixé au total. Il faut donc admettre que le nombre d'atomes de soufre chimisorbés, tant radioactifs que normaux, est toujours égal à A_1B_1, après un accroissement réellement égal à $\overline{B'B_1}$. La valeur trop grande de q ne peut

TABLEAU I.

Groupe d'essais.	Quantité initiale de soufre fixée : $\overline{OA}$.	Quantité de radiosoufre ajoutée : $\overline{AA_1}$.	Accroissement de l'adsorption chimique : $\overline{B'B_1}$.	Quantité de radiosoufre chimisorbé q.	Remplacement : $q - \overline{B'B_1} = \overline{B_1C}$.
I....	5.62. 10^{15} at/cm^2	2.70. 10^{15} at/cm^2	0.05 . 10^{15} at/cm^2	0.19 . 10^{15} at/cm^2	0.14 . 10^{15} at/cm^2
	6.56 » »	2.70 » »	0.05 » »	0,28 » »	0.23 » »
	16.82 » »	2.90 » »	0.04 » »	0,07 » »	0.03 » »
II...	6.0 » »	1.20 » »	0.015 » »	0.185 » »	0.17 » »
	12.2 » »	1.35 » »	0.015 » »	0.155 » »	0.14 » »
III...	2.10 » »	0.13 » » à 0,26 » »	0.005 » »	0,080 » »	0,075 » »
	4.90 » »			0.038 » »	0,033 » »
	6.70 » »			0,028 » »	0,023 » »
	6.90 » »			0.028 » »	0.023 » »
	12.80 » »			0.020 » »	0.015 » »
	19.0 » »			0.009 » »	0,004 » »

donc s'expliquer qu'en admettant que les atomes radioactifs correspondant à B_1C ont remplacé *un nombre égal d'atomes* de soufre normal qui étaient adsorbés chimiquement et *ont cessé de l'être.* Que sont devenus ces atomes ? Ils pourraient avoir disparu par échange ou par évaporation, au cours de la seconde sulfuration ou bien être passés de l'état chimisorbé à l'état de sulfure.

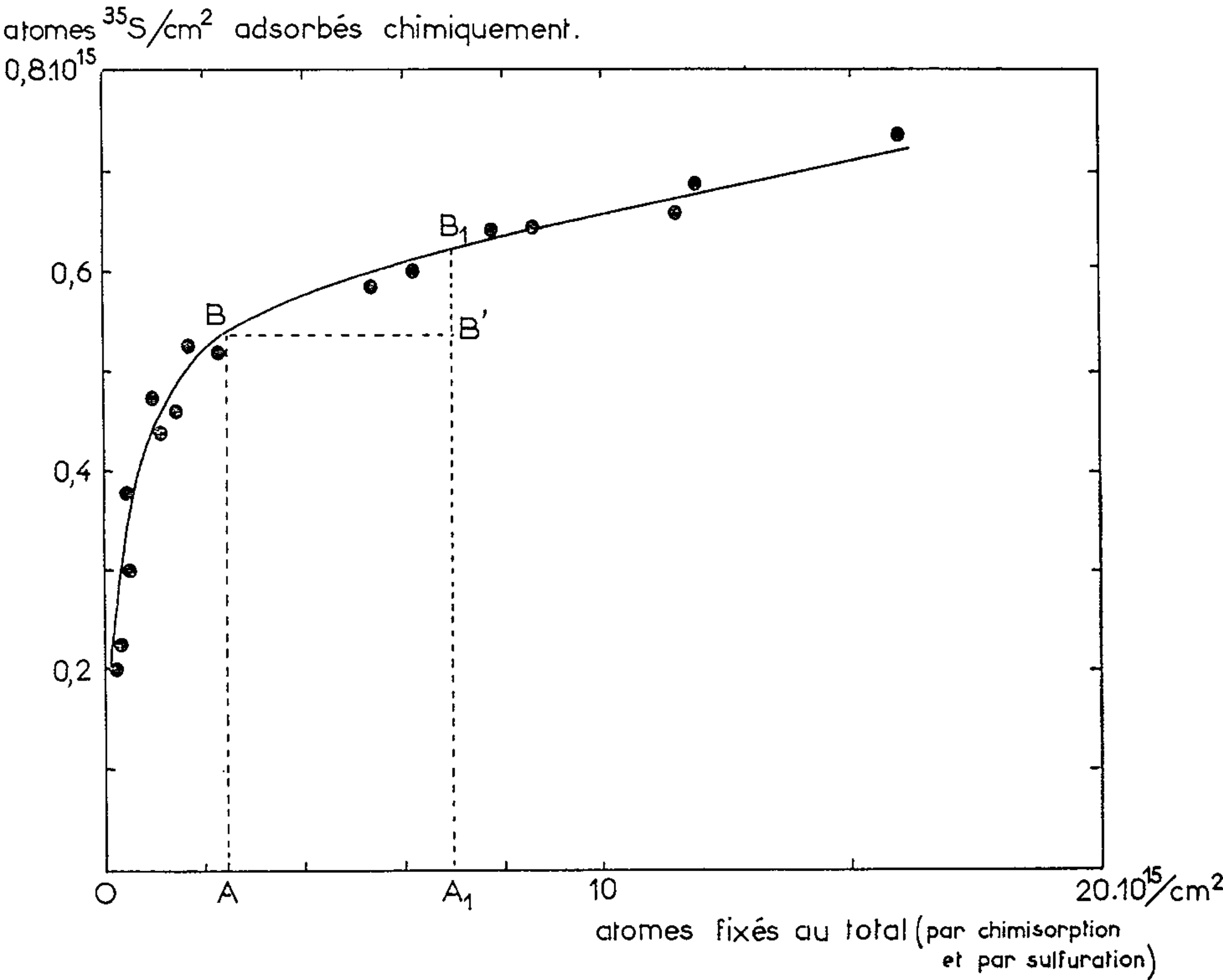


Fig. 1. — Nombre d'atomes de soufre adsorbés chimiquement sur le cuivre par centimètre carré en fonction du nombre total d'atomes fixés (tant sous forme de sulfure que sous forme de soufre chimisorbé sur le métal).

On a élucidé ce point en faisant suivre une exposition d'une demi-heure au radiosoufre d'expositions successives au soufre normal. On constate (tableau II) qu'après chaque traitement, la radioactivité de la surface métallique demeure constante. Les atomes de ^{35}S déjà fixés par la surface ne subissent donc ni échange, ni évaporation, au cours de sulfurations successives :

TABLEAU II.

Numéro d'ordre de genre de l'exposition.	Temps d'exposition.	Activité après l'exposition (imp/mn).
1 avec radiosoufre	1/2 heure	766 ± 28
2 » soufre normal	+ 1/4 »	743 »
3 » » »	+ 1/2 »	794 »
4 » » »	+ 1 »	789 »
5 » » »	+ 2 heures	762 »

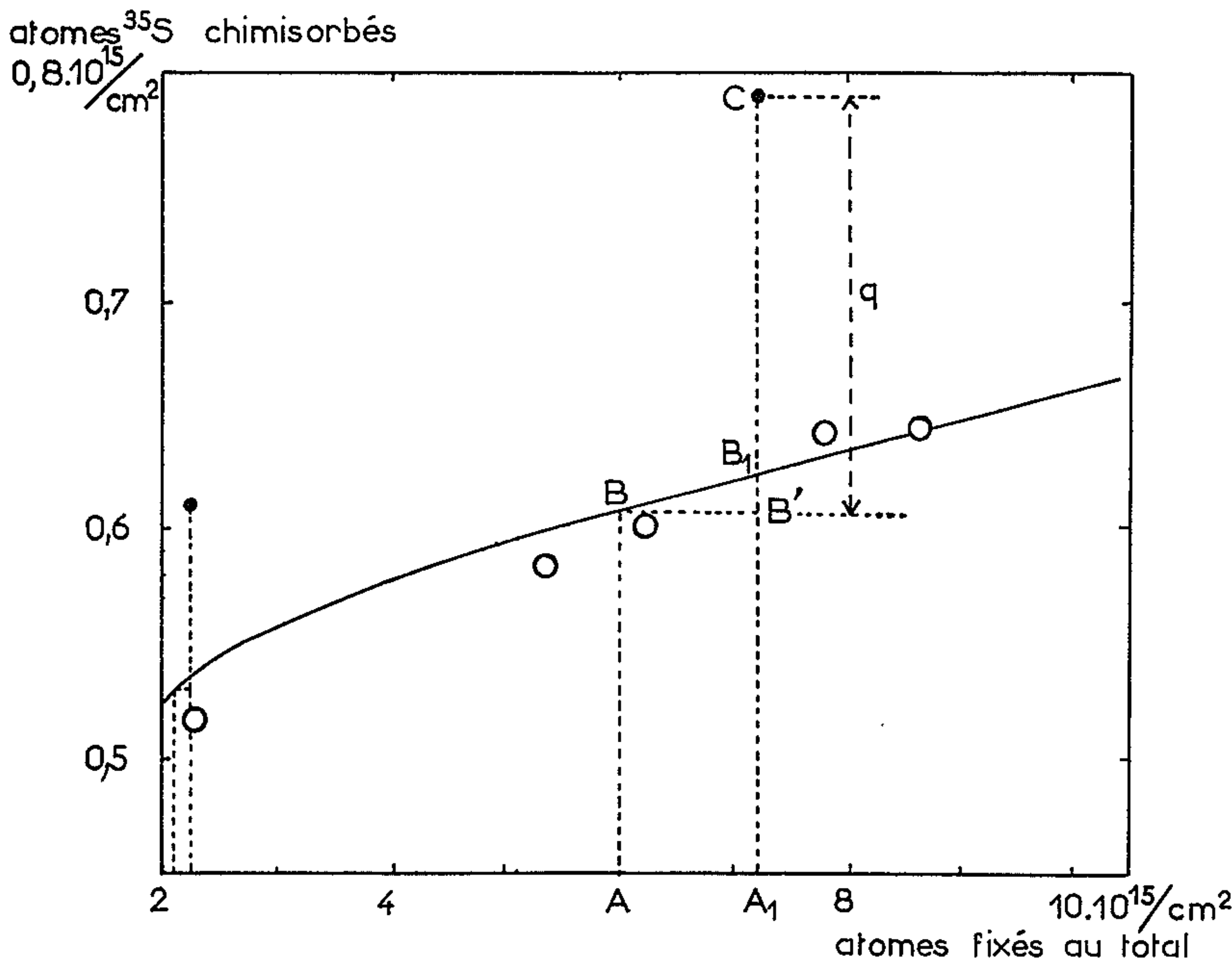


Fig. 2. — Agrandissement d'une partie de la figure précédente : q est toujours très supérieur à $B'B_1$.

Il faut donc admettre que les atomes de soufre initialement chimisorbés sur le métal sont passés en sulfure et ont été remplacés par des atomes de radiosoufre qui se sont adsorbés à leur tour chimiquement. Il existe donc un mécanisme de sulfuration *avec passage transitoire par l'état chimisorbé*. Mais on ne peut affirmer que la sulfuration ne se produise que suivant ce mécanisme. On constate en effet, sur le tableau I, qu'au fur et à mesure que la sulfuration se poursuit ($\overline{OA}$ croissant), l'importance du remplacement $q - \overline{B'B_1} = \overline{B_1C}$ diminue, la quantité ajoutée $\overline{AA_1}$ demeurant constante.

Cela pourrait correspondre à l'apparition progressive d'un autre mécanisme de combinaison, selon lequel le soufre passerait directement à l'état de sulfure sans passer par l'étape préalable d'adsorption chimique. Mais ce remplacement plus faible en apparence, pourrait aussi s'expliquer en supposant que le temps d'adsorption transitoire devient de plus en plus court lorsque l'exposition se prolonge : il n'y aurait alors qu'un seul processus de sulfuration, du moins dans le domaine des couches très minces que nous avons étudiées.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) L. PLESSY, B. LEBOUCHER et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2765.

(*Laboratoire de Corrosion de l'Institut Français du Pétrole.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les différents facteurs intervenant dans l'étude de la force basique des dérivés aminés des hétérocycles azotés.* Note (*) de M. **Federico Peradejordi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Poursuivant nos travaux [1] sur les facteurs qui règlent la force basique des dérivés azotés des hydrocarbures conjugués alternants, nous avons calculé la variation ΔE_π de l'énergie de liaison délocalisée et de l'énergie de solvatation ΔE_{solv}, lors de la fixation du proton sur l'azote hétérocyclique des dérivés monoaminés de la série pyridine, isoquinoléine, quinoléine et acridine. Les résultats de cette étude sont groupés dans les tableaux ci-dessous. La colonne 1 donne les ΔE_π calculées en appliquant le procédé du champ autocohérent dans l'approximation de Pariser et Parr aux molécules et à leurs ions. Les paramètres ont été choisis de façon à retrouver pour la pyridine et l'ion correspondant la distribution des charges que Schneider [2] a obtenu à partir de mesures de résonance magnétique nucléaire. Nous avons donc posé

$$W_{NH_2} = -23{,}26\ \text{eV}, \qquad \beta^{C}_{CN} = -2{,}58\ \text{eV},$$
$$W^{+}_{NH} = -15{,}58\ \text{eV}, \qquad \beta^{C}_{CNH_2} = -2{,}56\ \text{eV},$$
$$W_{N} = -12{,}98\ \text{eV}, \qquad \beta^{C}_{CC} = -2{,}39\ \text{eV},$$
$$W_{C} = -11{,}22\ \text{eV}.$$

Les modifications apportées au cœur de la molécule par l'addition du proton ont été introduites en suivant un modèle électrostatique. La colonne 2 donne les ΔE_{solv} calculées à l'aide de la formule modifiée de Born [3] soit

$$E_{solv} = -\sum_{r,s} \frac{Q_r\,Q_s}{2R_{rs}}\left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

où Q_r et Q_s sont les charges apparentes des atomes r et s situés à une distance R_{rs} et D est le pouvoir inducteur spécifique effectif du milieu. La colonne 3 donne les quantités $(\Delta E_\pi + \Delta E_{solv})$. La colonne 4 donne les pK_a tirés de mesures expérimentales [4].

Une représentation graphique de ces résultats mettrait en évidence :

1° L'existence d'une relation entre pK_a et ΔE_π pour chaque famille de dérivés (pyridine, isoquinoléine, etc.).

2° L'existence d'une relation entre pK_a et $(\Delta E_\pi + \Delta E_{solv})$ dans laquelle la séparation en famille disparaît, la dispersion des résultats autour de la droite moyenne étant principalement due aux molécules suivantes :

a. Les molécules portant le groupe amino en position ortho ou péri de l'atome d'azote hétérocyclique (tableau I).

b. Des molécules portant le groupe amino en position péri d'un groupe C—H (tableau II).

TABLEAU I.

Ortho et périamines.	ΔE_{π}.	ΔE_{solv}.	$\Delta E_{\pi} + \Delta E_{solv}$.	pK_a.
1-aminoisoquinoléine	1,292	0,590	1,882	7,62
2-aminoquinoléine	1,341	0,531	1,872	7,34
2-aminopyridine	1,255	0,544	1,799	6,86
3-aminoisoquinoléine	1,213	0,507	1,720	5,05
4-aminoacridine	1,156	0,472	1,628	4,40
8-aminoquinoléine	1,075	0,521	1,596	3,99

Valeurs en unités β.

TABLEAU II.

CH-périamines.	ΔE_{π}.	ΔE_{solv}.	$\Delta E_{\pi} + \Delta E_{sol}$.	pK_a.
5-aminoacridine	1,491	0,427	1,918	9,99
4-aminoquinoléine	1,398	0,416	1,814	9,17
4-aminoisoquinoléine	1,200	0,540	1,740	6,28
4-aminoacridine	1,385	0,341	1,726	6,04

Valeurs en unités β.

c. Des molécules dont le groupe amino se trouve, soit en position β, soit en position méta, par rapport à l'azote hétérocyclique (tableau III).

TABLEAU III.

	ΔE_{π}.	ΔE_{solv}.	$\Delta E_{\pi} + \Delta E_{solv}$.	pK_a.
Métaamines :				
3-aminopyridine	1,172	0,545	1,717	5,98
3-aminoquinoléine	1,188	0,492	1,680	4,95
β-amines :				
3-aminoacridine	1,318	0,384	1,702	5,88
6-aminoquinoléine	1,257	0,512	1,769	5,63

Valeurs en unités β.

TABLEAU IV.

	ΔE_{π}.	ΔE_{solv}.	$\Delta E_{\pi} + \Delta E_{solv}$.	pK_a.
4-aminopyridine	1,330	0,420	1,750	9,17
2-aminoacridine	1,414	0,329	1,743	8,04
6-aminoisoquinoléine	1,278	0,398	1,676	7,17
7-aminoquinoléine	1,310	0,366	1,676	6,65
7-aminoisoquinoléine	1,219	0,450	1,669	6,20
8-aminoisoquinoléine	1,212	0,446	1,658	6,06
Acridine	1,258	0,402	1,660	5,60
5-aminoisoquinoléine	1,181	0,437	1,618	5,59
5-aminoquinoléine	1,286	0,362	1,648	5,46
Isoquinoléine	1,124	0,494	1,618	5,40
Pyridine	1,094	0,523	1,617	5,23
Quinoléine	1,162	0,452	1,614	4,94

Valeurs en unités β.

Pour toutes ces molécules des auteurs ont suggéré ([5]) la possibilité d'existence d'empêchements stériques à la conjugaison entre le groupe amino et le cycle ou des effets « inductifs-électromères ». Ces effets structuraux introduisent sans doute, dans l'énergie de protonation ΔE, des

termes ΔE_{steriq} (variation de l'énergie stérique) et ΔE_{σ} (variation de l'énergie du système des liaisons délocalisées) particulièrement importants. Ceux-ci n'ayant pas été considérés dans nos calculs, leur omission peut expliquer la dispersion résiduelle observée. Dans le cas des molécules du tableau IV la relation entre les pK_a et $(\Delta E_{\pi} + \Delta E_{solv})$ est particulièrement bonne.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) BUNEL, CHALVET, DAUDEL, NESBET et PERADEJORDI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2890; CHALVET, DAUDEL et PERADEJORDI, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 709.

(2) SCHAEFER et SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 966.

(3) HOIJTINK, DE BOER, VAN DER MEIJ et WEIJLAND, *Rec. Trav. Chim.*, 75, 1956, p. 487.

(4) ALBERT, GOLDACRE et PHILLIPS, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2240.

(5) MASON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 5010; 1958, p. 674 et 3619; 1959, p. 1281; ELLIOT et MASON, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1275 et 2352; SHORT, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4584; MACKOR, HOFSTRA, VAN DER WAALS, *Trans. Far. Soc.*, 54, 1958, p. 186.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Action du trifluoracétate d'argent sur trois bromures aliphatiques normaux. Influence de la composition du milieu.* Note (*) de M. **Enrique Melendez**, présentée par M. Paul Pascal.

La variation de la vitesse de réaction du trifluoracétate d'argent avec les bromures de méthyle, éthyle et *n*-propyle, en fonction de la teneur en eau de plusieurs milieux hydroacétoniques, rappelle davantage celle que nous avons observée pour la réaction avec le nitrate d'argent que celle observée pour la réaction avec le perchlorate.

Dans un travail antérieur ([1]) nous avons étudié la cinétique de la réaction entre les perchlorate et nitrate d'argent d'une part, et une série de bromures aliphatiques normaux d'autre part. Nous avons employé comme milieu de réaction des mélanges acétone-eau, allant de l'acétone anhydre à l'acétone avec 72 % d'eau.

Dans ces conditions, nous avons constaté que la réaction n'est pas influencée par la présence de bromure d'argent et qu'elle répond à des ordres cinétiques variant entre 3 pour les milieux à faible teneur en eau, et 2 pour les milieux fortement hydratés.

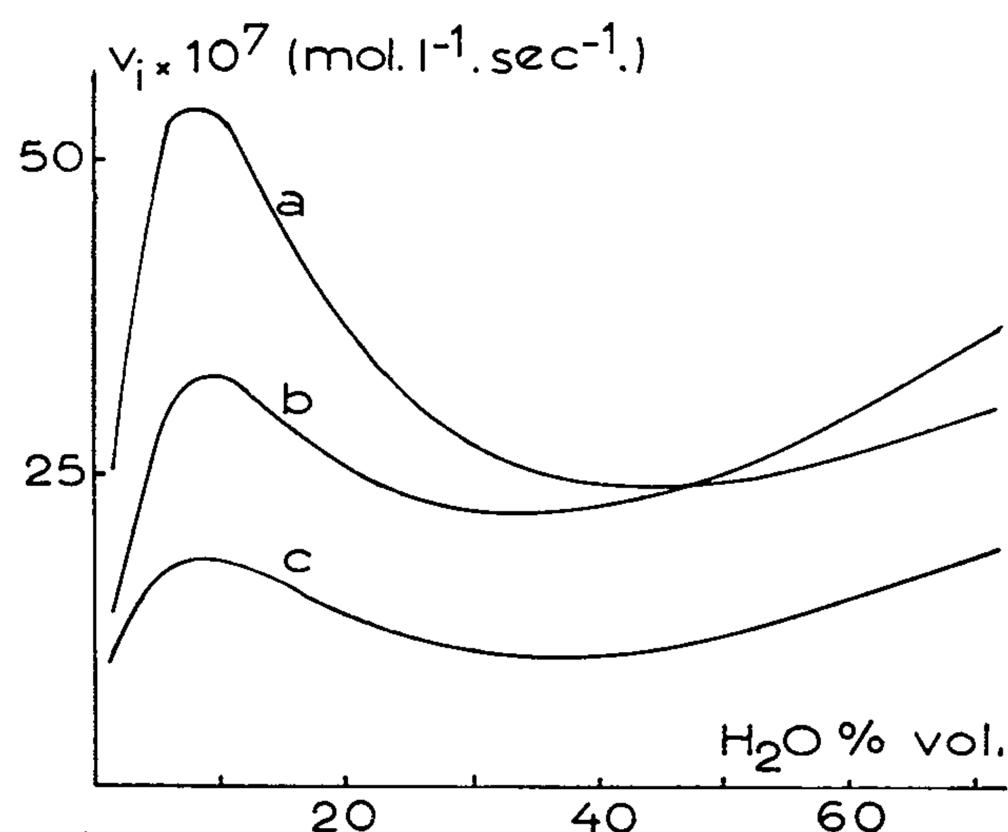
Nous avons observé de plus que la vitesse de réaction de chacun des deux sels d'argent varie de façon très différente, en fonction de la teneur en eau du milieu. Avec le perchlorate d'argent, chaque addition d'eau provoque une augmentation de la vitesse initiale de réaction, comme on pouvait s'y attendre en admettant que le pouvoir ionisant du milieu fait croître la vitesse de réaction. Avec le nitrate d'argent, par contre, nous avons observé un minimum de vitesse pour des milieux qui renferment entre 25 et 30 % d'eau. Nous avons pu expliquer ce comportement anormal du nitrate d'argent à l'aide des données conductimétriques ([2]) qui confirment l'existence d'associations ioniques dans les solvants mixtes hydroorganiques de faible constante diélectrique.

Nous avons poursuivi l'étude cinétique de la déshalogénation argentique de cette série de bromures aliphatiques en employant comme réactif antagoniste le trifluoracétate d'argent.

L'étude conductimétrique du comportement de ce sel dans les mélanges binaires eau-acétone n'a pas encore été effectuée. Nous pouvons cependant prévoir, étant donné le fort pouvoir nucléophile de l'anion trifluoracétate, l'existence d'associations ioniques du même type que celles proposées pour le nitrate d'argent. Nos expériences cinétiques en apportent une preuve indirecte. En effet, la courbe qui donne la vitesse initiale de réaction en fonction de la teneur en eau du milieu (*figure*) présente non seulement un minimum analogue à celui trouvé pour le nitrate d'argent, mais encore un maximum dans la région des milieux très peu hydratés.

La faible réactivité en absence d'eau pourrait être due à une ionisation assez incomplète du trifluoracétate d'argent dans l'acétone anhydre. L'addition d'eau au milieu provoque l'ionisation du sel et la dissociation progressive des associations ioniques formées, ce qui explique parfaitement le maximum et le minimum de vitesse observés, lorsqu'on fait croître la quantité d'eau.

Il convient de faire ressortir que la différence de réactivité entre le bromure de méthyle et le bromure d'éthyle vis-à-vis du trifluoracétate d'argent est beaucoup plus grande en milieu peu hydraté que celle observée



Variation de la vitesse initiale de réaction en fonction de la teneur en eau du milieu.
T = 50°C; Conc. = 0,04 M.
(*a*) CH_3Br; (*b*) C_2H_5Br; (*c*) *n*—C_3H_7Br.

avec le nitrate d'argent et le perchlorate d'argent. Dans ces deux derniers cas, et pour un milieu renfermant 2 % d'eau, le bromure de méthyle réagit respectivement 1,05 et 1,02 fois plus vite que le bromure d'éthyle, tandis que dans le même milieu et avec le trifluoracétate d'argent, le bromure de méthyle réagit 1,8 fois plus vite que celui d'éthyle.

L'inversion des vitesses de réaction des bromures de méthyle et d'éthyle se produit pour les réactions avec le perchlorate d'argent et le nitrate d'argent, dans des milieux contenant respectivement 10 et 30 % d'eau. Dans la réaction avec le trifluoracétate d'argent, cette inversion n'a lieu que lorsque le milieu renferme 50 % d'eau.

Nous avons réalisé également l'analyse quantitative des produits de réaction et nous avons constaté que le trifluoracétate d'argent donne exclusivement les esters trifluoracétiques, même dans des milieux assez hydratés, tandis que le perchlorate d'argent conduit préférentiellement à l'alcool aliphatique correspondant.

Ces résultats peuvent nous permettre de tirer des conclusions théoriques assez générales en ce qui concerne le rôle de l'anion et du solvant, dans une réaction que nous pouvons classer *a priori* comme S_N2 (C'PE) ([3]) et d'aborder le problème de la relation entre la structure d'un halogénure organique (effets polaires et stériques) et sa réactivité (inversion méthyle-éthyle, effet d'alternance, etc.), ce qui fera l'objet de Communications ultérieures.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) E. MELENDEZ, *Ann. Chim.*, 7, [13], 1962, p. 695.

([2]) V. S. GRIFFITHS et M. L. PEARCE, *XVIe Congr. intern. Chim. pure appl.*, Paris, 1957; *Mémoires Sect. Chim. Minér. Soc. Ed. Enseignt. Sup.*, 1958, p. 817.

([3]) CH. PRÉVOST et C. GEORGOULIS, *Bull. Soc. Chim.*, 24, 1957, p. 1185.

(Laboratoire de Chimie organique I,
Sorbonne, 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les hétéropolyacides phosphovanadomolybdiques.* Note (*) de M. **Paul Courtin**, Mlle **Françoise Chauveau** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation de trois hétéropolyacides dérivant de l'acide phospho-12-molybdique par remplacement partiel du molybdène par le vanadium dans la molécule. Mise en évidence de ces composés en solution par diverses méthodes physicochimiques afin de savoir dans quelle mesure on peut effectuer des substitutions dans la molécule de l'hétéropolyanion.

Les phosphovanadomolybdates ont été préparés pour la première fois par Cannéri [1]. D'après des travaux plus récents [2], il n'existerait à l'état cristallisé qu'une seule variété dérivant de l'acide phospho-12-molybdique (P-12-Mo) par substitution de 2 atomes de Mo par 2 atomes de V dans la molécule de l'hétéropolyacide.

D'autre part Kitson et Mellon [3], au cours d'une étude analytique, signalent l'existence en solution d'un ion phosphovanadomolybdique dont le rapport V/P est de 1.

Le titrage spectrophotométrique d'un mélange phosphate + molybdate par un vanadate a été réalisé dans les conditions suivantes (*fig.* 1) :

Courbe 1 ($\lambda = 480\ m\mu$) et courbe 2 ($\lambda = 500\ m\mu$) : $P = 0,1.10^{-2}\ M$, $Mo = 3.10^{-2}\ M$, $NaCl = 0,5\ M$, $HCl = 0,3\ M$; on observe une cassure pour $V/P = 1$ suivie d'un palier horizontal, l'excès de V (à l'état de VO_2^+ dans ces conditions d'acidité) n'étant pas absorbant à ces longueurs d'onde.

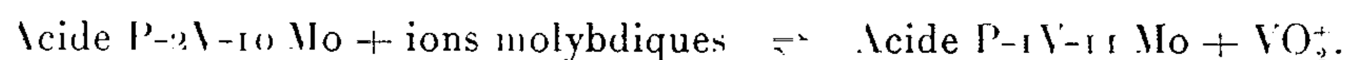
Courbe 3 ($\lambda = 480\ m\mu$) : $P = 10^{-2}\ M$, $Mo = 11.10^{-2}\ M$, $NaCl = 1\ M$, $HCl = 0,3\ M$.

Courbe 4 ($\lambda = 500\ m\mu$) : $P = 0,5.10^{-2}\ M$, $Mo = 5,5.10^{-2}\ M$, $ClO_4Na = 1\ M$, $ClO_4H = 0,4\ M$.

On obtient, cette fois, outre la cassure précédente, deux autres cassures pour les rapports $V/P = 2$ et 3, la dernière étant suivie d'un palier horizontal.

Nous vérifierons qu'elles sont bien l'indice de composés résultant de la substitution de 2 et 3 V à 2 et 3 Mo de l'acide phospho-12-molybdique.

Les courbes 1 et 2, obtenues avec un fort excès de Mo par rapport à P, montrent que les dérivés à 2 et 3 V ne sont pas stables en présence d'un excès de Mo, probablement en raison du déplacement de l'équilibre



$$\text{Acide P-2V-10 Mo} + \text{ions molybdiques} \rightleftharpoons \text{Acide P-1V-11 Mo} + VO_2^+.$$

Nous n'avons pu mettre en évidence de composés renfermant plus de 3 V.

Les conditions d'acidité ont été fixées après avoir déterminé spectrophotométriquement le domaine de stabilité des trois composés. La nature de l'électrolyte de base n'a pratiquement pas d'influence.

La préparation est effectuée en solution aqueuse et en milieu acide concentré afin de permettre une extraction à l'éther selon la méthode de Drechsel. Dans un tel milieu acide, les composés à 2 et 3 V ne peuvent être obtenus par l'emploi des proportions théoriques : celles-ci conduisent toujours à un composé à teneur en V inférieure à celle attendue; il faut en conclure que les composés à 2 et 3 V subissent une décomposition partielle sous l'influence des fortes acidités en composé à 1 V et cations VO_2^+.

Les quantités de vanadate employées doivent être ainsi supérieures à la quantité voulue, comme le montre le mode opératoire dont voici la description.

Mode opératoire. — Le métavanadate de sodium est dissous à ébullition, on y ajoute le phosphate disodique et on laisse refroidir. Le molybdate de sodium est dissous séparément à froid. On acidifie le mélange phosphate-vanadate par l'acide sulfurique concentré jusqu'à l'apparition d'une coloration pourpre intense (due à la formation de phosphovanadate, instable en milieu très acide). La solution de molybdate est alors ajoutée au mélange, puis le reste de l'acide (le milieu sulfurique est 5 N dans tous les cas). Après refroidissement, le complexe est extrait par l'éther. Ce dernier évaporé, l'acide est repris par l'eau et cristallise lentement.

Les proportions à utiliser pour 1000 ml de solution à extraire sont les suivantes :

Acide P-1 V-11 Mo : 0,1 mole de phosphate, 0,1 mole de métavanadate et 1,1 mole de molybdate.

Acide P-2 V-10 Mo : 0,1 mole de phosphate, 0,4 mole de métavanadate et 1 mole de molybdate. En utilisant les quantités stœchiométriques il se forme un mélange d'acide à 1 et 2 V.

Acide P-3 V-9 Mo : 0,1 mole de phosphate, 0,6 mole de métavanadate et 0,45 mole de molybdate. Sans la présence d'un excès de phosphate et de vanadate, l'acide à 2 V se forme.

Il n'a pas été possible de préparer d'autres composés de la série 12, plus riches en vanadium, mais dans certaines conditions, il semble possible d'obtenir des composés dérivant de l'acide P-9 Mo.

Ces produits sont analysés suivant une méthode que nous publierons prochainement.

Les spectres des trois acides sont donnés sur la figure 2; les coefficients d'absorption sont rapportés à l'atome gramme de P. Il a été vérifié que les solutions obtenues immédiatement après dissolution des cristaux et les solutions synthétiques de même composition, présentent des spectres rigoureusement identiques, à condition d'attendre, pour ces dernières, un temps suffisant.

Quoique les courbes de titrage de la figure 1, mettent nettement en évidence ces acides, l'allure très voisine des spectres, lorsqu'on les

rapporte à un atome-gramme de P, pourrait laisser penser que ces composés n'existent pas tous les trois. L'étude de la décomposition en milieu alcalin, la polarographie, l'électrophorèse sur papier et l'étude d'un mélange d'acide à 1 V et 3 V, montrent qu'il n'en est rien.

La cinétique de la décomposition dans un tampon alcalin montre que l'acide P-1 V-11 Mo se décompose beaucoup plus rapidement que les deux autres. Des mesures de densité optique ont été faites en fonction du temps dans un tampon ammoniacal (mélange $NH_4OH + ClNH_4$ avec $NH_4^+ = 0{,}6$ M). Le pH des solutions est constant tout au long de

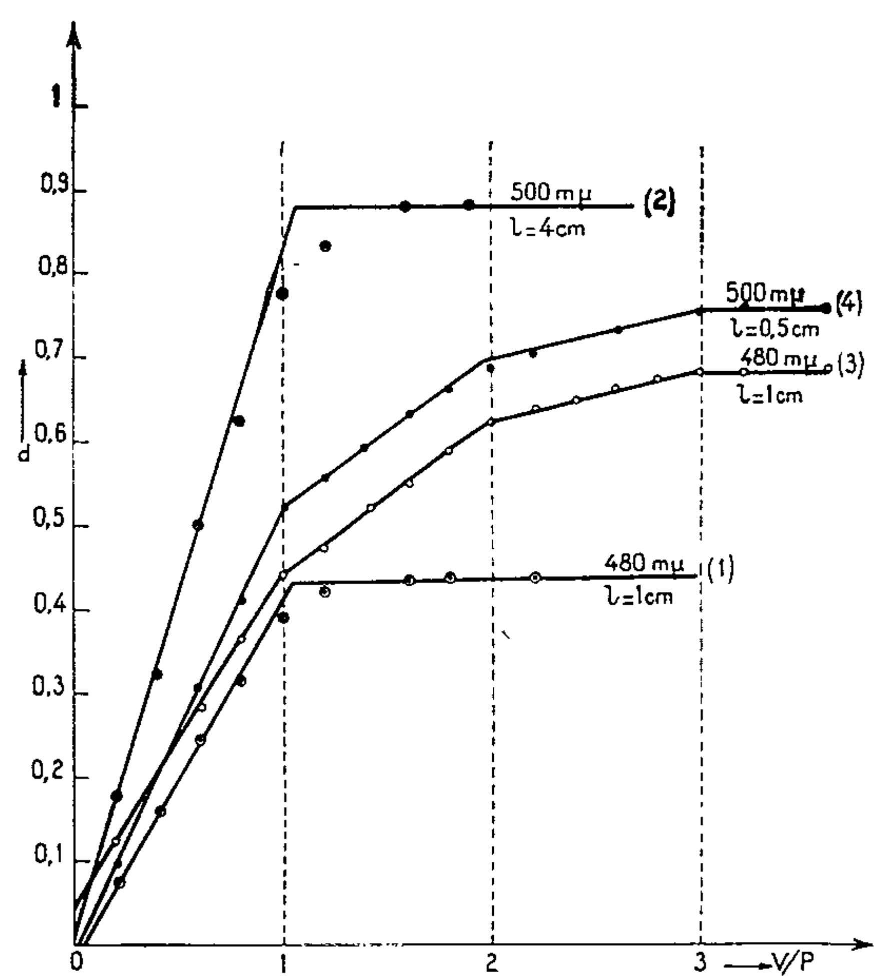


Fig. 1.

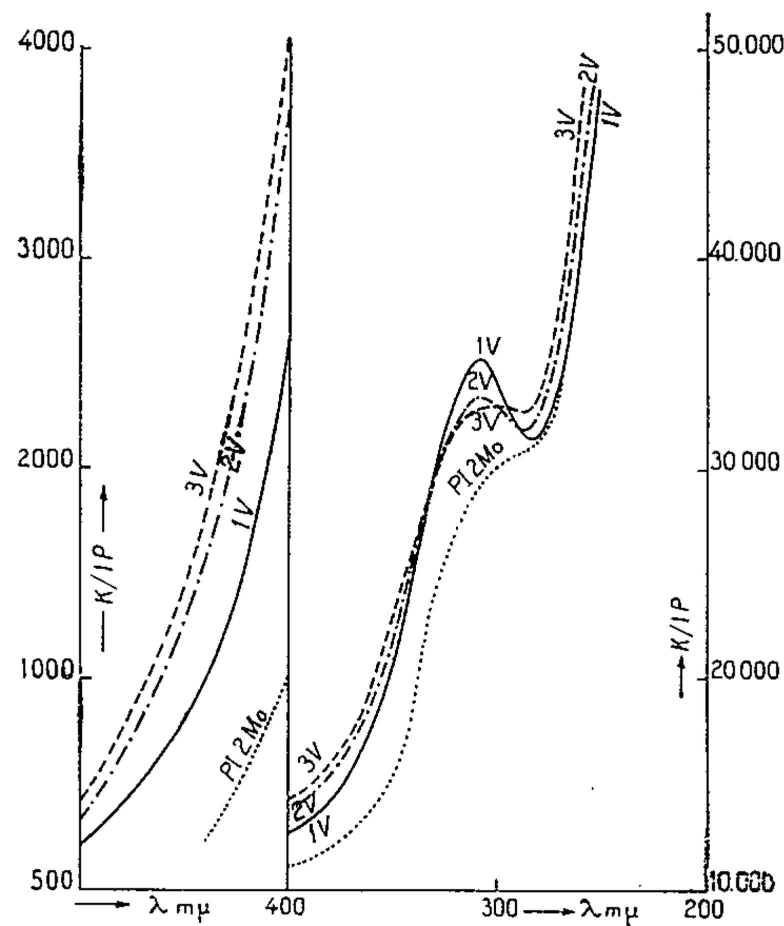


Fig. 2.

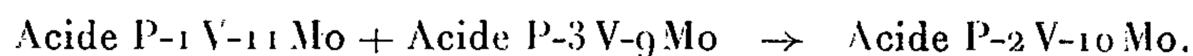
la décomposition et est égal à 10,42. Les solutions d'acide 10^{-1} M sont diluées 20 fois dans le tampon. Le temps 0 est pris au moment où les solutions sont diluées. Les mesures sont faites à 500 mμ pour l'acide P-1 V-11 Mo (*fig.* 3, courbe 1) et à 520 mμ pour les deux autres (courbes 2 et 3), avec une cuve de 1 cm, la température étant de 18°C (dans les mêmes conditions de longueur d'onde, l'acide à 1 V donne très rapidement une densité trop faible pour être mesurée avec précision).

Les polarogrammes des acides à 2 et 3 V sont identiques alors que celui à 1 V a une allure différente. Ils ont été faits en milieu HCl = 0,5 M à une concentration en Mo = $1{,}5.10^{-3}$ M, en utilisant une électrode de platine tournante.

L'électrophorèse sur papier de ces acides en solution 10^{-2} M à $2{,}5.10^{-3}$ M dans $HCl.10^{-3}$ N, donne des résultats analogues à la polarographie : même déplacement des taches pour les acides à 2 et 3 V et déplacement différent des taches pour l'acide à 1 V.

Il apparaît donc que le comportement de l'acide P-2 V-10 Mo est voisin de celui de l'acide P-3 V-9 Mo et n'est pas intermédiaire entre celui de l'acide P-1 V-11 Mo et P-3 V-9 Mo, et que cet acide n'est donc pas un mélange des deux autres.

D'ailleurs un tel mélange équimoléculaire a été préparé et son évolution suivie par différentes méthodes. Il a été trouvé qu'il se transformait lentement en acide à 2 V suivant la réaction



Acide P-1 V-11 Mo + Acide P-3 V-9 Mo $\rightarrow$ Acide P-2 V-10 Mo.

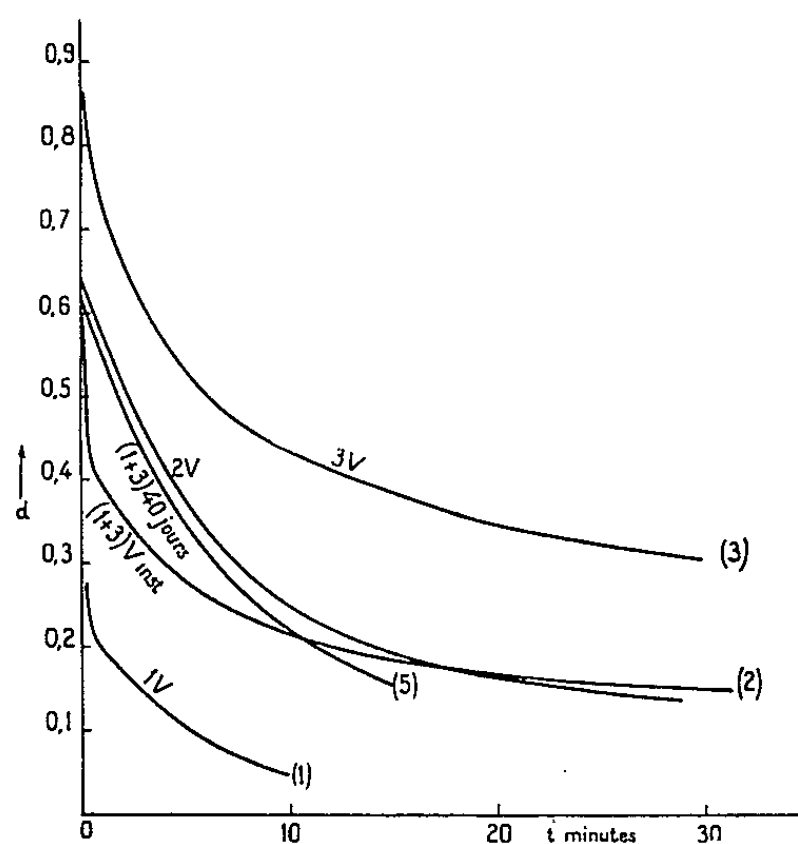


Fig. 3.

Nous avons représenté sur la figure 3 la décomposition dans la tampon ammoniacal en fonction du temps :

Courbe 4 (mélange instantané) : la densité du mélange est pratiquement la moitié du 3 V puisque à 520 mμ le 1 V n'absorbe pas.

Courbe 5 (mélange vieux de 40 jours) : la courbe tend vers celle du 2 V avec laquelle elle se confond au bout de plusieurs mois. Les études par polarographie et électrophorèse sur papier, ont confirmé ces résultats.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) Cannéri, *Gazz. Chim. Ital.*, 56, 1926, p. 871.

(2) A. I. Kokorin, M. B. Bardin et N. A. Polotebnova, *Uchenye Zapiski Kishinev Univ.*, 7, 1953, p. 59-62; *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 24, 1954, p. 967.

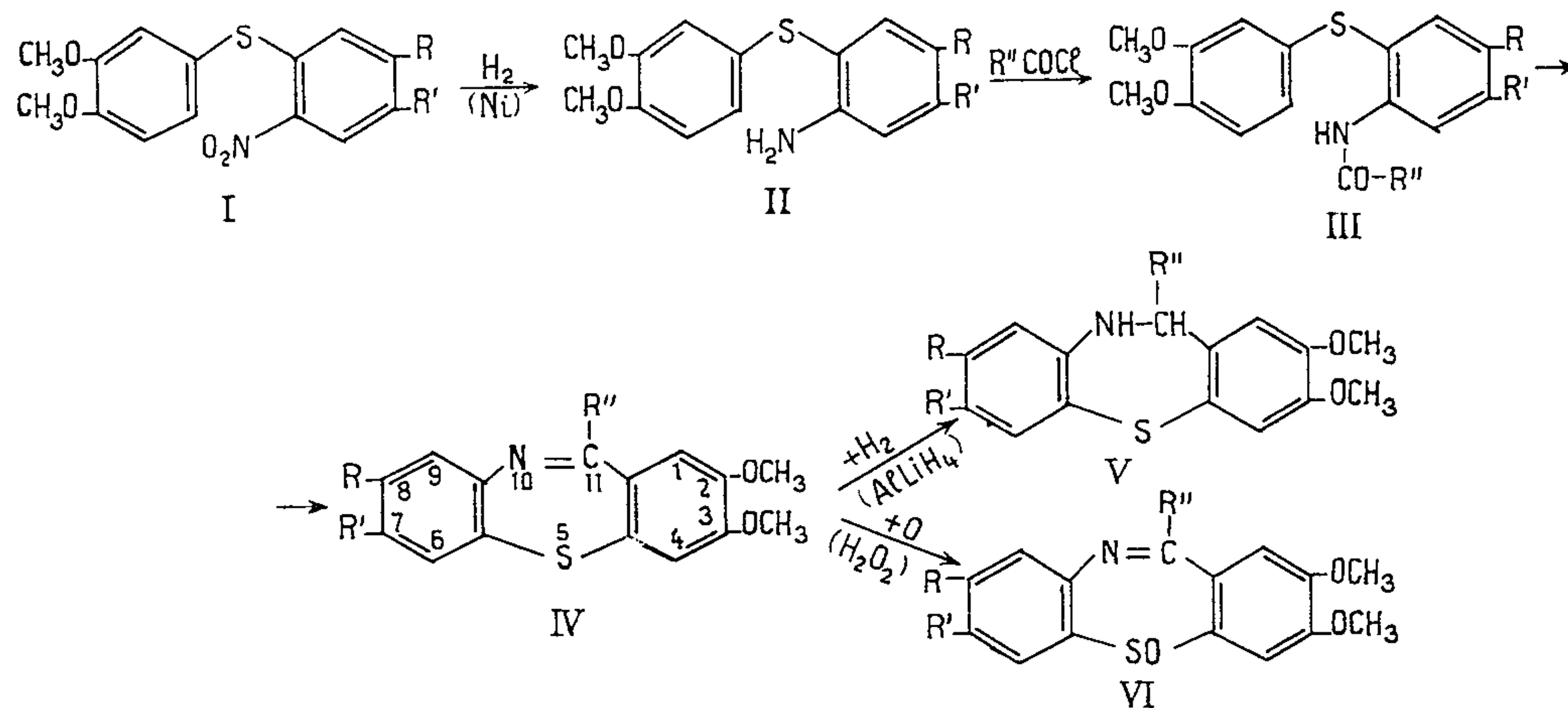
(3) Kitson et Mellon, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 1944, p. 379.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV,*
Faculté des Sciences, 8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés polyméthoxylés du dibenzo-[b-f], [1-4]-thiazépine.* Note (*) de MM. **Raymond Quelet** et **Panayotis Catsoulacos**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les dérivés N-acylés de l'amino-2 (diméthoxy-3'.4' phénylthio) benzène et de l'amino-2 diméthoxy-4.5 (diméthoxy-3'.4' phénylthio) benzène se cyclisent sous l'action de l'acide polyphosphorique en donnant les dibenzo-[b-f], [1-4]-thiazépines correspondants.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué une méthode de préparation de l'amino-4 (diméthoxy-3'.4' phénylthio) benzène consistant à réduire le dérivé nitré correspondant obtenu lui-même par réaction du parabromonitrobenzène sur le sel cuivreux du diméthoxy-3.4 thiophénol. Les mêmes transformations effectuées en remplaçant le parabromonitrobenzène d'abord par l'orthobromonitrobenzène, puis par le bromo-1 nitro-2 diméthoxy-4.5 benzène, nous ont permis d'aboutir dans de bonnes conditions à l'amino-2 (diméthoxy-3'.4' phénylthio) benzène (II*a*) (R = R' = H) et à l'amino-2 diméthoxy-4.5 (diméthoxy-3'.4' phénylthio) benzène (II *b*) (R = R' = OCH_3).



Les dérivés N-acétylés et N-benzoylés de ces amines (III) ont ensuite été cyclisés par chauffage en présence d'acide polyphosphorique; ils nous ont donné avec de bons rendements les dibenzo-[*b-f*], [1-4]-thiazépines correspondants (IV), produits jaunes qui, par réduction sous l'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium, donnent les dihydrothiazépines (V) plus basiques et incolores.

Par oxydation ménagée réalisée au moyen de l'eau oxygénée à 30 % suivant la méthode de A. Jarrett et J. London [2], les diméthoxy-2.3

azépines étudiés nous ont fourni les sulfoxydes correspondants (VI). En utilisant des oxydants plus énergiques, il nous a été impossible, en raison d'une résinification totale, d'isoler des produits résultant d'une oxydation supérieure ou d'une dégradation des molécules initiales.

Alors que nous terminions cette étude, nous avons eu connaissance d'un brevet belge ([3]) qui décrit des synthèses analogues en utilisant au départ, au lieu de dérivés alcoxylés, des dérivés halogénés de l'amino-2 phénylthiobenzène. La cyclisation qui, dans ce cas, est plus difficile, nécessite l'emploi d'un mélange de $POCl_3$ et d'acide polyphosphorique.

1° Dérivés nitrés (I). — a. *Nitro-2 (diméthoxy-3'.4' phénylthio) benzène* (I *a*, R = R' = H) : aiguilles jaunes (méthanol), F 139°, a été obtenu avec un rendement de 70 % par la méthode indiquée plus haut.

Analyse : $C_{14}H_{13}O_4NS$, calculé %, C 57,73; H 4,46; N 4,81; S 10,90; trouvé %, C 57,60; H 4,67; N 5,0; S 10,82.

b. Nitro-2 diméthoxy-4.5 (diméthoxy-3'.4' phénylthio) benzène (I *b*, R = R' = OCH_3) : aiguilles jaunes (méthanol), F 154° (Rdt 60 %).

Analyse : $C_{16}H_{17}O_6NS$, calculé %, C 54,70; H 4,84; N 3,98; S 9,11; trouvé %, C 54,07; H 5,08; N 4,12; S 9,4.

2° Dérivés aminés. — a. *Amino-2 (diméthoxy-3'.4' phénylthio) benzène* (II *a*, R = R' = H) : obtenu avec un rendement de 75 % par réduction de (I *a*) par l'hydrogène sur nickel de Raney, aiguilles incolores (éthanol), F 67°.

Chlorhydrate, F 141°; *dérivé N-acétylé* (III *a*, R = R' = H; R'' = CH_3) : aiguilles incolores (méthanol), F 77°.

Analyse (III *a*) : $C_{16}H_{17}O_3NS$, calculé %, C 63,36; H 5,61; N 4,62; S 10,53; trouvé %, C 62,96; H 5,81; N 5,08; S 10,42.

Dérivé N-benzoylé (III *b*, R = R' = H; R'' = C_6H_5) : aiguilles incolores (cyclohexane + méthanol), F 169°.

Analyse : $C_{21}H_{19}O_3NS$, calculé %, C 69,04; H 5,20; N 3,83; S 8,76; trouvé %, C 69,67; H 5,56; N 3,60; S 8,51.

b. Amino-2 diméthoxy-4.5 (diméthoxy-3'.4' phénylthio) benzène (II *b*, R = R' = OCH_3) : obtenu par réduction de (I *b*) (Rdt 70 %), aiguilles incolores (éthanol), F 97°.

Analyse : $C_{16}H_{19}O_4NS$, calculé %, C 59,81; H 5,91; N 4,36; S 9,96; trouvé %, C 60,04; H 6,24; N 4,41; S 10,13.

Dérivé N-acétylé (III *c*, R = R' = OCH_3, R'' = CH_3) : aiguilles incolores (méthanol), F 126°.

Analyse : $C_{18}H_{21}O_5NS$, calculé %, C 59,50; H 5,78; N 3,85; trouvé %, C 60,01; H 5,49; N 3,93.

Dérivé N-benzoylé (III *d*, R = R' = OCH_3, R'' = C_6H_5) : aiguilles incolores (méthanol), F 131°.

Analyse : $C_{23}H_{23}O_5NS$, calculé %, C 64,94; H 5,41; N 3,29; S 7,53; trouvé %, C 65,46; H 5,66; N 3,26; S 7,34.

3° POLYMÉTHOXYTHIAZÉPINES. — Les dérivés acétylés ou benzoylés précédents (2 g) sont chauffés pendant 2 h à 100-120° en présence d'acide polyphosphorique. Le mélange est versé dans l'eau glacée et le produit extrait par le benzène. Après avoir chassé le solvant, on obtient une masse cristalline qui, dans le cas des dérivés acétylés, est facile à purifier par cristallisation dans le méthanol. Partant des dérivés benzoylés, il est nécessaire de faire passer la solution benzénique sur colonne d'alumine et d'éluer au benzène pour éliminer des impuretés gênantes pour la cristallisation.

a. Diméthoxy-2.3 *méthyl*-11 *dibenzo*-[*b-f*], [1-4]-*thiazépine* (IV*a*, R=R'=H, R" = CH_3) : microcristaux jaunes (méthanol), F 124° (Rdt 65 %).

Analyse : $C_{16}H_{15}O_2NS$, calculé %, C 67,36; H 5,26; N 4,91; trouvé %, C 66,90; H 5,55; N 4,91.

Picrate (méthanol), F 204°.

Sulfoxyde (VI *a*, R = R' = H, R" = CH_3) : obtenu par oxydation du composé (IV *a*) par H_2O_2 à 30 % en milieu acétique, ce composé se présente sous forme de fins cristaux jaunes (CH_3OH), F 158°.

Analyse : $C_{16}H_{15}O_3NS$, calculé %, C 63,78; H 4,98; N 4,65; trouvé %, C 63,28; H 5,29; N 4,77.

b. Diméthoxy-2.3 *phényl*-11 *dibenzo*-[*b-f*], [1-4]-*thiazépine* (IV*b*, R=R'=H, R" = C_6H_5) : poudre jaune (méthanol), F 125-126° (Rdt 70 %).

Analyse : $C_{21}H_{17}O_2NS$, calculé %, C 72,62; H 4,89; N 4,03; S 9,22; trouvé %, C 72,48; H 4,97; N 4,18; S 8,91.

Picrate (méthanol), F 174°.

Sulfoxyde (VI *b*, R = R' = H, R" = C_6H_5) : cristaux jaunes (méthanol), F 185°.

Analyse : $C_{21}H_{17}O_3NS$, calculé %, C 68,90; H 4,60; N 3,90; trouvé %, C 69,04; H 4,68, N 3,85.

c. Tétraméthoxy - 2.3.7.8 *méthyl* - 11 *dibenzo* - [*b-f*], [1 - 4] - *thiazépine* (IV *c*, R = R' = OCH_3, R" = CH_3) : poudre jaune (méthanol), F 150° (Rdt 65 %).

Analyse : $C_{18}H_{19}O_4NS$, calculé %, C 62,60; H 5,50; N 4,05; trouvé %, C 62,45; H 5,76; N 4,80.

Picrate (méthanol), F 169-170°.

d. Tétraméthoxy - 2.3.7.8 *phényl* - 11 *dibenzo* - [*b-f*], [1 - 4] - *thiazépine* (IV *c*, R = R' = OCH_3, R" = C_6H_5) : poudre jaune (méthanol), F 197° (Rdt 70 %).

Analyse : $C_{23}H_{21}O_4NS$, calculé %, C 67,81; H 5,16; N 3,43; trouvé %, C 67,50; H 5,40; N 3,18.

Dihydro-10-11 *tétraméthoxy*-2.3.7.8 *phényl*-11 *thiazépine* (V, R=R'=OCH_3, R" = C_6H_5) : obtenu par réduction du composé précédent sous l'action de $AlLiH_4$+$AlCl_3$ dans l'éther; fines aiguilles incolores (méthanol), F 149°.

Analyse : $C_{23}H_{23}O_4NS$, calculé %, C 67,48; H 5,62; N 3,42; trouvé %, C 66,98; H 5,47; N 3,73.

Chlorhydrate : poudre blanche (éthanol-éther), F 203-205°.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) R. Quelet, Mme Matarasso-Tchiroukhine et P. Catsoulacos, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 169.

(2) *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3818.

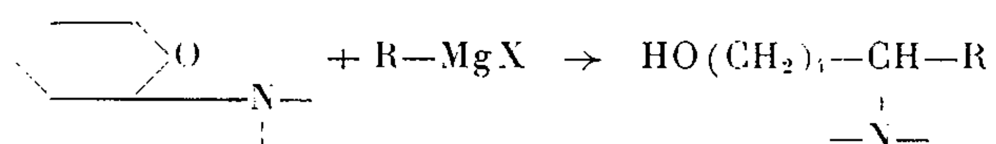
(3) Oley Mathieson Chemical Corp. (A. Sowinsky et H. L. Yale), brevet belge n° 619.890 (7 janvier 1963).

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'aminoalcools à fonction amine propargylique.* Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Édouard Kopka**, transmise par M. Marcel Delépine.

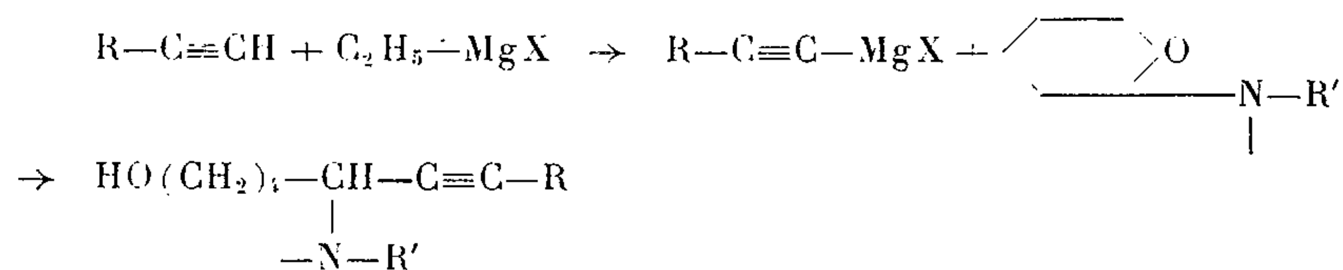
Des alcools primaires δ-aminés et ε-acétyléniques sont obtenus avec des rendements intéressants en condensant les α-aminotétrahydropyrannes et les acétylures magnésiens mixtes. La structure de ces aminoalcools est établie par leurs propriétés physiques et l'étude des produits d'hydrogénation.

Les δ-aminoalcools peuvent être commodément préparés par condensation d'organomagnésiens et d'α-aminotétrahydropyrannes. Avec A. Gaumeton [(1), (2), (3)] il a été établi que les rendements les plus faibles sont obtenus par réaction d'un aminoépoxyde à fonction amine secondaire aliphatique et d'un organomagnésien saturé; la proportion d'aminoalcool est nettement plus élevée si la fonction amine est tertiaire ou si l'un des réactifs est aromatique; le rendement est souvent supérieur à 90 % si ces deux conditions sont remplies.



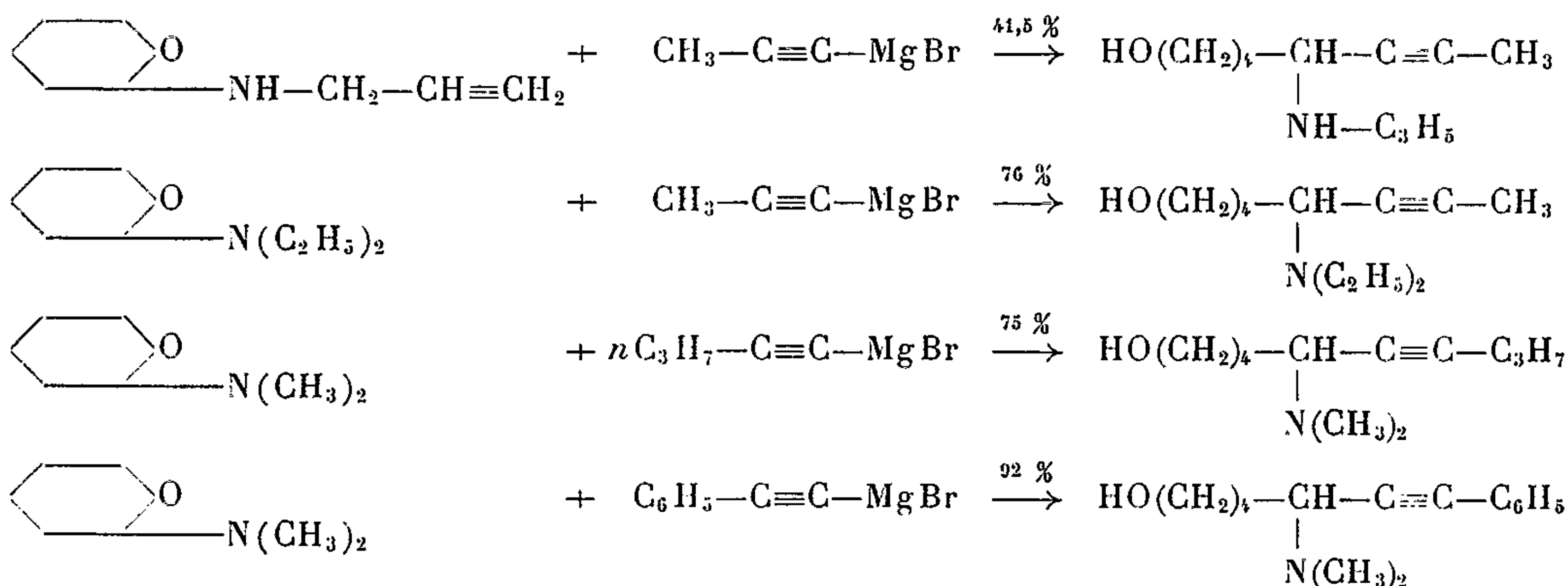
C. Glacet et R. Coupé (4) ont constaté que les magnésiens des halogénures d'allyle ou de propargyle étaient d'excellents agents de synthèse d'aminoalcools éthyléniques ou acétyléniques vrais, tandis que J. Ficini et H. Normant (5) obtenaient des aminoalcools à fonction amine allylique à partir de l'α-diéthylaminotétrahydropyranne et de magnésiens vinyliques.

Il semblait donc possible de préparer des alcools primaires δ-aminés et ε-acétyléniques en condensant des aminotétrahydropyrannes et des acétylures magnésiens :



Ces aminoalcools acétyléniques, que nous destinons à d'autres synthèses, ont été obtenus très facilement. Ils sont suffisamment stables pour qu'on puisse les distiller sans décomposition; le principal inconvénient de la technique que nous proposons reste la nécessité de préparer les hydrocarbures acétyléniques vrais qu'on trouve rarement dans le commerce. Les rendements en aminoalcools synthétisés par l'intermédiaire des acétylures magnésiens sont plus élevés que ceux qu'on obtient à partir des dérivés de Grignard saturés; ils restent le plus souvent inférieurs à ceux que fournissent les halogénures d'allyle ou de propargylmagnésium.

Les magnésiens acétyléniques ont été obtenus à partir du bromure d'éthylmagnésium en utilisant généralement 6 moles d'éther par atome de magnésium; le complexe fourni par le magnésien du propyne et l'allylaminotétrahydropyranne est insoluble dans l'éther; dans ce cas le rendement en aminoalcool est amélioré en utilisant le tétrahydrofuranne comme solvant, bien que le magnésien acétylénique ne soit pas complètement soluble à 25°. Pour 0,10 mole d'aminotétrahydropyranne nous utilisons 0,15 mole de bromure d'éthyle, un léger excès de magnésium et 0,13 mole d'hydrocarbure acétylénique vrai; on double ces proportions lorsque l'aminoépoxyde possède un hydrogène mobile. La condensation de l'organométallique et de l'aminoépoxyde est effectuée à 20-25° et l'on porte ensuite 2 à 4 h à douce ébullition. L'hydrolyse de l'alcoolate est effectuée en présence de glace et d'un mélange de 3 moles de chlorure d'ammonium et 3 moles d'ammoniaque par atome de magnésium utilisé.



Allylamino-5 octyne-6 ol-1, $C_{11}H_{19}NO$:

$É_{0,5}$ 107-107°,5; $n_D^{19,5}$ 1,4910, $d_4^{19,5}$ 0,9484. R. M. 55,35 (calculé 55,66).

N % calculé 7,73, trouvé 7,61 par acidimétrie suivie par potentiométrie.

Spectre infrarouge : Liaison éthylénique primaire-secondaire : 1642 cm^{-1} AF; 920 cm^{-1} TF, 994 cm^{-1} F, et leur fréquence de combinaison à 1840 cm^{-1} tf. Fonction acétylénique : 2 230 cm^{-1} tf. Fonctions alcool et amine secondaire : 3 250 cm^{-1} F.

Indice d'hydrogène : calculé 371, trouvé 380 par semi-microhydrogénation. Le produit hydrogéné est bien le propylamino-5 octanol-1 identifié par son chloraurate [4].

Diéthylamino-5 octyne-6 ol-1, $C_{12}H_{23}NO$:

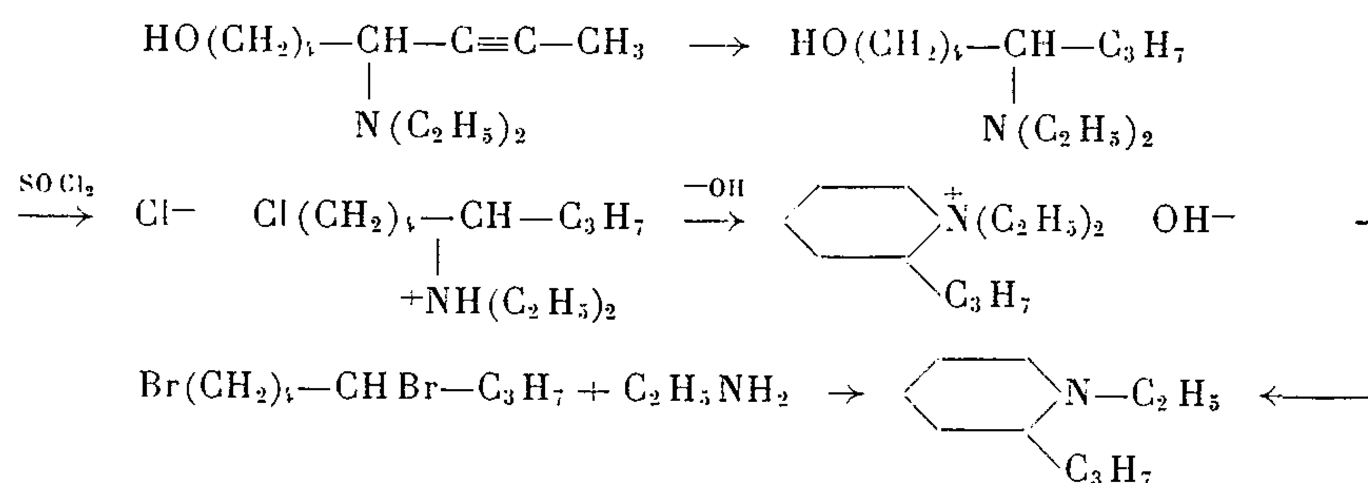
$É_{0,6}$ 98°; n_D^{19} 1,4750, d_4^{19} 0,9195. R. M. 60,45 (calculé 61,08).

N % calculé 7,09, trouvé 7,04.

Spectre infrarouge : Fonction acétylénique bisubstituée : 2 205 cm^{-1} tf. Fonction alcool : 3 270 cm^{-1} TF.

Indice d'hydrogène : calculé 227,2, trouvé 218.

Pour nous assurer plus sérieusement de la structure du diéthylamino-5 octyne-6 ol-1 nous l'avons hydrogéné en aminoalcool saturé que nous avons transformé par cyclisation de Gabriel en chlorure de N-diéthyl α-propylpipéridinium. La base ammonium quaternaire est décomposée en N-éthylconiine, encore inconnue, que nous avons synthétisée par condensation de Scholtz et Friemhelt de l'éthylamine et du dibromo-1.5 octane; les deux échantillons fournissent le même picrate.



L'hydrogénation du diéthylamino-5 octyne-6 ol-1 a été effectuée en présence de nickel de Raney en solution alcoolique N/10 en soude; température finale 95°, pression 110 kg, rendement 91 %.

Diéthylamino-5 octanol-1, $C_{12}H_{27}NO$:

$É_{11}$ 132-132°,5; n_D^{15} 1,4548, d_4^{15} 0,8736. R. M. 62,50 (calculé 63,08).
N % calculé 6,95, trouvé 6,97.

La préparation du chlorhydrate de chloro-1 diéthylamino-5 octane ne présente pas de difficulté. La cyclisation (85 %) de la base libre est assez lente, elle n'est terminée qu'après chauffage de la solution dans un mélange d'éther et de toluène pendant 3 jours à 70°, puis 2 jours à 90°. Le chlorure de diéthyl-1.1 propyl-2 pipéridinium est trop hygroscopique pour permettre une identification sérieuse; nous l'avons décomposé par chauffage au bain de paraffine à 160-170° avec 8 moles de solution concentrée de potasse, ce qui fournit 80 % d'éthyl-1 propyl-2 pipéridine. Cette même pipéridine a été obtenue (transformé 85 %, Rdt 67 %) en portant à 60° pendant 84 h une solution benzénique de 0,1 mole de dibromo-1.5 octane (6) et 0,35 mole d'éthylamine.

N-*éthylconiine*, $C_{10}H_{21}N$:

$É_{11}$ 72°,5; $n_D^{17,2}$ 1,4560, $d_4^{17,2}$ 0,844. R. M. 50,0 (calculé 50,12).
N % calculé 9,02, trouvé 9,00.

Picrate de N-*éthylconiine*, $C_{16}H_{24}N_4O_7$:

Il précipite (97 %) par addition d'eau à la solution alcoolique et recristallise de l'isopropanol. Son point de fusion est nettement abaissé par broyage et les mélanges d'échantillons ont été effectués par évaporation de leurs solutions dans le méthanol. F_{inst} 87°,5.
Acide picrique % : calculé 59,66, trouvé 60,7 par acidimétrie en milieu pyridine-méthanol.

Diméthylamino-5 décyne-6 ol-1, $C_{12}H_{23}NO$:

$É_{0,35}$ 100°; $n_D^{21,5}$ 1,4710; $d_4^{21,5}$ 0,9035. R. M. 60,95 (calculé 61,08).
N % calculé 7,09, trouvé 7,04.
Spectre infrarouge : 2198 tf, fréquence de valence de la fonction acétylénique. 3 250 cm^{-1} TF, bande large de la fonction alcool.
Indice d'hydrogène : calculé 227,6, trouvé 228,1.
Une hydrogénation sur nickel de Raney de 20,7 g d'aminoalcool nous a donné 20,5 g de diméthylamino-5 décanol-1 identifié par ses constantes physiques (3).

Diméthylamino-5 phényl-7 heptyne-6 ol-1, $C_{15}H_{21}NO$:

$É_{0,3}$ 133°; $n_D^{24,6}$ 1,5437, $d_4^{24,6}$ 0,993. R. M. 73,45 (calculé 71,33).
L'exaltation de la réfraction moléculaire et l'abaissement de la fréquence 1585 cm^{-1} du cycle benzénique indiquent bien que la liaison acétylénique et le noyau aromatique sont conjugués.
Spectre infrarouge : Fonction acétylénique 2 212 cm^{-1} tf. Cycle benzénique : 3 030 cm^{-1} f, 1596 cm^{-1} F, 1574 cm^{-1} f. Dans la région 1650 à 2 000 cm^{-1} apparaissent les fréquences de combinaison des vibrations Ar-H perpendiculaires : 1950 cm^{-1} f, 1875 cm^{-1} f, 1800 cm^{-1} f, 1748 cm^{-1} tf, 1665 cm^{-1} f. Fonction alcool : 3 290 cm^{-1} TF.
N % calculé 6,05, trouvé 6,03.
Indice d'hydrogène : calculé 194, trouvé 197,4 par semi-microhydrogénation en présence de nickel de Raney, à froid et à la pression atmosphérique.

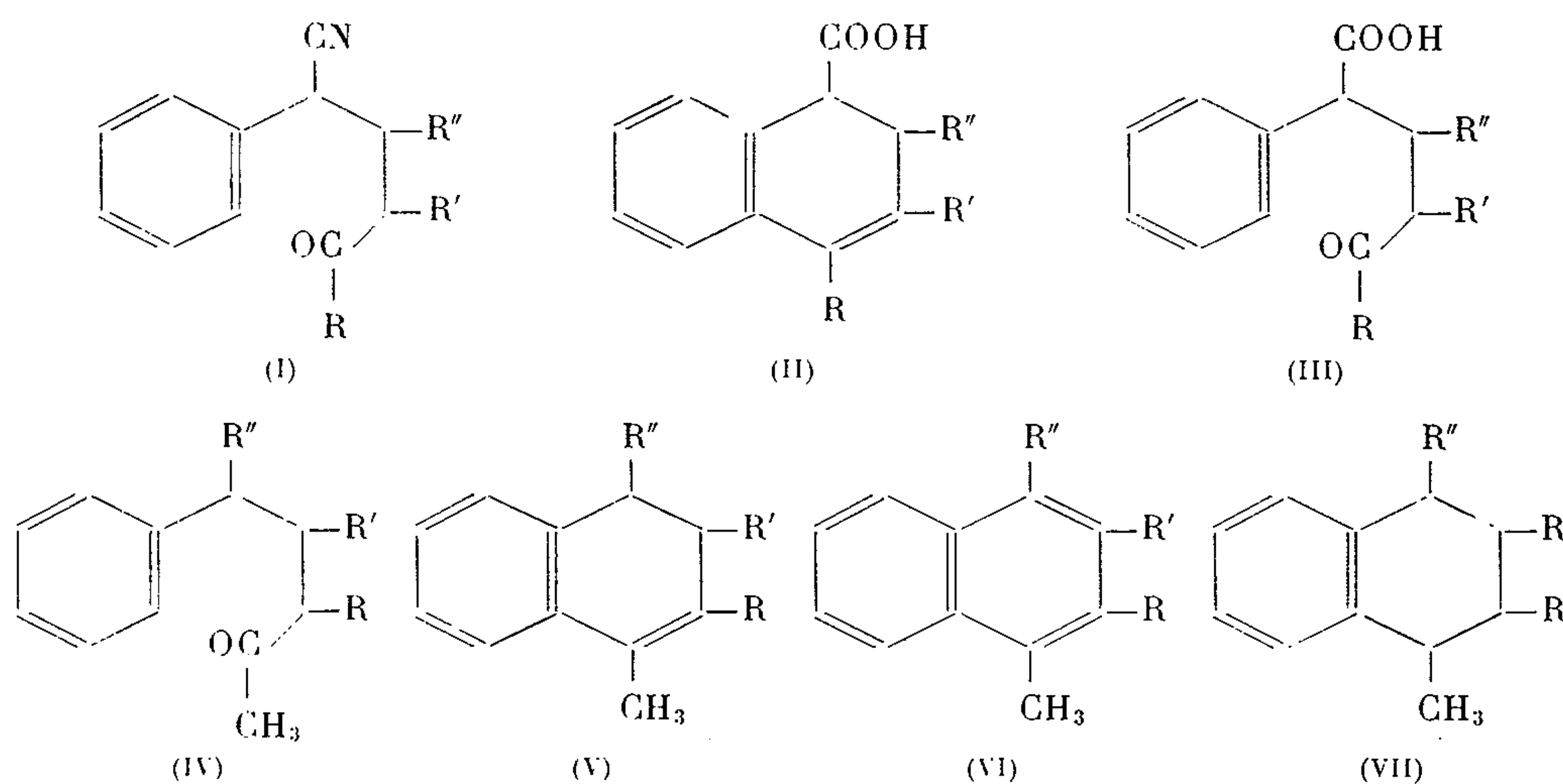
(*) Séance du 20 janvier 1964.
(1) C. Glacet, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 585.
(2) C. Glacet et A. Gaumeton, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 208.
(3) A. Gaumeton et C. Glacet, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1501.
(4) C. Glacet et R. Coupé, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 476; *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2468.
(5) J. Ficini et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1454.
(6) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 2, 1935, p. 320.

(Laboratoire de Chimie générale et organique de la Faculté des Sciences de Lille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclodéshydratation des méthylcétones γ-arylées et dismutation des composés dihydronaphtaléniques obtenus.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Quillet** et **Jacques Dreux**, transmise par M. Marcel Delépine.

Différentes méthylcétones γ-arylées traitées par le mélange de Bradsher conduisent à côté des dihydronaphtalènes attendus, à des composés provenant d'une réaction de dismutation. On caractérise ainsi pour chaque cétone traitée, une tétraline et un composé naphtalénique résultant de la dismutation du dihydronaphtalène correspondant.

Ayant observé ([1]) que les cétones aromatiques δ-nitriles du type (I) traitées par le mélange de Bradsher ([2]) (acide bromhydrique en solution hydroacétique) ne conduisaient pas aux produits de cyclodéshydratation (II) mais aux acides δ-cétoniques (III), nous avons entrepris l'étude de l'influence des substituants sur la cyclodéshydratation des cétones (IV). Nous n'indiquerons ici que les résultats relatifs à la substitution par un groupement méthyle.



a (R=R′=R″=H), *b* (R=CH_3, R′=R″=H), *c* (R=R″=H, R′=CH_3), *d* (R=R′=H, R″=CH_3).

Nous avons successivement traité les quatre cétones du type (IV) suivant la méthode de Bradsher par un mélange préparé à partir de 700 ml d'acide acétique, 166 ml d'acide bromhydrique azéotropique et 44 ml d'eau.

Le mode opératoire consiste à chauffer à reflux la cétone (0,1 mole) avec 200 ml de réactif de Bradsher pendant 20 h. Après traitement, on isole par distillation une fraction contenant encore de la cétone (IV) non transformée, on l'élimine sous forme de semicarbazone. La composition du mélange restant est déterminée par chromatographie gazeuse (graisse Apiezon L sur Celite C_{22}). On constate alors que le dihydro-

naphtalène (V) est accompagné de ses produits de dismutation (VI) et (VII). Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Rendement molaire (%) de cyclodéshydratation des cétones.		Composition en (%) des produits.					
		Dihydronaphtalènes.		Naphtalènes.		Tétralines.	
(IV *a*)	66	(V *a*)	18	(VI *a*)	46	(VII *a*)	36
(IV *b*)	54	(V *b*)	32	(VI *b*)	45	(VII *b*)	23
(IV *c*)	76	(V *c*)	0	(VI *c*)	46,5	(VII *c*)	53,5
(IV *d*)	62,5	(V *d*)	7,5	(VI *d*)	45	(VII *d*)	47,5

Dans le but de comparer les résultats précédents avec ceux obtenus par d'autres méthodes de cyclodéshydratation des cétones, nous avons opéré à froid soit avec l'acide sulfurique concentré, soit avec le chlorure d'aluminium sur la cétone (IV *a*). Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

Agents de cyclodéshydratation.	Rendement molaire (%) de cyclodésydratation de (IV *a*).	Composition en (%) des produits. (V *a*).	(VI *a*).	(VII *a*).
Réactif de Bradsher	66	18	46	36
Acide sulfurique	56	0	43	57
Chlorure d'aluminium	67	32	34	34

On peut constater que le traitement de la phényl-5 pentanone-2 (IV *a*) par l'acide sulfurique suivant la technique utilisée par Rapson et Robinson ([3]) ne conduit pas, comme cela a été signalé, au dihydronaphtalène (V *a*), mais uniquement à ses produits de dismutation (VI *a*) et (VII *a*).

Nous avons repris l'étude de la dismutation en traitant directement les dihydronaphtalènes purs (V) par le mélange de Bradsher à l'ébullition. Les résultats indiqués dans le tableau III donnent la composition (%) de la phase organique après traitement (dosage par chromatographie gazeuse).

TABLEAU III.

Durée de traitement.	Dihydronaphtalènes.		Naphtalènes.		Tétralines.	
1 h 30 mn	(V *a*)	6,5	(VI *a*)	42	(VII *a*)	51,5
4 h	(V *b*)	28	(VI *b*)	59	(VII *b*)	13
1 h 30 mn	(V *c*)	0	(VI *c*)	45,5	(VII *c*)	54,5

Comme pour la cyclodéshydratation suivie d'une dismutation (tableau I), on constate un déséquilibre notable entre les produits de dismutation du diméthyl-1.2 dihydro-3.4 naphtalène (V *b*).

La dismutation de (V *a*) par le nickel Raney a déjà été signalée par Jacques et Kagan ([4]) qui isolent (VI *a*) sous forme de picrate.

La plupart des produits étant décrits nous ne signalerons que les deux composés suivants :

Diméthyl-1.3 *dihydro*-3.4 *naphtalène*, $C_{12}H_{14}$ (V *c*). — $É_{18}$ 116°; n_D^{25} 1,5591; λ_{max} 259 mμ (éthanol), log ε 3,97.

Diméthyl-1.3 *tétraline*, $C_{12}H_{16}$ (VII *c*). — $É_6$ 84°; d_4^{25} 0,931; n_D^{25} 1,5215; λ_{max} 265,5 mμ (éthanol), log ε 2,74.

Nous poursuivons cette étude avec les substituants phényle et carbonitrile afin d'examiner l'influence des effets électroniques et stériques sur la cyclodéshydratation des cétones γ-arylées.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) A. Vigier et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 677; R. Longeray et J. Dreux, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 754.

(2) C. Bradsher, *Chem. Rev.*, 38, 1946, p. 447.

(3) W. Rapson et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1533.

(4) J. Jacques et H. Kagan, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 128.

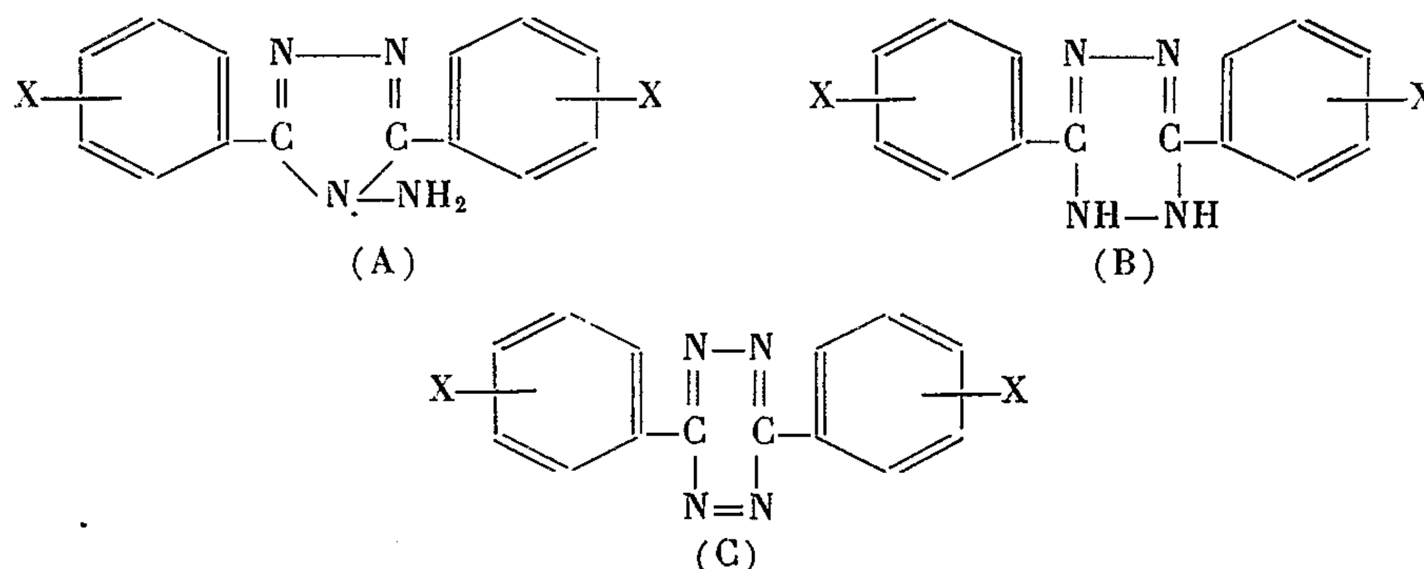
(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie*, 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques dérivés du diphényl-2.5 amino-1 triazol-1.3.5, de la diphényl-3.6 tétrazine-1.2.4.6 et de la diphényl-3.6 dihydro-1.2 tétrazine-1.2.4.6.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les principales relations spectrales qualitatives entre les effets de substitutions effectuées sur le phényle des dérivés phénylés des triazoles, tétrazines et dihydrotétrazines sont analogues à celles entre les effets des mêmes substitutions opérées sur le benzoyle des benzoylanilines N-alcoylées.

Mise en évidence des différents modes d'action de l'hydrazine sur les arylnitriles dans la préparation des substances étudiées.

Poursuivant les recherches chimiques et physiques sur les triazoles et les tétrazines ([1]), j'ai étudié l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques diaryltriazoles (A), diaryldihydrotétrazines (B) et diaryltétrazines (C) :

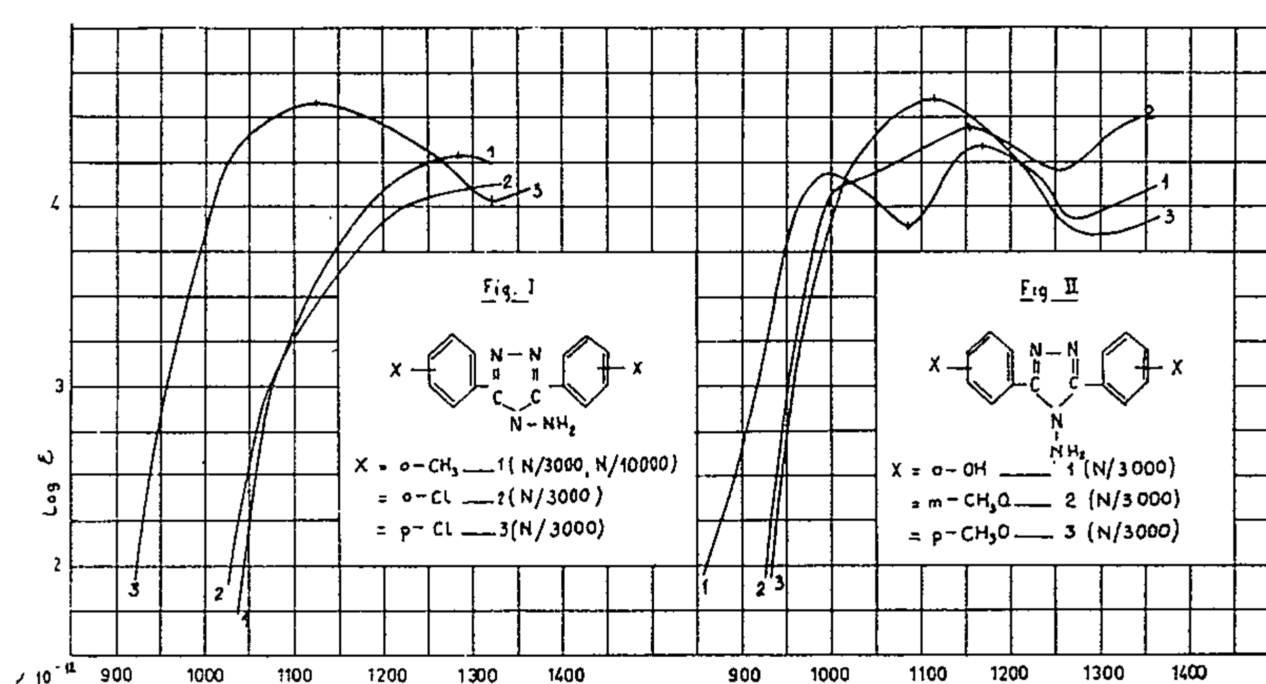


(où X = CH_3, Cl, CH_3O, OH, NH_2 en positions *o*, *m*, *p* et les dérivés fonctionnels de ces groupements).

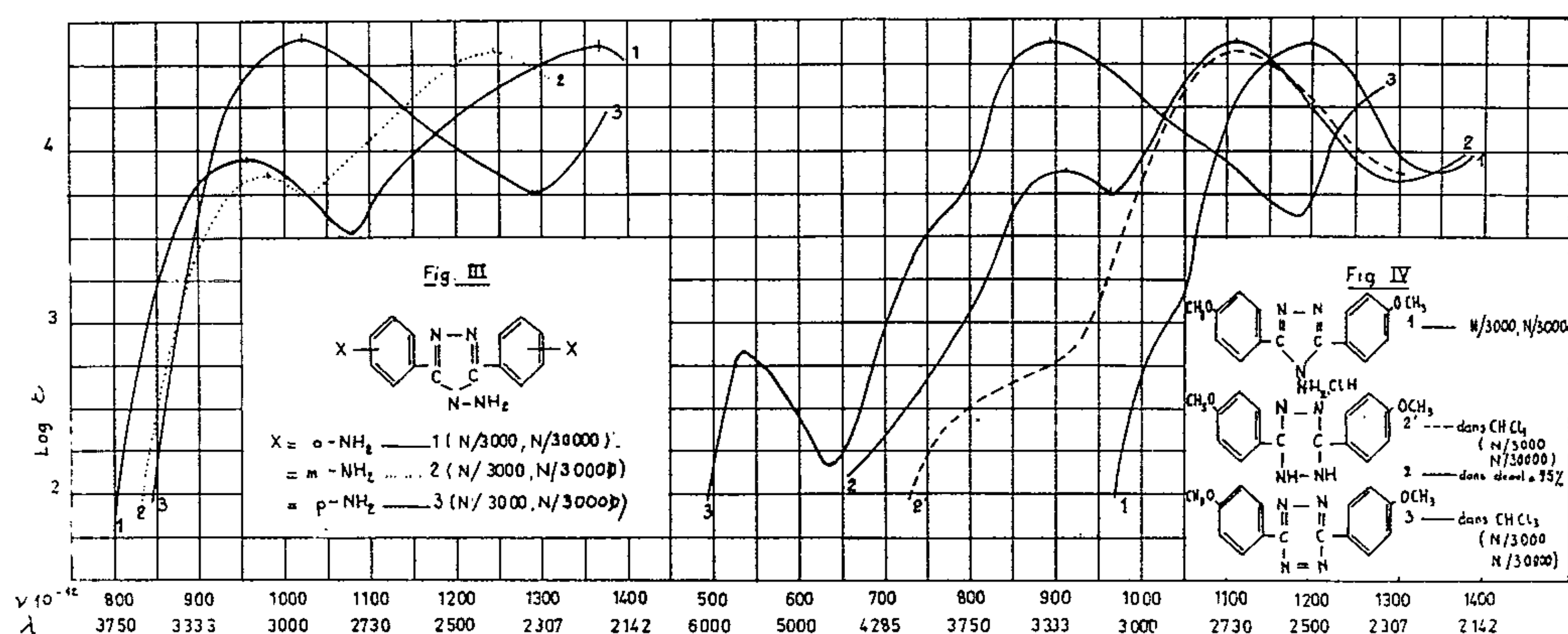
La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([2]) dans l'ultraviolet et le visible des composés du type (A) où X = *o-méthyle* [F ([3]) 186°; aig. ([4]) (b.); le produit fondu, après refroidissement, se resolidifie et fond vers 225°], *o-chloré* [F 171°, 172°; aig. soyeuses (b.)], *p-chloré* [F 295°, 305° (déc.); aig. cotonneuses (alc.)], *o-hydroxy* [F 250°, 255°; feuillets (b.)], *m-méthoxy* [F 241°, 244°; aig. fines (alc.)], *p-méthoxy* [F 278°, 280°; feuillets (alc.)], *son chlorhydrate* [F ∾ 250° déc.)], *o-amino* [F 203°; aig. fines (b.)], *m-amino* [F 230°, 232°; feuillets (C_2H_5OH)], *p-amino* [F 233°; petites aig. jaunâtres (alc.) ou incolores (b.)], du composé du type (B) où X = *p-méthoxy* [F 242°, 258° en liquide rouge par suite de sa transformation en azoïque correspondant; aig. jaune citron (b.)] et du composé du type (C) où X = *p-méthoxy* (F 242°; prismes dans le chloroforme).

Toutes les substances étudiées ont été synthétisées suivant des variantes des méthodes classiques et plus précisément : les dérivées du diphényl-

aminotriazole (A) ont été préparés, avec un rendement presque quantitatif, par les deux méthodes suivantes : *a.* traitement à l'ébullition pendant plusieurs heures des arylnitriles avec un très grand excès d'hydrate d'hydrazine et *b.* isomérisation, par action de HCl concentré à chaud, des diaryldihydrotétrazines correspondantes. Ces dihydrotétrazines, qui peuvent



se former intermédiairement dans la réaction de l'hydrazine avec les arylnitriles suivant la méthode *a*, ont été préparées, avec un très bon rendement, par chauffage à l'ébullition des solutions (benzéniques, toluéniques, etc.) des quantités équimoléculaires d'hydrazine et d'arylnitriles en atmosphère inerte. Les tétrazines se préparent par oxydation des dihydrotétrazines correspondantes.



Il est à noter que l'hydrazine, outre ses modes d'action impliqués dans la préparation des triazoles et des dihydrotétrazines (hydrazinolyse, etc.), peut agir, surtout dans les conditions de la méthode *a*, comme réducteur, déméthylant et désacylant. Ainsi par exemple, l'action de l'hydrazine sur l'*o*-hydroxy- et l'*o*-méthoxy-benzonitrile donne le même di-(*o*-hydroxyphényl)-amino-triazole et son action sur les nitro-, amino- et acétamino-

benzonitriles *o*, *m* et *p* conduit aux mêmes di-(*o*-, *m*-, *p*-aminophényl)-amino-triazoles.

L'étude de l'absorption des composés précédents montre que :

1° Les principales relations spectrales qualitatives entre les effets des substitutions effectuées sur le phényle de ces composés sont en accord avec celles constatées entre les effets des mêmes substitutions opérées sur les benzènes monosubstitués et surtout sur le benzoyle des benzoylanilines N-alcoylées [effet spectral ortho anomal des *o-méthylation* (5), *o*-chloration (5), effet spectral de l'amination (6), etc.]. En particulier, les absorptions des aminotriazoles étudiés sont, comme il était à pressentir, d'après les relations spectrales entre les amides et les isologues azotés spectralement apparentés (amidine, hydrazidine, etc.), voisines de celles des aroylanilines N-alcoylées correspondantes ;

2° le passage du di-(*p*-méthoxyphényl)-2.5 amino-1 triazole-1.3.4 à son chlorhydrate se traduit, comme pour l'aniline, par un effet hypsochrome, contrairement à ce qu'on observe pour la pyridine. Ceci est en accord avec le comportement aromatoïde du noyau triazolique et avec les principales relations spectrales qualitatives entre les effets des transformations opérées sur l'azote intra- et juxta-nucléaire, le noyau étant spectralement aromatique ou aromatoïde (7).

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des résultats obtenus.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1049.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et, en plus, pour les tétrazines et les dihydrotétrazines arylsubstituées sur leurs solutions chloroformiques.

(3) Le premier nombre après le F indique le F lent et le second, s'il existe, le F instantané sur le bloc Maquenne.

(4) Tous les corps étudiés ont été recristallisés dans l'alcool à 95 % (alc.) ou dans le benzène anhydre (b.) et ils sont incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(5) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 244; 255, 1962, p. 1456; *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 862 et Recherches inédites.

(6) *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 487.

(7) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 501.

(*Laboratoire de Chimie organique I*, 1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Sur l'altération péri-filonienne du gisement d'uranium de l'Écarpière (Vendée).* Note (*) de M. **Parviz Assadi**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans l'auréole granitique d'une concentration uranifère, on étudie le phénomène de rubéfaction et toutes autres modifications liées à des manifestations hydrothermales. Au voisinage immédiat du minerai on décrit les minéraux phylliteux dont on déduit des éléments nouveaux sur leurs genèses.

La roche encaissante du minerai d'uranium hypogène de l'Écarpière est un granite monzonitique à deux micas, oligoclase et microcline. Les minéraux accessoires sont : apatite, pyrite, sphène et zircon.

Un accident notable de ce granite est la disparition, par endroit, du quartz.

La tectonique cassante de bordure est à l'origine d'une zone de mylonitisation intense, d'un réseau filonien complexe et enfin d'une texture cataclastique quasi générale, conditions structurales nécessaires à la mise en place des gîtes hydrothermaux de l'uranium ([1]).

L'auréole rubéfiée du gisement, avec sa grande étendue, caractérise le champ d'actions superposées des solutions hydrothermales et de celles de l'eau d'infiltration, selon les possibilités tectoniques.

Comme nous savons [([2]), ([3])], les solutions hydrothermales, contenant de l'uranium et les produits de sa désagrégation, enrichies par les produits de radiolyse de l'eau circulant dans les microfissures des roches, provoquent l'oxydation de fer bivalent provenant, entre autres, de la biotite irradiée, et le déposent sous forme de particules très fines dans ces fissures.

L'imprégnation sélective des feldspaths par l'hématite et le gel d'oxyde de fer s'explique apparemment par la haute mouillabilité de ces minéraux liée à leur structure mosaïque et par l'alcalinité élevée des solutions stagnantes dans leurs pores.

Par une étude pétrographique de plusieurs centaines d'échantillons provenant des profondeurs du gisement ou recueillis sur plusieurs kilomètres carrés autour de celui-ci nous avons constaté que cette sorte de rubéfaction est étroitement liée à la texture cataclastique ou à une microtectonique bien développée. Dans les poches de teinte normale, le granite est grenu et sain.

Une silicification intense a envahi le granite et à plusieurs dizaines de mètres du filon, dans les veinules du quartz, on retrouve les écailles de ses minéraux. Car les différentes phases de minéralisation ont été intercalées par les cataclases, et le sens du mouvement de silice peut ainsi être distingué.

La carbonatisation est beaucoup moins importante, mais au voisinage du minerai on trouve des veinules plus notables.

La biotite à cause de sa composition chimique complexe est le minéral le plus affecté par l'altération hydrothermale et les produits qui en proviennent couvrent toute une gamme de couleurs et de variétés.

La biotite saine de cette roche est très rubéfiée et dans une des phases de son altération elle passe par une variété verte. Puis on voit une biotite incolore, une pseudomorphe de muscovite, dans laquelle les auréoles pléochroïques autour des inclusions radioactives sont encore parfois visibles.

Parmi les produits de chloritisation de biotite on reconnaît aussi la penninite.

On trouve, rarement, dans la biotite altérée, de petites plages de leucoxène, tandis que le sphène leucoxénisé est plus fréquent.

Il est évident que la nature des solutions altérantes et l'état des fractures nourricières sont responsables de cette altération multiforme.

D'après les études effectuées sur les autres types du gisement ([4]), on peut conclure qu'apparemment aucune de ces formes d'altération n'est propre à des gisements d'uranium.

Dans les feldspaths, parfois le plagioclase englobé dans le microline est plus touché par l'altération que son enveloppe et encore plus altéré que le porphyroblaste du plagioclase voisin, tandis que dans une autre plage la règle est inversée.

A l'approche du dépôt métallifère, l'étude des épontes altérées présente un intérêt particulier. Notons d'abord que la caisse filonienne est constituée de fluorine-antozonite, calcédoines rouge et blanche, pechblende, pyrite-marcassite et mélnikovite-pyrite. Ce qui traduit une basse température et une faible profondeur.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats d'analyses des argiles, dans nos prélèvements, nous avons évité les grandes zones de broyage ainsi que les niveaux près de la surface qui peuvent subir l'action des eaux d'infiltration d'une petite rivière qui coule actuellement à la limite du gisement.

Pour pouvoir étudier l'influence de la roche mère et comparer l'effet des solutions minéralisatrices avec celles de lixiviation, nous avons procédé à des échantillonnages dans le granite, dans les parties exemptes du quartz, dans les salbandes ainsi que dans les failles sans minerai.

Les minéraux phylliteux de 12 échantillons ainsi choisis ont été déterminés par la diffraction des rayons X sur des préparations orientées, à l'état naturel ainsi qu'après les traitements chimiques et thermiques.

Les combinaisons trouvées dans ces échantillons sont les suivantes :

a. Salbande granitique : illite seule, montmorillonite seule, kaolinite + illite, illite + montmorillonite et kaolinite + illite + montmorillonite.

b. Salbande syénitique : kaolinite seule et kaolinite + montmorillonite.

c. Argile de faille : kaolinite + illite + montmorillonite et illite + montmorillonite.

Notons également :

— que tous les minéraux identifiés sont presque purs et bien cristallisés;

— que toutes les argiles, quand elles ne sont pas contaminées par les oxydes noirs d'uranium et la pyrite, sont blanches. Car le pigment rouge au cours de l'altération est transformé en sulfure.

L'examen des résultats ci-avant nous permet les remarques suivantes :

1° La disparition du quartz dans le granite n'a aucune influence sur la nature des minéraux argileux. A partir d'une seule roche mère on peut avoir des minéraux de types différents.

2° Le rôle des solutions hydrothermales ne diffère pas de celui des solutions qui proviennent de la lixiviation de la roche et du minerai.

Enfin, l'interprétation de ces résultats nous mène à considérer, dans le cas présent, une superposition des minéraux argileux de deux origines hypogène et supergène.

On admet actuellement [5], qu'un pH acide et des conditions de désaturation en électrolytes stabilisent la coordinence 6 de l'aluminium. Des pH et de salinité élevés favorisent la formation des minéraux phylliteux à coordinence 4.

Il est évident qu'à partir d'une roche, riche ou exempte de quartz, par la fluctuation du pH et de la salinité dans les solutions altérantes d'origines quelconques sous l'effet d'un drainage convenable, on peut avoir la réunion de toutes ces conditions.

La calcédoine de la gangue prouve l'existence originelle des conditions favorables à la formation des phyllites à aluminium tétracoordonné par les solutions hydrothermales. Car selon une synthèse de calcédoine [6], elle se produit dans les milieux légèrement alcalins et chargés de cations.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) L. I. LOUKIN et E. P. SONIOUCHKIN, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, série Géol., n° 3, 1958, p. 3-15.

(2) E. N. BARANOV, *Atomn. Energ. S. S. S. R.*, 5, n° 6, 1958, p. 662-663.

(3) P. ASSADI, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3628.

(4) G. M. SCHWARTZ, *Econ. Geol.*, 53, 1958, p. 164-177.

(5) *Genèse et synthèse des argiles, Coll. internat. C. N. R. S.*, Paris, 1961, 224 pages.

(6) J. F. WHITE et J. F. CORWIN, *Amer. Min.*, 46, 1961, p. 112-119.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
Faculté des Sciences, Paris.)

MINÉRALOGIE. — *Étude cristallographique détaillée d'une orthose cryptoperthitique*. Note (*) de MM. **Daniel Aberdam, Raymond Kern, Pierre Leymarie** et **Marcel Pierrot**, présentée par M. Jean Wyart.

Après la détermination précise de l'orientation des plans réticulaires dans un échantillon d'orthose présentant des exsolutions d'albite, on étudie les déformations des plans (010) dans les deux phases.

Dans une Note précédente [1] nous avons donné les résultats d'une étude au microscope électronique de quelques feldspaths perthitiques. Un monocristal d'orthose présentant de belles exsolutions d'albite, en provenance d'une pegmatite de la vallée de l'Ardèche, avait retenu notre attention. L'attaque à l'acide fluorhydrique des faces (010) et (001) montrait (*fig.* 1) des exsolutions d'albite sous forme de lamelles (épaisseur : 0,5 μ). Celles-ci étaient bordées de piqûres périodiques interprétées comme les points d'émergence de boucles de dislocations. Nous avions émis l'hypothèse que ces boucles traduisaient la cohérence épitaxique des deux phases suivant les plans (010) et (001) (*fig.* 1). Dans cette Note, nous définissions avec précision les relations cristallographiques entre les deux phases tant du point de vue paramétrique que de celui des déformations des plans réticulaires.

La mesure des pourcentages des deux phases sur micrographies électroniques conduit à 80,5 % d'orthose et 19,5 % d'albite. La phase orthose a la composition 90 % Or-10 % Ab mesurée selon la méthode d'Orville [2] par diffractométrie X sur poudres. La phase albite titre 5 à 10 % An, résultat issu d'une mesure très précise de d_{010} albite (*voir* plus loin) rapportée aux paramètres de Brown [3]. Le chimisme de l'association albite-orthose correspondrait, selon Barth [4], à une température de démixtion de l'ordre de 375° C.

Un cliché de cristal tournant autour de l'axe $\vec{a}$ de l'orthose montre que celui de l'albite lui est parallèle; un rétigramme de la strate ($o\ k\ l$) (*fig.* 2) établit que les plans (010) le sont aussi. L'albite présente deux orientations symétriques par rapport à (010), ce qui les met en position de macle selon la loi de l'albite, sans pour autant impliquer l'existence réelle de cette macle.

Les plans (010) des deux phases étant parallèles, on s'est attaché à la mesure précise de leurs équidistances par diffractométrie X sur monocristal. L'extrapolation des valeurs de d_{010} à l'aide des cinq harmoniques (020), (040), (060), (080), (0.10.0) pour différents azimuths de la face (010) du monocristal a conduit à

$$d_{010}^{\text{orth}} = b_{010}^{\text{orth}} = 12{,}973 \pm 3\ \text{Å},\ d_{010}^{\text{alb}} = 12{,}769 \pm 4\ \text{Å} \qquad (\text{Co}\,K_{\alpha_1} = 1{,}78892\ \text{Å}).$$

L'ensemble des mesures aux rayons X permet de calculer les paramètres; la précision n'est pas indiquée pour ceux déduits des courbes de Brown [3].

	a.	b.	c.	α.	β.	γ.
Orthose........	8,56 ± 0,11	12,973 ± 3	7,19	90,0	116,0	90,0
Albite..........	8,12 ± 0,11	12,801	7,13	94,1	116,5	88,0

A la suite de ces déterminations, revenons au problème des boucles de dislocations bordant les lamelles d'albite [1]; dans l'hypothèse où ces boucles résulteraient de la cohérence épitaxique, nous savons que leur distance devrait être $(d^{\text{orth}})^2/(d^{\text{orth}} - d^{\text{alb}})$. Le calcul donne 0,08 μ alors que l'observation montre un ordre de grandeur différent et une variation de l'équidistance des boucles avec l'épaisseur des lamelles (*fig.* 3). Cette hypothèse est donc à rejeter.

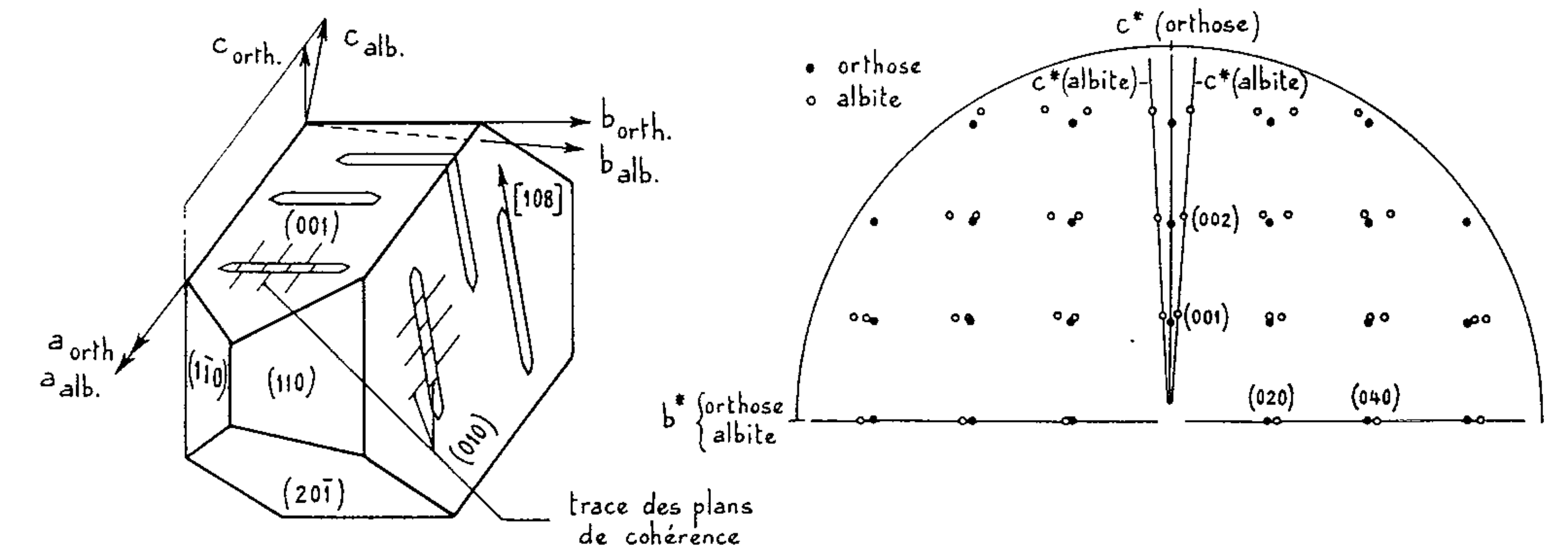


Fig. 1.

Fig. 2. — Rétigramme de la strate (*okl*).

L'origine des boucles serait alors à rechercher dans le phénomène de contraction thermique différentielle des deux phases lors du refroidissement depuis la température de démixtion (375°C) jusqu'à la température ordinaire. Selon [5] les contractions linéaires de l'albite et de l'orthose perpendiculairement à (010) diffèrent de 0,13 %, ce qui conduit à une équidistance des boucles de 1 μ, valeur en bon accord avec l'observation.

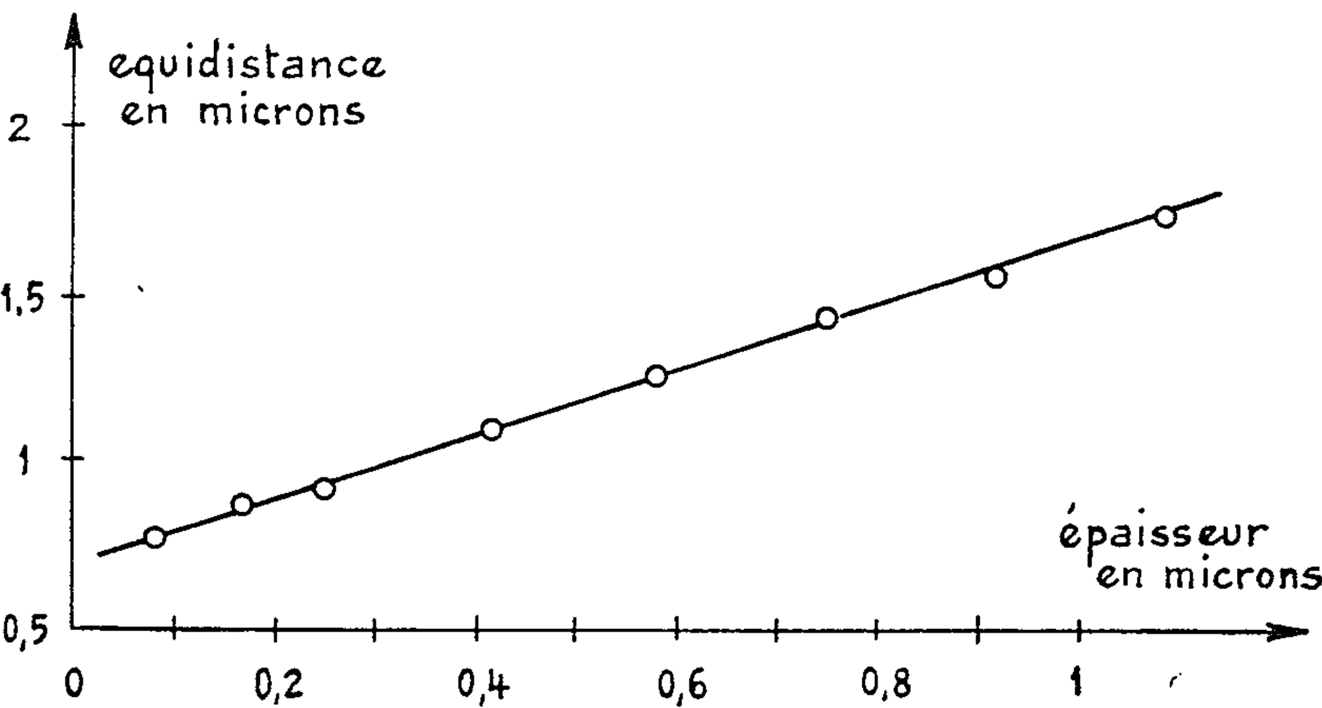


Fig. 3.

Par ailleurs, un calcul théorique sur l'équilibre élastique des boucles de dislocations montre une dépendance linéaire de l'équidistance des boucles avec l'épaisseur des lamelles comme le suggère l'observation (*fig.* 3).

Une étude aux rayons X, mais d'un tout autre ordre, a été entreprise sur le même échantillon dans le but de déterminer une déformation éventuelle des plans réticulaires (010) dans les deux phases. Les méthodes de

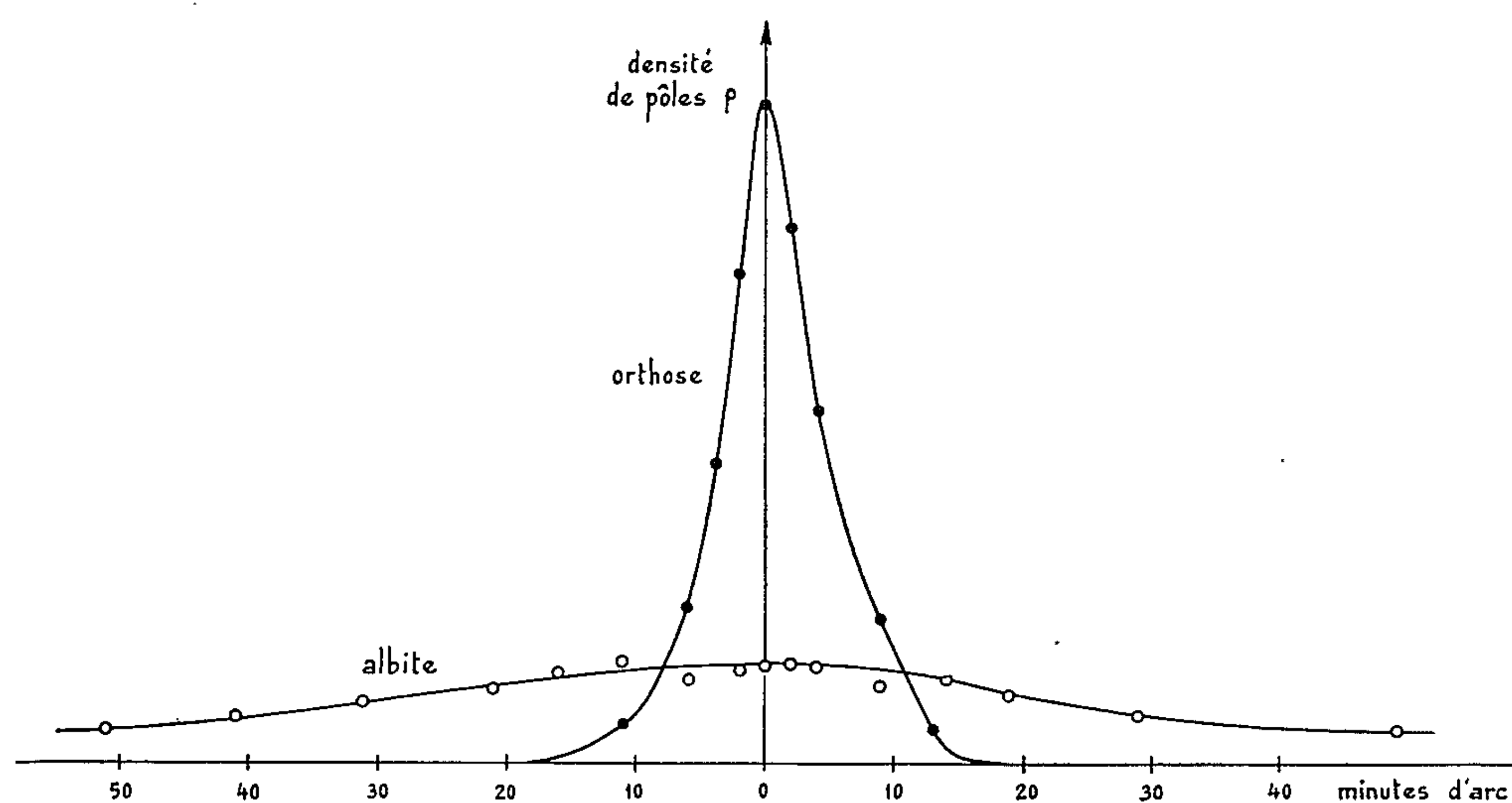


Fig. 4. — Profils de la distribution des normales aux plans (010) pour un azimuth donné.

visualisation directe aux rayons X (") n'étant pas praticables, vu l'extrême finesse des exsolutions, nous avons mis au point une méthode indirecte analogue à celle employée pour le tracé des figures de pôle en diffractométrie des textures, mais cependant adaptée à la mesure de désorientations inférieures au degré. La face (010) du cristal (*fig.* 1) est placée

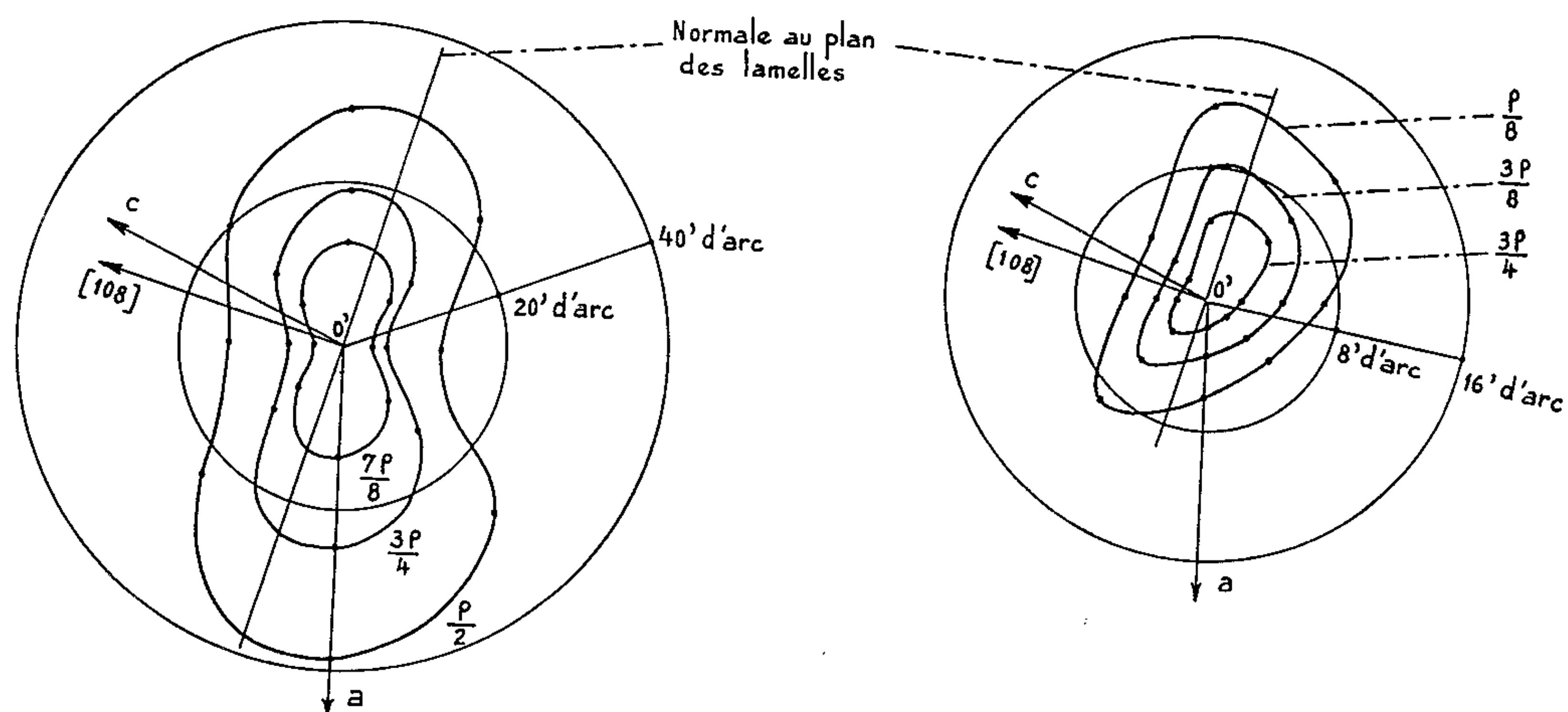


Fig. 5 *a*.

Fig. 5 *b*.

Fig. 5 *a*. — Distribution spatiale des normales aux plans (010) de l'albite.
Fig. 5 *b*. — Distribution spatiale des normales aux plans (010) de l'orthose.

sur l'axe d'un diffractomètre habituel et les réflexions (040) servent à établir la distribution des normales aux plans (010) dans l'albite et l'orthose (*fig.* 4). On voit que les deux distributions sont centrées autour de la même valeur angulaire [les plans (010) des deux phases sont strictement parallèles en moyenne statistique], et que celle de l'albite est beaucoup plus large que celle de l'orthose. Ces distributions sont, pour un azimuth donné de la face, des profils de la répartition spatiale des normales. La projection stéréographique de cette dernière sous forme de lignes de niveau montre une très importante excentricité pour l'albite (*fig.* 5 *a*), l'allongement étant approximativement normal au plan des lamelles (*fig.* 1). L'orthose présente le même phénomène mais avec une moindre importance (*fig.* 5 *b*). La déformation des plans (010) correspondant à ces figures de pôles affecte toute la masse de l'albite et de l'orthose; son origine est certainement liée à la coexistence des deux phases.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) D. ABERDAM et R. KERN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 734.
(2) P. M. ORVILLE, *Amer. J. Sc.*, 261, 1963, p. 201.
(3) W. L. BROWN, *Z. Krist.*, 113, 1960, p. 297.
(4) T. F. W. BARTH, *Norsk. Vid, Akad. Skr.*, nº 1, 1956.
(5) *Handbook of Phys. Const.*, 1942, Geol. Soc. Amer. Special Paper nº 36.
(6) *Direct observation of imperfections in crystals*, Interscience, 1962.

(*Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques du C. N. R. S., Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences, Nancy.*)

GÉOLOGIE. — *Existence d'un socle probablement précambrien dans la région de Bompas-Arnave (Ariège).* Note (*) de M. **Maurice Lelubre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une série pélitique et quartzitique, d'âge paléozoïque inférieur, est affectée d'un métamorphisme léger et de déformations, d'âge hercynien. Elle repose, en contact tectonique, sur un complexe gneissique fortement déformé, dont la nature, le métamorphisme et la structure sont totalement différents, se comportant comme un socle pour la série supérieure. Ce qui conduit l'auteur à lui attribuer un âge précambrien.

Au Nord-Est de Tarascon-sur-Ariège, la région de Bompas correspond à la terminaison Sud-Est d'un des principaux massifs anciens nord-pyrénéens, celui de l'Arize. Elle est constituée schématiquement par un complexe gneissique surmonté, à son extrémité sud-orientale, par une série schisteuse peu métamorphique, brièvement signalée en 1900 par J. Roussel ([1]). Les relations entre ces deux ensembles peuvent être étudiées sur les pentes qui, entre Bompas et Arnave, montent vers Cor-de-Selles (cote 756, feuille Foix 7-8 au 20 000e), à l'Ouest de la chapelle Saint-Paul.

A Cor-de-Selles, la *série supérieure* comporte essentiellement des pélites avec des niveaux de microquartzites, en bancs minces à fine lamination. Les éléments détritiques sont principalement du quartz et de l'oligoclase (An 25-30), en grains atteignant rarement 1 mm, avec du zircon, de l'apatite, du sphène, etc. Le métamorphisme général se marque par le développement, d'une part de très petites lamelles de chlorite, d'orientation assez irrégulière, soulignant la stratification et plissées avec elle, d'autre part de muscovite très fine également abondante, et rarement de biotite, aplaties suivant la schistosité. Au Nord-Ouest de la chapelle Saint-Paul, des calcaires gris, déjà signalés par J. Roussel, s'intercalent à la partie supérieure de la série.

Cette série est orientée Est-Ouest; elle plonge de 60° vers le Sud à Cor-de-Selles, devient subhorizontale plus au Sud, puis se redresse avec pendage Nord-Est à proximité de l'accident méridional qui la sépare du Mésozoïque. On y reconnaît la superposition de deux déformations :

1° Un microplissement Est-Ouest subhorizontal donne une linéation très fine et régulière. En outre, les bancs quartzitiques, et parfois même les pélites, présentent de nombreux petits plis dissymétriques (drag-folds) dont les axes ont même orientation; au Nord du mamelon 756, à la partie inférieure de la série, la dissymétrie indique un mouvement relatif de glissement de la base vers le Nord; mais sur le versant Sud-Est la dissymétrie est en sens inverse dans des bancs quartzitiques analogues situés géométriquement au-dessus. La structure d'ensemble paraît ainsi correspondre à un pli anticlinal fortement déversé vers le Nord, ce que confirme la disposition du granoclassement.

La schistosité, marquée par le développement de la muscovite, et parfois de la biotite, se dispose parallèlement au plan axial de ces plis, recoupant la stratification suivant la linéation Est-Ouest. L'achèvement du métamorphisme est donc contemporain de cette phase de déformation.

2° Des cannelures d'orientation Nord-Sud se superposent, déformant la schistosité. Elles correspondent à de petits plis en chevron, d'espacement centimétrique, dont la dissymétrie indique un mouvement relatif vers l'Ouest par rapport au substratum, constant dans l'ensemble de la série.

Ces déformations prennent une importance plus grande près de la chapelle Saint-Paul, où apparaissent de véritables plis d'axe Nord-Sud à N-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est reprenant les linéations Est-Ouest.

A la partie inférieure de cet ensemble, au contact du complexe gneissique, on observe à peu près partout une masse lenticulaire, épaisse de quelques mètres, constituée presque exclusivement par de l'albite. Cette albitite est en relation avec de minces filonnets aplo-pegmatitiques recoupant la série schisteuse et avec une albitisation très nette de la base de celle-ci. Sa mise en place apparaît postérieure au métamorphisme général et aux déformations d'axe Est-Ouest, mais antérieure aux déformations d'axe Nord-Sud.

On ne connaît pas de façon précise l'âge de cette série. J. Roussel ([1]) lui attribuait un âge silurien, mais je n'ai pas retrouvé ce qui pourrait correspondre aux « schistes carburés » classiques du Gothlandien. Par ses caractères, elle semble plutôt se rapprocher de la « série de Canaveilles » définie par P. Cavet ([2]) dans les Pyrénées orientales. Quoi qu'il en soit elle représente selon toute vraisemblance du Paléozoïque inférieur, et ses déformations sont certainement d'âge hercynien.

Le *complexe gneissique* qui se trouve au-dessous est complètement différent par sa nature et sa structure.

Il s'agit ici de gneiss très écrasés formés essentiellement par : oligoclase (An 25-30) en plages ovoïdes de quelques millimètres; quartz toujours fortement déformé, en grandes plages, ou disloqué en lamelles qui ont glissé suivant des plans de schistosité, ou le plus souvent réduit en une mosaïque de plages très fines; biotite abondante fréquemment chloritisée; zircon, apatite, sphère et parfois grenat. La composition est celle d'une diorite quartzique et il est fort possible qu'il s'agisse d'une série ortho ayant subi un métamorphisme catazonal et fortement déformée.

Je ne suis pas encore en mesure de préciser la structure de cet ensemble, d'ailleurs assez mal visible. Cependant, on observe très généralement les traces de deux systèmes de surfaces qui se recoupent et ont joué comme des plans de glissement, ce qui détermine une structure fibreuse suivant une linéation très nette. L'une de ces surfaces correspond à une foliation dont on ne peut dire si elle représente une ancienne stratification, un rubannement ou une schistosité; elle est fréquemment déformée, en même temps que des lits pegmatitiques, par de petits plis dissymétriques, de

l'ordre du décimètre, dont l'axe est parallèle à la linéation. L'autre est certainement une schistosité mécanique, parallèle au plan axial des petits plis. La disposition de ces derniers semble indiquer une structure d'ensemble en plis isoclinaux. Mais tout a été profondément déformé postérieurement. En effet, les linéations qui, au Nord, sont sensiblement Nord-Sud avec faible plongement Sud, s'orientent progressivement, vers le Sud, à Nord-Est - Sud-Ouest avec fort plongement Sud-Ouest.

Nulle part n'apparaissent les traces des déformations d'axe Est-Ouest subhorizontal, caractéristiques de la série supérieure, si ce n'est localement par de petits systèmes de cassures, ou par la déformation des plans de schistosité, avec laminage dans la zone de contact, accordant les deux séries.

Le contact entre les deux séries est tectonique; il ne correspond nullement à un « front des migmatites »; mais on peut plutôt penser qu'il marque une ancienne discordance.

On ne peut, en effet, échapper à la conclusion que le complexe gneissique n'a rien de commun avec la série supérieure, ni dans sa nature, ni dans les caractères du métamorphisme, ni surtout dans sa disposition structurale. Par rapport à cette série, il se comporte visiblement comme un socle, qui a pu en fournir les éléments, et sur lequel elle a glissé en se plissant lors de l'orogenèse hercynienne.

On est donc conduit à rapporter la majeure partie des déformations de ce socle à un cycle orogénique plus ancien, anté-hercynien, et à lui attribuer un âge précambrien.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) J. Roussel, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 11, n° 74, 1900, p. 236.

(2) P. Cavet, *Ibid.*, 55, n° 254, 1959.

(*Laboratoire de Géologie-Pétrographie, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

RADIOGÉOLOGIE. — *Action des courants électriques sur le déplacement de l'uranium dans les roches.* Note (*) de M. **René Coppens**, transmise par M. Marcel Roubault.

Un courant électrique traversant une lame mince humide de granite produit une nette diminution de la radioactivité de certaines inclusions microscopiques. Compte tenu de la durée des phénomènes géologiques, on peut se demander si des courants naturels, même très faibles, ne seraient pas capables d'activer et d'orienter les déplacements de certains métaux contenus dans les roches, par électroosmose ou par électrolyse.

Nous avons constaté que le lessivage d'une roche altérée pouvait parfois conduire à la formation d'un léger dépôt uranifère en un point précis de la surface inférieure de cette roche ([1]). Cette observation conduit à admettre un déplacement dirigé de l'uranium. Nous avons pensé que les courants électriques pouvaient être l'un des phénomènes capables d'orienter ainsi les migrations des ions et nous avons voulu vérifier l'action de ces courants sur la répartition de l'uranium dans les roches.

Une lame mince, taillée dans un granite du Forez, prélevé en surface et légèrement altéré et dont la teneur en uranium est de $6{,}85.10^{-6}$ a été autoradiographiée. Cette lame mince a été ensuite soumise à l'action d'un courant électrique continu donné par une batterie d'accumulateurs de 6 V. Les électrodes, larges de 5 mm, séparées par 7 ou 8 mm, ont été placées de part et d'autre de deux inclusions radioactives voisines bien repérées. L'humidité de la lame a été maintenue par le dépôt journalier d'une goutte d'eau distillée entre les deux électrodes sans toucher celles-ci. L'intensité du courant voisinait $0{,}5.10^{-7}$ A. La résistivité calculée de la roche humide est de $22.10^{4}\,\Omega$, en accord avec les résultats d'autres auteurs ([2]).

Après 15 jours, l'émission α des inclusions a été mesurée par une nouvelle autoradiographie. On a trouvé :

	Avant l'expérience (*fig.* 1)		Après l'expérience (*fig.* 2)		
	en 92 jours.	par jour.	en 15 jours.	par jour.	Perte (%).
Inclusion 1	451 α	4,902 α	34 α	2,266 α	53
» 2	238 α	2,586 α	4 α	0,266 α	89

On constate donc, par l'inclusion 1, une diminution d'activité α de l'ordre de 53 % (bien supérieure aux erreurs de mesure qui, dans ce cas, se limitent aux erreurs de numération) et pour l'inclusion 2, une diminution voisine de 90 %.

Les dimensions réduites de ces inclusions (quelques dizaines de microns carrés) ne permettent pas d'en déterminer la nature. Un calcul très approximatif montre cependant que leur teneur en uranium est élevée (quelques unités pour 100).

D'autres expériences ont été conduites. Les unes, dans l'unique but de préciser l'action de l'humidité, ont toutes été négatives. Quelques plaques minces, mouillées chaque jour, pendant 15 jours, et non soumises à l'action du courant électrique n'ont jamais montré de variation appréciable de la radioactivité des inclusions. Les autres, renouvelant l'action du courant électrique sur des inclusions diverses ont donné des résultats variables. Certaines inclusions (les moins uranifères comme l'apatite) n'ont pas perdu d'uranium, d'autres (les plus actives) ont montré

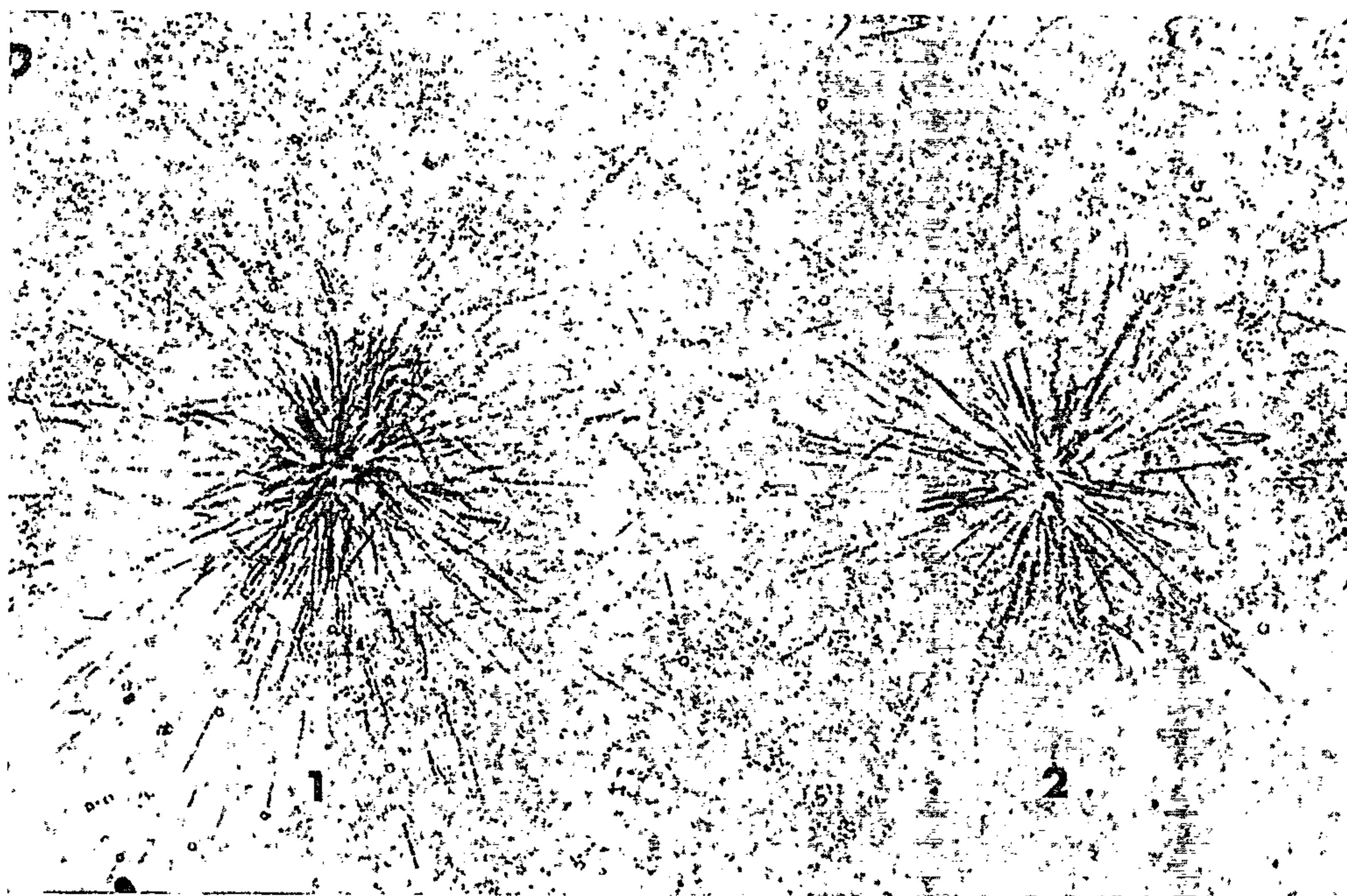


Fig. 1.

un abaissement de quelques unités pour 100. Il est évident que, dans ce cas, une action prolongée aurait augmenté les pertes.

Le déplacement des éléments radioactifs semble donc être fonction de la nature des inclusions, du mode de fixation des éléments radioactifs dans le réseau cristallin et naturellement de l'altération.

Il n'en reste pas moins vrai qu'au laboratoire, le courant électrique peut parfois produire dans les roches le déplacement de l'uranium et de certains éléments de sa famille. Il n'y a, *a priori*, aucune raison pour que d'autres métaux, malheureusement moins facilement détectables ne subissent pas son action et il est naturel de penser que certaines migrations d'ions peuvent se trouver considérablement accélérées. On peut songer à l'électroosmose découverte par Reuss en 1908 ([3]) après dissolution des éléments dans l'eau, mais, comme dans le cas cité, l'eau seule est restée

sans action pendant la durée de l'expérience, on peut penser à une simple électrolyse, les deux phénomènes pouvant d'ailleurs se superposer.

Dans la nature, il est admis que, dans certaines conditions, des courants telluriques naturels locaux à direction et intensité fixes peuvent se produire, tels les courants de polarisation spontanée découverts par Fox et fréquemment utilisés en prospection (⁴). Ces courants, connus surtout quand il existe une masse oxydable de substance présentant le type métallique de conductibilité (⁵) n'ont peut-être pas une existence aussi excep-

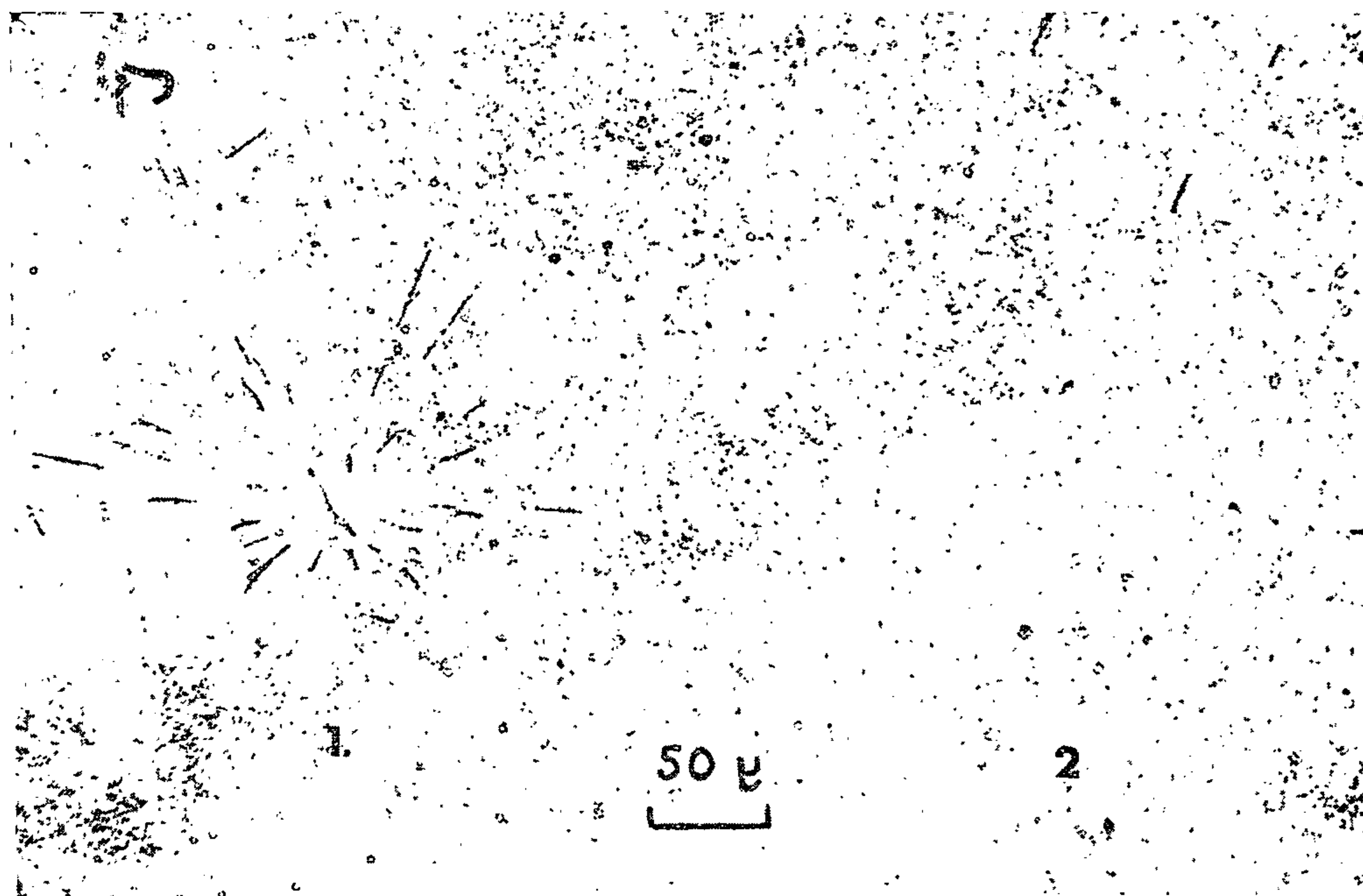


Fig. 2.

tionnelle qu'on l'admet généralement. Le courant peut être très faible, difficilement décelable, mais, en raison de la durée des phénomènes géologiques, ses effets peuvent être observables.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(¹) M. Roubault et R. Coppens, 2ᵉ *Congr. Utilis. Pac. Énerg. atomique*, Genève, II, 1958, p. 335-337.

(²) F. Bayard-Duclaux, *Thèse*, Paris, 1936; J. A. Sarcia, J. Bonnet et R. Combe, 21ᵉ *Congr. Intern. Géol.*, Copenhague, 1960, Part II, p. 148-155.

(³) G. Remenias, *La Houille Blanche*, nº A, 1949, p. 393-404.

(⁴) E. Poldini, *Mém. Soc. Vaudoise Sc. Nat.*, 6, nº 1, 1938.

(⁵) L. Cagniard, *Hand. Physik*, 47, Geophysik I, 1956, p. 407-469.

(*Centre de Recherches radiogéologiques, Faculté des Sciences, Nancy.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Étude de l'évolution des médianes des largeurs et épaisseurs des galets en fonction de la longueur, suivant divers types de dépôt.* Note (*) de M. **Jean-Yves Thébault**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La largeur (l) et l'épaisseur (E) des galets augmentent en même temps que la longueur (L). Dans le cas de galets pas ou peu transportés, le taux d'accroissement des valeurs des médianes des l et E en fonction de L est constant. Pour les galets de certains dépôts fluviatiles et pour les galets marins de plage sableuse échantillonnés localement, il n'en va plus de même. Mais si au lieu d'échantillons locaux, on prend un échantillon représentatif de l'ensemble de la formation, on constate que de nouveau les médianes des largeurs et épaisseurs ont un taux d'accroissement constant. Le bon classement local avait détruit ce caractère.

Voulant étudier l'évolution des médianes des l et E en fonction de L, des galets de même nature pétrographique provenant de prélèvements étroitement localisés, effectués sur divers types de dépôts, j'ai été amené, afin d'avoir des valeurs ayant une réelle signification statistique, à mesurer au moins 30 individus par lot de longueur déterminée. Pour les galets de 5 à 10 mm de longueur les lots ont été groupés de 0,5 en 0,5 mm; puis pour les galets de 10 à 50 mm de millimètre en millimètre; puis pour les galets de 50 à 100 mm de 5 en 5 mm. Au-delà de 100 mm les lots ont été constitués tous les 10 mm.

Prenant ensuite pour chaque lot de galets de L déterminée, la médiane des l et celle des E, j'ai pu, en portant en ordonnées les valeurs de L et en abscisses celles des médianes des l (ou des E) tracer des courbes représentatives de l'évolution des l (ou E) en fonction de L.

Dans le cas de formations actuelles de galets peu ou à peine transportés (éboulis de pente, fracturation, reg) ou peu transportés et mal classés (certains dépôts fluviatiles, plages marines rocheuses ou à galets) ces courbes sont : soit des droites passant par l'origine des abscisses, indiquant donc des taux d'accroissement constants des l et des E en fonction de L, soit des droites passant presque par l'origine signifiant donc des taux d'accroissements constants avec une valeur corrective constante. Ces caractères existent, quelle que soit la nature de la roche constituant les galets.

Dans le cas d'une usure, d'un transport plus importants et d'un classement meilleur (plages marines sableuses et certains dépôts fluviatiles ou de plages marines à galets) on observe une évolution sensible suivant L dans les valeurs des médianes des l et E par rapport aux L. Cette évolution est d'autant plus nette que le classement est meilleur. Elle ne paraît nullement liée à l'usure des galets mais uniquement à leur plus ou moins bon classement.

Dans ces cas, sur les graphiques, les médianes des E (et des l) ne dessinent plus des droites mais des courbes. Pour les petites dimensions des galets, les l et E ont un taux d'accroissement par rapport à L beaucoup plus

élevé que dans le cas du simple démantèlement de la roche. Vers les plus grandes dimensions, la tendance est inverse et atteint son paroxysme dans le cas de lentilles de galets très bien classées dans les dépôts marins de plages sableuses. On peut alors voir, en fin de courbe, qu'à partir d'une certaine dimension des L, il y a d'abord une très faible progression, puis une espèce de stabilisation des valeurs des l et E. Ces caractères s'observent pour toutes les natures pétrographiques.

La longueur vers laquelle s'effectue la stabilisation des valeurs des l et E, traduit sans doute la compétence des efforts hydrodynamiques mis en jeu. Par exemple, une force déterminée, peut transporter les galets de L = 10 mm quels que soient ses l et E, mais quand L atteint 40 mm le poids des galets de cette longueur à transporter devient limite pour la dite force et les quelques galets transportés dont la longueur sera supérieure à 40 mm, auront les l et E de faible valeur, de façon que le volume global du galet croisse peu. Ceci indique un classement puisqu'il y a choix.

J'ai pu vérifier indirectement que seul le classement était cause de ces perturbations dans l'évolution des valeurs des médianes des l et E. Pour ce faire j'ai procédé ainsi : au lieu d'effectuer le prélèvement sur une seule et même lentille de galets sur une plage marine sableuse, j'ai effectué le prélèvement sur plusieurs lentilles. J'ai donc mélangé artificiellement ce qui avait été classé naturellement à l'intérieur d'une même formation. J'ai retrouvé alors non plus des courbes, mais des droites, et des taux d'accroissement des l et E constants par rapport à L et ayant le même ordre de grandeur que dans le cas de galets ni usés ni transportés.

Les différences d'accroissement constatées sur des prélèvements localisés de formations bien classées sont donc dues au classement et leurs valeurs caractérisent les formations bien classées.

Quand le classement n'intervient pas pour le masquer, il y a donc un état d'équilibre standard des taux d'accroissement des l et E par rapport à L, dans les galets. Ces taux sont les mêmes (à de très rares exceptions près) quels que soient : la nature pétrographique du galet, son mode de gisement, son usure et son transport.

Le taux d'accroissement de l en fonction de L est en moyenne de 70 % et celui de E de 42 %. Par exemple quand L passe de 100 à 200 mm, l passe de 70 à 140 mm et E de 40 à 80 mm.

Il en résulte que le galet moyen représentatif d'une formation et d'une roche, conserve des rapports d'équilibre constants quelle que soit sa longueur.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Faculté des Sciences, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

PÉDOLOGIE. — *Sur le chrome « assimilable » des terres arables.*
Note de M. **Didier Bertrand** et Mlle **Catherine Vinchon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Afin de pouvoir étudier le rôle physiologique éventuellement joué par le chrome chez les végétaux, ce métal a été dosé dans diverses terres arables, en totalité et dans la fraction extraite par l'acétate d'ammonium. Les quantités ainsi trouvées sont analogues à celles données par le molybdène.

Il reste encore beaucoup à faire pour connaître les rôles joués par les oligoéléments et pour certains d'entre eux pourtant reconnus comme normalement présents chez les êtres vivants, on ne sait à peu près rien. C'est par exemple le cas du chrome, dont la présence normale chez les végétaux avait été établie en 1948 par L. de Saint-Rat (1). Depuis, çà et là, quelques rares indications (2) laissent supposer que cet élément n'est pas indifférent et pourrait jouer un rôle actif chez les êtres vivants. S'il en était ainsi sa déficience dans certains sols serait susceptible d'expliquer l'état des végétaux qui y croissent. Mais pour pouvoir aborder ce problème, il faut d'abord connaître les teneurs normales des sols en chrome utilisable par les végétaux. Les teneurs totales ont déjà été étudiées pour des sols de France par Mlle Tinelli et M. de Saint-Rat (3), seul travail un peu étendu pour le chrome normal des terres arables. Mais on ne sait absolument rien en ce qui concerne la fraction assimilable de ce métal, aucune étude n'ayant été publiée. Or l'expérience acquise en ce qui concerne le molybdène, par exemple (4), prouve que cette indication est indispensable, certaines terres pauvres en molybdène total, étant riches en molybdène utilisable ou inversement. Nous avons donc entrepris cette recherche dans un certain nombre d'échantillons de terre provenant de régions et de terrains variés et déjà étudié par l'un de nous (D. B.) pour d'autres oligoéléments, en dosant la teneur totale, et la fraction dite « assimilable » (molybdène). En utilisant la technique de M. de Saint-Rat (3) nous avons dosé le chrome total sur environ 1 g de terre sèche et tamisée, et, par analogie avec d'autres oligoéléments et en l'absence de renseignements sur l'assimilation effective par les racines, le chrome dit assimilable, obtenu par percolation de 25 g de terre, sèche tamisée, par 250 ml d'une solution normale et à pH 7 d'acétate d'ammonium.

Nous avons ainsi trouvé :

	Chrome par kilogramme	
Origine des terres.	total (mg).	« assimilable » (μg).
Grignon (Seine et Oise) (station agronomique)	7,8	6,1
Région de Quimper (sur granulite)	26,8	42
Juvisy (Seine et Oise, verger)	10,0	66
Biches (Nièvre, verger)	8,75	86
Eu (Seine Maritime, éboulis du Turonien)	5,16	88

Origine des terres.	Chrome par kilogramme total (mg).	Chrome par kilogramme « assimilable » (µg).
Bordeaux II (ancien vignoble, bois de pins)	9,45	93
Grignon (école d'Agriculture)	9,0	95
Orx (Landes)	4,05	106
Bonvoisin (Gard)	6,55	110
La Puysaye (Yonne, sable d'une aspergerie)	5,5	113
Malvergne (Vendée, verger)	4,55	120
Neuville (Calvados)	15,4	130
Aquapedento (Italie, terre de vallée)	3,7	132
Versailles II (station d'essai)	4,9	136
Kerbenes (Finistère, sur granulite)	9,0	152
Bordeaux I (vignoble de 20 ans)	2,5	154
Limon du Nil	34,6	170
Locoville (Oise)	10,6	196
Malvergne (Vendée, champs)	10,0	213
Contin (Seine et Oise)	3,9	238
Versailles I (station agronomique)	14,0	282

Étant donné la variété d'origine des échantillons de terres arables, ces résultats montrent tout de suite que le chrome « assimilable » existe dans les terres arables en quantités analogues à celles du molybdène; observation qui n'est pas sans intérêt, car ces deux oligoéléments existent normalement en proportions analogues chez les végétaux. En outre comme pour le molybdène, des terres pauvres en chrome total (Contin, Bordeaux I) peuvent être riches en chrome extractible par l'acétate d'ammonium, ou inversement (région de Quimper). D'autre part, comme pour le molybdène, des terres voisines présentent des différences importantes de teneur (par exemple les deux échantillons de la Malvergne ou de la Station agronomique de Versailles).

(1) L. DE SAINT-RAT, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 150.

(2) K. SCHARRER et W. SCHROPP, *Z. Pflan. Düng. Bodenk.*, A, 37, 1935, p. 137; L. HORECKER, E. STOLZ et T. P. HIGNESS, *J. Biol. Chem.*, 128, 1939, p. 251; S. GERICKE, *Bodenk. und Pflanzern.*, 33, 1943, p. 114; R. DASTIER et K. SINGH, *Indian Cotton Gro. Rev.*, 7, 1953, p. 57; O. K. DOBROVYUBSKII, *Mikroelem. Sel'sk. Khoz. i med. Akad. Naud. L. S. S. R.*, 1955, p. 389; K. DOBROVYUBSKII, S. VIGNOGRO et VINOD, *Moldavii*, 12, 1957, p. 14.

(3) M[lle] TINELLI et L. DE SAINT-RAT, 8e *Cong. Ind. Agr.*, Bruxelles, 2, 1953, p. 211.

(4) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2814 et D. BERTRAND et A. DE WOLF, *C. R. Acad. Agr.*, 1963, p. 1049.

(Chimie Biologique, Institut Pasteur.)

PALÉONTOLOGIE. — *Diagramme ptéronologique du genre westphalien* Breyeria *De Borre* (*Insectes Paléodictyoptères*). Note (*) de Mme **Francine Laurentiaux-Vieira** et M. **Daniel Laurentiaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

Discussion de *Breyeria vrankeni* nov. sp. (Eopaleodictyoptera, Breyeriidæ) du Westphalien moyen du Limbourg hollandais : première description d'un fossile de Breyeriide ayant conservé, en association, les ailes méso- et métathoraciques. Intérêt paléoentomologique, affinités.

Les divers types d'Insectes Paléodictyoptères ne peuvent être caractérisés d'une manière valable qu'une fois connu leur diagramme ptéronologique [1]. Comme il en était, jusqu'ici, pour tous les Éopaléodictyoptères ante-stéphaniens, celui des Breyeriidæ Handlirsch, 1904, n'avait encore pu être établi que par rapprochement d'ailes fossiles, antérieures et postérieures, nervurairement affines mais trouvées isolées.

Les Breyeriidæ Handl., Insectes des plus classiques de l'entomofaune du Carbonifère supérieur d'Europe, n'ont d'abord été définis qu'à partir de seules ailes métathoraciques particularisées notamment par une triangulation déterminée par élargissement de la région cubito-anale, ce qui induisait un système alaire d'une nette hétéromorphie. Cette condition qui, en spécialisant le groupe, semblait en faire une lignée très tôt orientée (Westphalien A) et sans descendance, apparaît moins singulière dans le contexte de nos connaissances présentes des Eopaleodictyoptera Laurentiaux, 1953 [1]. Il a été reconnu, comme il était logique de le supposer, que cette hétéromorphie procédait d'un type subhomonome maintenu par *Stobbsia woodwardiana* Handlirsch, 1908 (Stobbsiinæ) [2] des Coal Mesures du Staffordshire (Westphalien moyen).

Les Breyeriidæ, avec pour chef de file *Breyeria borinensis* De Borre, 1875 [3], ne furent longtemps connus que par de seules ailes métathoraciques. Il en était de même de leurs alliés nord-américains Thesoneuridæ Carpenter, 1943 [4].

Pour expliquer ce curieux hasard, entre autres hypothèses, il fut suggéré que des ailes antérieures de Breyeriidæ avaient effectivement été récoltées mais que leur véritable nature et leurs affinités n'avaient pas été reconnues [5]. Cette interprétation fut rendue caduque avec la description

Explication des Figures.

Fig. 1. — *Breyeria vrankeni* nov. sp. (Holotype).
Contre-empreinte de la face inférieure des ailes gauches (G. N.)
(Westphalien B_2 du Limbourg néerlandais).

Fig. 2. — Calque alaire des ailes méso- et métathoracique gauches
de *Breyeria vrankeni* nov. sp. (holotype) (G × 1,2).



Fig. 1.

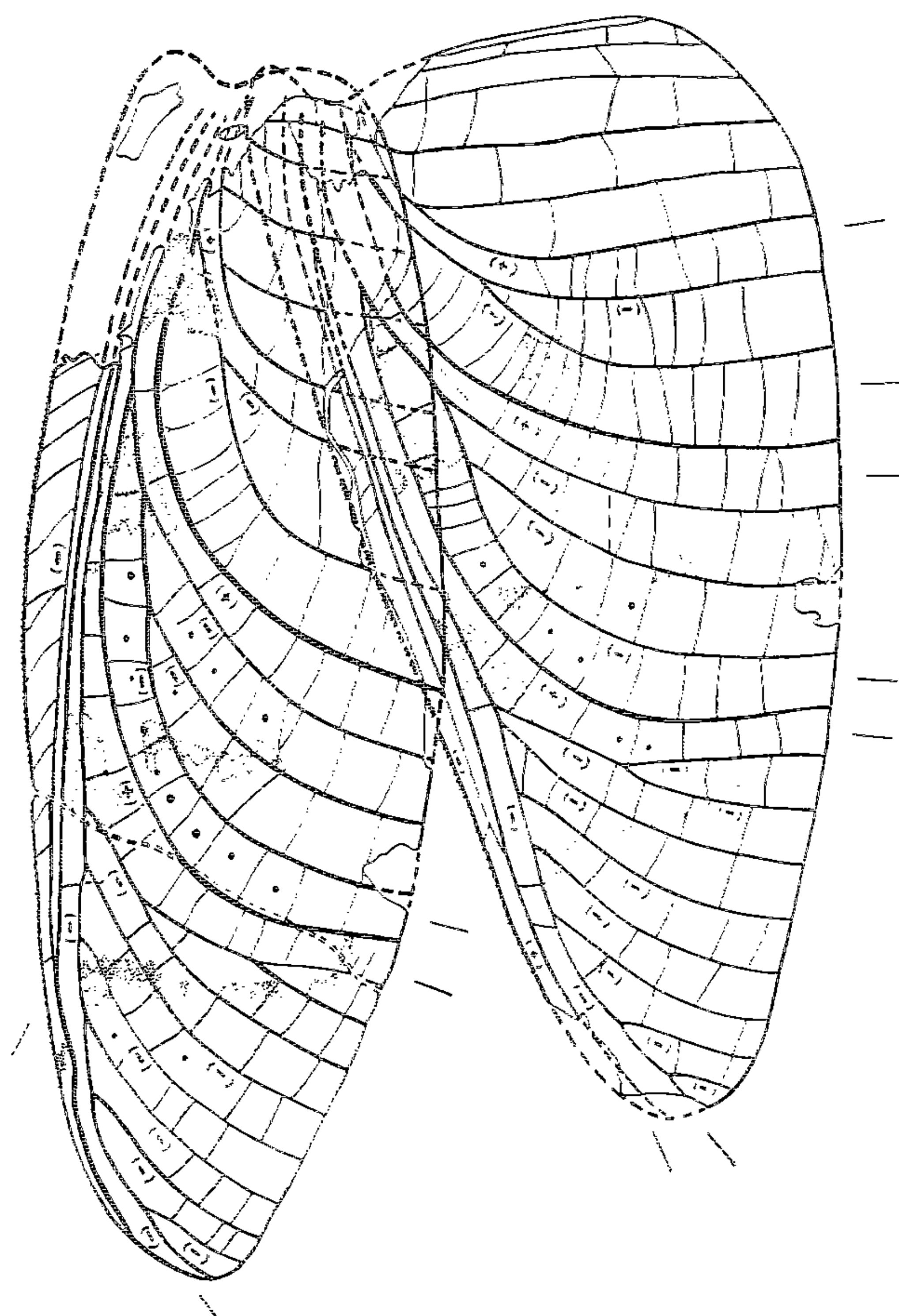


Fig. 2.

de *Breyeriopsis delruei* Laurentiaux, 1949, une aile mésothoracique isolée du Westphalien B du Nord de la France ([6]). Le rapprochement de *Breyeriopsis delruei* Laur. et du diplotype *Breyeria borinensis* De Borre (aile postérieure) rendit possible un premier schéma ptéronologique des Breyeriidæ, fort significatif bien que d'une hétérogénéité fondamentale, les pièces juxtaposées différant par l'espèce, le gisement et l'âge.

La récolte récente dans le Westphalien moyen du Nord de la France d'une aile métathoracique, selon toutes probabilités de l'espèce *delruei* Laur., a permis plus de précision et la reconstitution d'un premier diagramme alaire holospécifique de Breyeriidæ ([7]).

Pour éliminer toute hypothèse et valider les conclusions avancées, il fallait attendre de connaître un reste de Breyériide ayant conservé à la fois des ailes antérieures et postérieures. C'est dire tout l'intérêt qui s'attache à la découverte qui vient d'être faite, dans le Westphalien (B_2) du Limbourg Hollandais (mine Mauritz, veine G), d'un tel fossile (*fig.* 1) lequel fournit ainsi directement le diagramme ptéronologique d'une espèce de Breyeriidæ.

L'espèce figurée est nouvelle — *Breyeria vrankeni* nov. sp. — mais peu originale. Elle vient se ranger dans le sous-genre *Breyeria* Laur. et Laur.-Vieira, 1951 au voisinage de *Breyeria* (*Breyeria*) *delruei* Laur. et, dans une moindre mesure, de *Breyeria* (*Breyeria*) *borinensis* De Borre. Ses caractéristiques nervuraires fondamentales tiennent dans la richesse de son secteur au radius (neuf terminaisons marginales), la trifidie de la médiane postérieure et la forte courbure des veines discoïdales aboutissant normalement au bord interne de l'aile (*fig.* 2). Ces aspects traduisent le relatif degré d'évolution de l'espèce dans le cadre du sous-genre. Il en est de même de la morphologie trapue et triangulaire de l'aile postérieure (indice d'allongement : 2). *Breyeria vrankeni* s'écarte davantage de *Breyeria* (*Breyeria*) *barboræ* Kukalovà, 1959 ([8]) d'un faciès nervuraire plus primitif (en particulier champs concaves plus fournis) et à aile postérieure plus allongée (indice d'allongement : 2,5), ce qui est en accord avec une plus grande antiquité (Westphalien A de Tchécoslovaquie).

Cet Insecte hollandais, d'une très rare facture de fossilisation, ne montre aucune différenciation fondamentale entre les nervations méso- et métathoracique. Les seules dissemblances (richesse de la proximale du secteur radial; élargissement de la fourche du cubitus postérieur métathoracique) n'ont que valeur d'anomalies. Comme le montrait déjà le diagramme alaire restauré de *B. delruei* ([7]), les ailes des deux paires se trouvent à un même stade d'évolution nervuraire.

L'holotype de *B. vrankeni* est fossilisé avec les ailes étalées planes et horizontales, sans repli du lobe cubito-anal (et sans indice de structure de pliement), soit selon une disposition ordinaire des ailes de Paléodictyoptères dans la position de repos. Ceci infirme définitivement l'éventualité de plis et d'une aire repliable comme Handlirsch l'avait supposé

à tort à partir de *B. borinensis*. L'aile antérieure — un peu plus longue que la postérieure (rapport 11/10) — recouvre légèrement la région costalo-basale de l'aile métathoracique. La surface portante s'en trouve homogénéisée et il est probable qu'il faille supposer un battement vertical, simultané et coïncident des deux ailes pendant le vol.

L'aile mésothoracique — assez allongée (rapport longueur/largeur : 3) — montre — précision nouvelle — un champ anal qui n'est pas sans rappeler celui des DICTYONEURIDÆ et apparemment formé d'une seule anale ramifiée. Cette condition également présente dans l'aile postérieure résulte probablement de la fusion d'un ensemble primitif d'anales indépendantes (*cf.* THESONEURIDÆ).

Comme celles de *Breyeria borinensis* et de *Stobbsia woddwardiana* [(3), (7)] les ailes de *Breyeria vrankeni* présentent des plages colorées et comme chez *B. delruei* montrent des marques ponctiformes au centre des cellules alaires (nygmata) (7).

En livrant, hors de toute hypothèse, le diagramme ptéronologique des BREYERIIDÆ, *Breyeria vrankeni* résoud un problème paléoentomologique posé dès 1875 avec la découverte de *B. borinensis* et qui n'avait reçu qu'une solution partielle avec la récolte du « genre » *Breyeriopsis* Laur. dont la synonymie avec *Breyeria* est désormais confirmée.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) D. LAURENTIAUX, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4478, *fig.* 1 et 2.

(2) D. LAURENTIAUX et F. LAURENTIAUX-VIEIRA, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 1, 1951, p. 591-593, *fig. 5*, *pl.* XVIII, *fig.* 4-5.

(3) A. HANDLIRSCH, *Mém. Mus. Roy. Belgique*, 3, 1904, p. 7, *pl.* II, *fig.* 10.

(4) F. M. CARPENTER, *Sc. pap. Illinois*, 3, 1943, p. 10-11, *fig.* 1, *pl.* I.

(5) F. M. CARPENTER, *loc. cit.*, p. 10.

(6) D. LAURENTIAUX, *Ann. Soc. géol. Nord Fr.*, 69, 1949, p. 48-54, *fig.* 1, *pl.* I.

(7) D. LAURENTIAUX et F. LAURENTIAUX-VIEIRA, *Ann. Soc. géol. Nord Fr.*, 82, 1962, p. 173-178, *fig.* 1-2.

(8) J. KUKALOVA, *Vestnik U. G. G.*, 34, 1959, p. 310-313, *fig.* 1 *b*, *pl.* I.

(Laboratoires de Géologie,
École Nationale Supérieure des Mines, Paris
et Faculté des Sciences, Reims.)

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte de gisements fossilifères dans le Trias du couloir d'Argana (Atlas occidental marocain).* Note (*) de M. **Jean-Michel Dutuit**, présentée par M. Camille Arambourg.

L'auteur de cette Note a pu effectuer en 1962 et 1963 deux missions de prospection et de fouilles paléontologiques sur les affleurements triasiques situés au Sud d'Imi N'Tanoute, entre Marrakech et Agadir (Maroc). Ce sont les premiers résultats de ces deux missions qui sont ci-après résumés.

Les faunes de Vertébrés triasiques nord-africaines sont encore peu connues. Il faut cependant citer l'étude faite par Mlle Coudron (travail inédit) il y a quelques années de quelques restes osseux de Dipneustes, d'Amphibiens et de Reptiles provenant des gisements sahariens de Gour Laoud et Edjelé, de même que le travail de F. Gorce [1]. Les gisements récemment découverts dans l'Atlas occidental revêtent donc une grande importance, tant en ce qui concerne la connaissance des groupes fossiles rencontrés qu'en ce qui concerne la paléogéographie, la paléoclimatologie et les conditions de vie au Trias continental de l'Afrique nord-équatoriale.

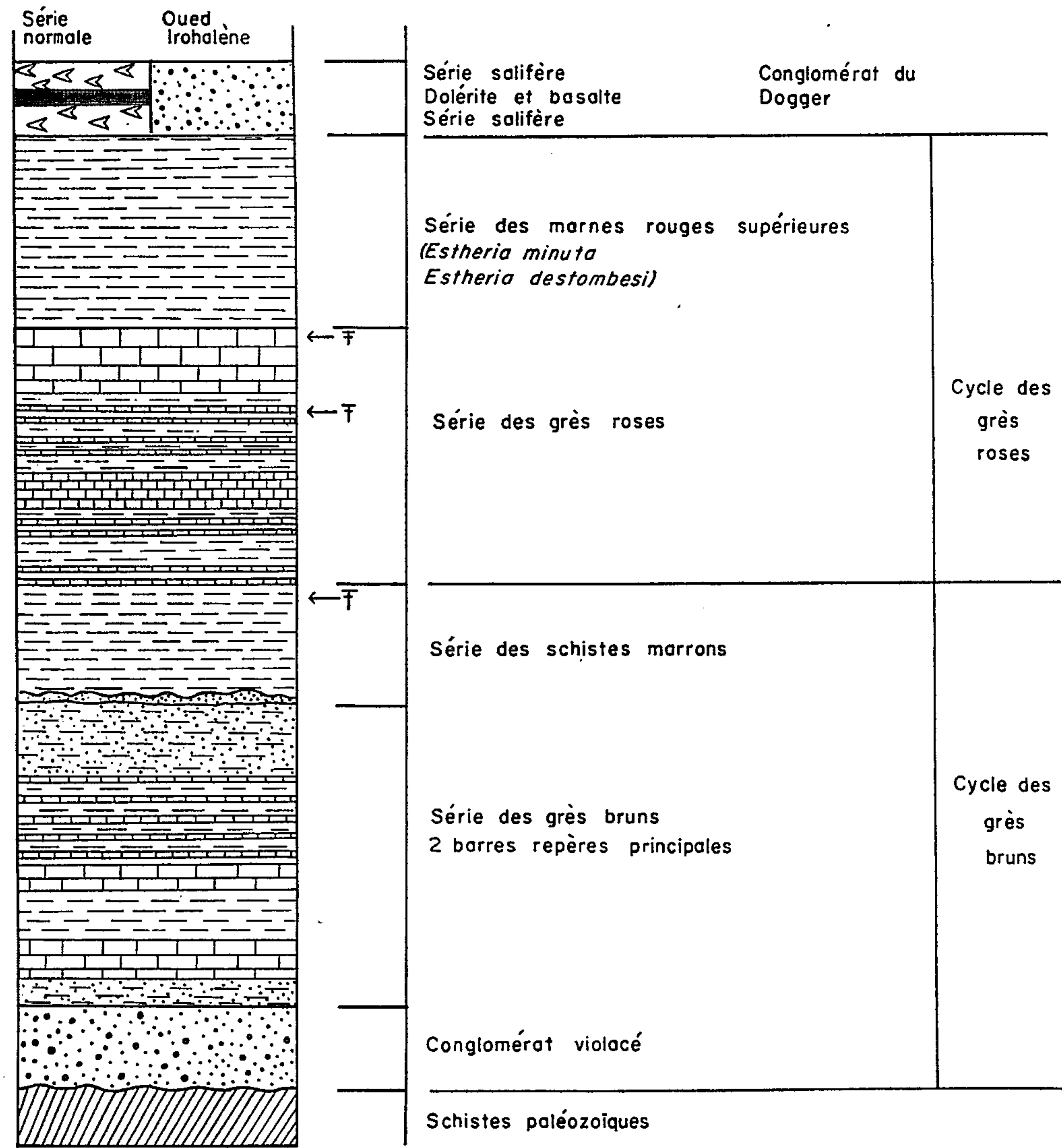
F. Duffaud découvrit en 1958 sur les pentes argilo-gréseuses avoisinant l'oued Irohalène (Sud d'Imi N'Tanoute) les premiers fragments osseux de Vertébrés trouvés dans le Trias continental marocain. Mlle Faure-Muret, MM. Arambourg, Choubert, Duffaud, lors d'une excursion effectuée la même année sur les lieux trouvèrent en éboulis d'autres fragments osseux et quelques dents que décrivit C. Arambourg en 1960 [2]. Dans la même Note, F. Duffaud publiait une coupe des couches rouges faite au niveau de l'oued Irohalène. C'est cette coupe qu'on trouvera ici sous forme de diagramme.

Les affleurements triasiques du couloir d'Argana constituent une bande longue de 75 à 100 km Nord-Sud, reposant à l'Est sur le primaire des massifs anciens de l'Atlas et recouverts à l'Ouest par les sédiments jurassico-crétacés.

La prospection a été entreprise sur la partie Nord des affleurements triasiques jusqu'à Timesgadiouine au Sud. Elle a été intensive dans toute la vallée Souk el had-Talaïnt, au Nord du col Tizi-Machou, partie des affleurements où eurent lieu la presque totalité des fouilles. Nous avons effectué des fouilles dans trois des niveaux de Duffaud : grès roses d'abord, schistes marron et grès bruns ensuite. La prospection, qui a été poussée au moins en premier sondage jusqu'à la base de la série, nous a permis de découvrir quelques fragments osseux encore indéterminés dans le conglomérat de base. Il est possible de constater dans tous les niveaux que les restes osseux ont une répartition très large mais sont très dispersés et le plus souvent fragmentaires. Certains points présentent toutefois une accumulation assez dense d'os non fragmentés.

Au stade actuel de l'étude, après deux missons de prospection et de fouilles, les groupes reconnus dans la faune de cette série sont les suivants :

— Stégocéphales stéréospondyles : Capitosauridés et Métoposauridés. On les observe dans le niveau des grès bruns et celui des grès roses.



— Phytosaures : Un des gisements du niveau des grès roses nous a fourni des restes très abondants et entiers d'une espèce de Phytosaure, dont au moins un crâne complet, proche du *Mystriosuchus plieningeri* V. Meyer d'Allemagne. Il est possible que deux autres espèces assez différentes de cette forme aient vécu aussi au Trias marocain. L'étude plus complète du matériel nous apportera des précisions à ce sujet.

— Dinosaures : Essentiellement des Tératosauridés.

— Pseudosuchiens et Cœlurosauriens, dont la présence reste à vérifier.

— Un des gisements exploités sur les grès bruns nous a livré en 1963 des os longs, des fragments de ceintures, une très grosse dent qui, par l'allure générale et la grandeur, rappellent certains Dicynodontes.

— Une dent de *Ceratodus* (Dipneuste) a été trouvée associée à des fragments osseux non encore identifiés.

— Un fragment d'épine d'Hybodontidé a été ramassé parmi des éboulis.

La faune trouvée dans les grès roses (Phytosaures spécialisés, Capitosauridés, Tératosauridés puissants) semble indiquer que ce niveau est d'âge Trias supérieur. La poursuite de l'étude de cette faune nous apportera des précisions sur ce point et aussi sur l'âge des termes de la série sous-jacents aux grès roses. La large répartition des points fossilifères, l'abondance des restes osseux et souvent leur très bonne conservation justifient d'importantes recherches ultérieures sur le terrain.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) *Mémoires de la Société géologique de France*, Mémoire n° 88 B, 1960.

(2) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, n° 2, p. 172-177, 4 figures, 1 planche.

(*Laboratoire de Paléontologie,*
Muséum National d'Histoire naturelle.)

GÉOCHIMIE. — *Étude géochimique du gisement de soufre de Biabaux.* Note (*) de MM. **Jacques Faucherre** et **Gil Michard**, présentée par M. Jean Orcel.

Le soufre dont la teneur dans l'écorce terrestre est en moyenne de 0,05 % s'y rencontre sous trois états d'oxydation différents :

— 2, dans les sulfures (minerais pour Cu, Pb, Zn), sous forme d'hydrogène sulfuré dans les gaz de pétrole (Lacq);

0, soufre natif (Texas, Sicile);

+ 6, sulfates, essentiellement $CaSO_4$ anhydrite, $CaSO_4$, $2H_2O$ gypse.

D'autre part, le soufre est caractérisé par une mobilité extrêmement élevée, sa forme de transport est la forme sulfate. Les sulfates se déposent surtout parmi les évaporites.

Enfin, la composition isotopique du soufre est variable.

Le gisement qui nous occupe ici a fait l'objet d'une étude géologique de J. P. Destombes ([1]).

Après une étude de la répartition de l'élément soufre dans l'anticlinal Dauphin-Manosque nous envisagerons un dosage de deux éléments en traces (sélénium et bore) et l'étude du rapport $^{32}S/^{34}S$.

1. Répartition du soufre. — Deux lots d'échantillons furent collectés dans les différents niveaux du Stampien, l'un sur le versant de Biabaux (série minerai), l'autre sur le versant de Manosque (série témoin) où l'on retrouve la même série stratigraphique.

Le soufre est dosé par la méthode du rhodizonate ([2]).

Résultats.

		Soufre en parties pour 1 000. Série minerai.	Série témoin.
Calcaire de Vachères		0,10	0,10
Niveau du bois d'Asson.	Marne	0,56	0,48
	Grès	0,64	0,96
	Calcaire marneux (gisement)	24,00	1,10
Niveau des calcaires en plaquettes.	Calcaire en plaquettes minces	0,48	1,28
	Marne	0,28	0,96
	Grès	0,82	1,36
	Marne blanche	0,64	0,56
	Marne surmontant le banc calcaire.	0,56	0,40
	Rugueux	0,56	1,28
	Calcaire petits cubes 2	1,29	1,20
	» » » 1	0,64	1,48
Grès et marnes de la Mort d'Imbert		0,10	0,50

Nous voyons que le soufre est étroitement localisé au niveau du gisement.

2. Dosage des éléments en traces. — A. *Le sélénium.* — On a remarqué que le rapport soufre/sélénium augmentait considérablement lors des processus d'altération et de transport [Rankama et Sahama ([2])] :

Roches ignées	3 000 à 6 000
Calcaires	8 000 à 80 000
Évaporites	500 000

Pour obtenir une sensibilité suffisante, il a fallu faire appel à une réaction d'analyse qualitative qu'on a rendu semi-quantitative par dilution à la limite de sensibilité et comparaison de couleur.

Le sélénium IV donne, en effet, avec le pyrrole en présence de Fe^{+++} et d'acide phosphorique une coloration bleue (limite de sensibilité de la réaction : 1.10^{-6}).

L'attaque se fait par l'acide nitrique fumant : le sélénium passe en solution sous forme de sélénite ou de séléniate.

On réduit alors le séléniate en sélénite (éventuellement) par l'hydrazine en présence des constituants du complexe afin de stabiliser l'état d'oxydation IV et de ne pas risquer d'atteindre l'état élémentaire.

Dans un échantillon très riche en soufre (environ 20 %), la réaction fut encore négative, donc $Se < 1.10^{-6}$ et $S/Se > 200\,000$.

Ce rapport impose au soufre une origine sédimentaire et écarte l'hypothèse hydrothermale.

B. *Le bore.* — Le soufre provenant certainement de la réduction des sulfates, nous avons cherché à mettre en évidence la présence de bore, élément qui accompagne les sulfates dans les évaporites sous forme de borates.

Nous avons employé pour cette étude la spectrographie d'arc en comparant l'intensité des raies émises, d'une part par un échantillon de tout venant de la mine de Biabaux, d'autre part par deux échantillons l'un de calcaire, l'autre de marne pris dans les niveaux voisins.

Le doublet 2 497-2 498 apparaissait dans les trois échantillons (soit environ 25 à 50.10^{-6}), mais était plus faible pour le minerai que pour les deux témoins.

On doit en conclure qu'il n'y a pas eu dépôt de sulfate et que leur réduction à l'état de soufre élémentaire a eu lieu en solution par une réaction sélective.

3. Étude isotopique. — Les variations de la proportion des isotopes $^{32}S/^{34}S$ a été montrée depuis longtemps, mais il n'a pas pu être mis en évidence de relation simple entre ce rapport et l'origine du soufre.

Par contre, dans les cas où l'origine bactérienne de soufre est prouvée, Mac Namara et Thode ([3]), Jones et coll. ([4]) ont montré que ce soufre s'enrichissait moins fortement en isotope 32 par rapport aux sulfates environnants, que ne le prévoyait le rapport théorique ($R = 5{,}5$ %) et que ce rapport restait inférieur à 2,5 %.

L'analyse isotopique a été effectuée au laboratoire des isotopes stables au Centre de Saclay, sur un spectrographe MS_2.

Le dosage a été fait par spectrométrie de masse de la manière habituelle, le soufre étant sous forme de SO_2.

L'étude a porté sur trois échantillons :

1° Soufre extrait par flottation des lits de stratification (Biabaux);

2° Soufre cristallisé dans les diaclases (Biabaux);

3° Gypses de la Mort d'Imbert.

	$^{32}S/^{34}S$.
1	22,21 ± 0,06
2	22,24 ± 0,06
3	21,75 ± 0,06

La différence entre les deux types de soufre de Biabaux n'est pas significative. Par contre, on constate un enrichissement en ^{32}S par rapport au gypse égal à 2,1 %.

4. CONCLUSION. — Ces quelques résultats nous ont permis de confirmer le caractère purement sédimentaire du dépôt de soufre dans ce gisement (rapport S/Se), la précipitation bactérienne (localisation étroite et probablement rapport isotopique) à partir de sulfates en solution (absence de concentration de bore).

Nos conclusions confirment les études purement géologiques de J. P. Destombes (1).

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) J.-P. DESTOMBES, *Bull. Serv. carte géol. Fr.*, 58, n° 266, 1962.
(2) K. RANKAMA et TH. SAHAMA, *Geochemistry Chicago*, 1949.
(3) J. MAC NAMARA et H. G. THODE, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 307.
(4) G. JONES, J. L. KULP, R. L. STARKEY et H. W. FEELY, *Sciences*, 123, 1956, p. 11-24.
(5) H. N. WALTER, *Anal. Chem.*, 22, 1950, p. 1332.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Reims* et *Groupe d'études géochimiques Louis Barrabé.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Influence des facteurs dynamiques sur la répartition des Foraminifères dans le lagon de l'île Mayotte (Comores).* Note (*) de M. **Léopold Berthois**, Mme **Yolande Le Calvez** et M. **André Guilcher**, présentée par M. André Gougenheim.

La répartition des Foraminifères dans le lagon de Mayotte est essentiellement conditionnée par la dynamique des eaux du lagon. Leur abondance ou leur rareté en une station donnée dépend de la vitesse du courant au lieu considéré.

Dans le lagon situé entre l'île Mayotte et sa barrière corallienne, il n'existe pas de régions fauniques différenciées du point de vue des Foraminifères. Il faut toutefois mettre à part les lieux à caractéristiques littorales : les grands Foraminifères : *Cycloclypeus*, *Marginopora*, *Sorites*, *Amphisorus*, en sont absents, et les sables de plage et dépôts contenant de nombreux débris basaltiques sont toujours très dépourvus de microfaune. En ces types sédimentaires, la rareté des Foraminifères s'explique aisément par l'abondance des apports détritiques. Mais aucune association ne caractérise les zones avec ou sans pinacles de corail, le voisinage des passes, ni la bordure externe du récif, où l'on ne peut définir, par les Foraminifères, aucun biotope.

Il n'en reste pas moins que l'abondance des Foraminifères est très variable selon les stations du lagon. Nous allons passer en revue les causes possibles de ces contrastes pour en chercher la cause effective.

a. La profondeur. — Elle n'excède pas 75 m, et la plupart des échantillons ont été prélevés entre 30 et 50 m. Ils correspondent donc tous à une zone peu profonde.

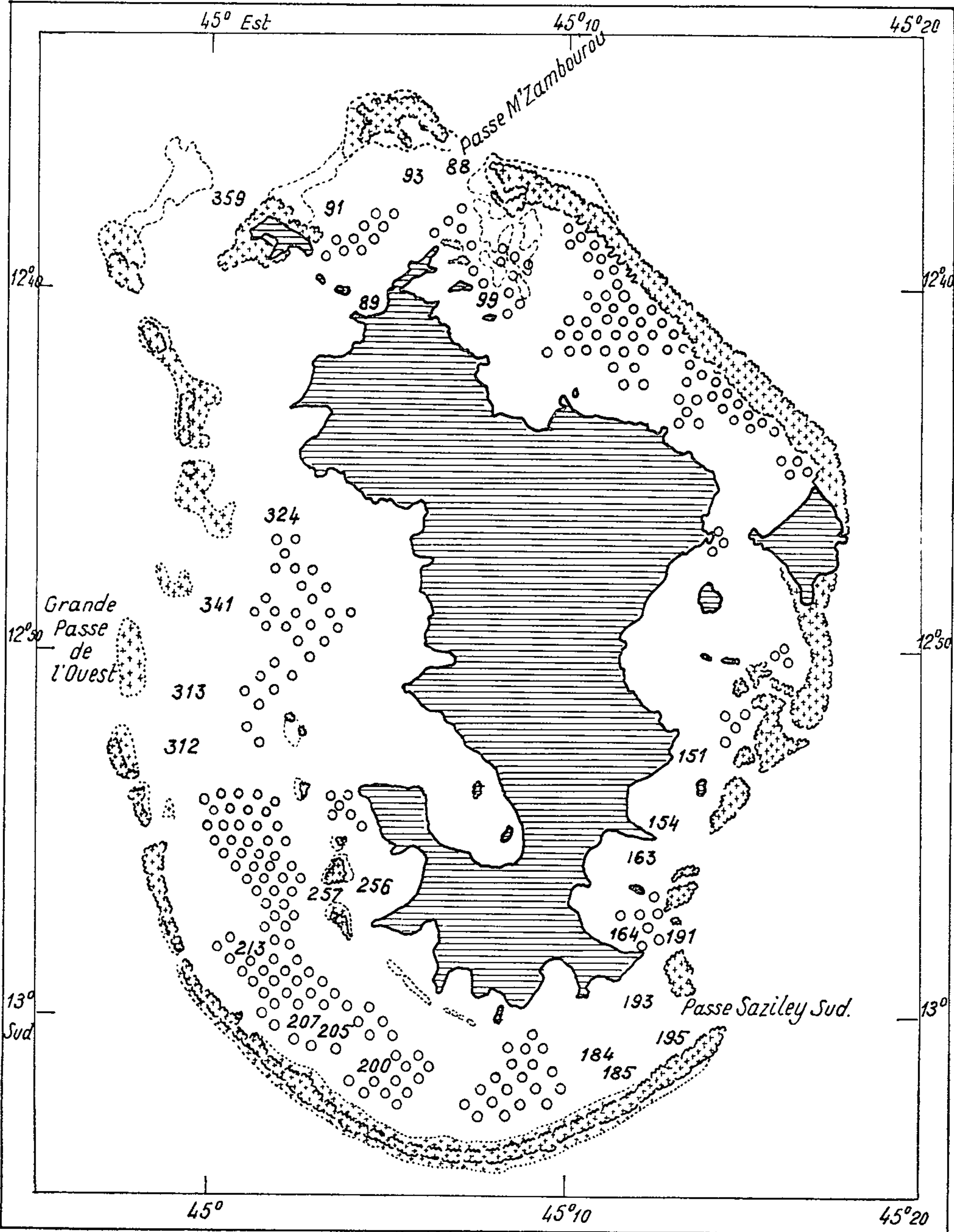
b. La température. — Les variations thermiques annuelles des eaux du lagon de Mayotte sont certainement faibles. Les températures que nous avons mesurées en août-septembre 1959 s'échelonnaient entre 25°,33 en surface et 23°,74 en profondeur.

c. La nourriture. — Elle est partout abondante. Les conditions écologiques de ces régions favorisent le développement d'une faune riche et variée, composée en grande partie de Madréporaires, de Millepores, d'Alcyonaires et d'une flore formée surtout d'Algues calcaires, en particulier de Lithothamniées et d'Halimeda. Les Foraminifères trouvent en ce milieu les Diatomées, les larves et les débris de toute sorte qui constituent leur nourriture.

d. La turbidité. — Elle est toujours très faible, le plus souvent inférieure à 0,002 g/l de matière en suspension; elle atteint exceptionnellement 0,004 g/l. Les recherches faites antérieurement dans la baie de Sangarea (République de Guinée) ont montré que la turbidité doit être beaucoup plus élevée pour entraver le développement des Foraminifères [1].

e. La salinité. — Elle est le plus souvent comprise entre 35,0 et 35,02 ‰. Elle atteint exceptionnellement les valeurs extrêmes de 34,80 et de 35,32 ‰. Ces variations sont beaucoup trop faibles pour avoir une influence sur la répartition des Foraminifères.

f. Chimie des eaux et pH. — Les valeurs du pH des eaux du lagon sont, en général, comprises entre 8,2 et 8,4. Nous avons exceptionnellement



Ile Mayotte, lagon et barrière. Cercles : zones à pinacles de corail.
Sur les 94 stations étudiées,
seules les stations citées ici sont représentées par leur numéro d'ordre.

observé les valeurs extrêmes de 8,05 et 8,6. Les rapports de Ca, Mg et K à la chlorinité présentent peu de fluctuations; les faibles contrastes observés ne peuvent expliquer la disparité de distribution des Foraminifères dans deux stations voisines.

g. Nature du fond. — Son influence n'est pas absolument déterminante, car il existe des échantillons riches et d'autres pauvres sur des sédiments possédant les mêmes caractères essentiels.

h. Les courants marins. — Ici existent, au contraire, de grands contrastes. Des courants assez rapides ont été mesurés dans les passes de la barrière externe (maximum : 0,92 m/s dans la passe de M'Zambourou). Or on observe des stations très pauvres en Foraminifères à proximité de ces passes. Exemples : stations 359, 93 et 88 près de la passe de M'Zambourou et au Nord-Ouest de l'île M'Zambourou; stations 324, 341, 313 et 312 face à la Grande Passe de l'Ouest; stations 184, 185, 191, 193 et 195 face à la passe Saziley du Sud (*fig.* 1). Il est compréhensible que les courants agissent en entraînant les jeunes Foraminifères qui ne peuvent ni se fixer, ni conserver la stabilité nécessaire à leur vie et, plus accessoirement, en conditionnant la nature du fond par sélection granulométrique.

Au contraire, les zones à pinacles de corail renferment de très nombreux obstacles à l'abri desquels se créent des aires absolument calmes : non seulement les Foraminifères adultes y sont protégés et ne risquent pas d'être entraînés, mais les gamètes peuvent copuler en toute tranquillité et les jeunes commencent leur vie sans risquer la destruction d'un test encore mince et fragile. Exemples : les stations 200, 205, 207 et 257, bien abritées, sont très riches, tandis que la station 256, plus ouverte, est plus pauvre en Foraminifères.

Lorsqu'il s'agit de coquilles mortes, le transport n'est plus contrarié par les pseudopodes ou par la substance protoplasmique adhérant au substratum; les tests sont déplacés avec une plus grande facilité et ils s'accumulent alors dans les zones calmes. C'est l'origine des sables à *Operculina*, *Operculinella* ou *Amphisorus*, stations 89, 154, 164, 163, 151, 99 et 91. Ce sont les homologues actuels, non consolidés, des faluns éocènes à *Nummulites*.

Ainsi, parmi les divers facteurs possibles de répartition que nous avons passés en revue, ce sont les courants qui jouent le rôle essentiel.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) L. Berthois et Y. Le Calvez, *Cahiers Océanogr.*, 13, n° 10, 1961, p. 694-714.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur l'origine et la genèse des cyclones tropicaux de la mer des Antilles.* Note (*) de M. **Adelin Villevieille**, transmise par M. Jean Coulomb.

L'utilisation conjointe des observations météorologiques de type classique (effectuées depuis le sol et par radiosondage) et des observations (photographiques et radiométriques) transmises par les satellites météorologiques Tiros, permet désormais d'aborder plus efficacement certains problèmes de météorologie synoptique.

C'est ainsi que l'étude des trajectoires d'une dizaine de cyclones tropicaux (*Donna*, *Anna*, *Betsy*, *Debbie*, *Esther*, *Becky*, *Celia*, *Daisy*, *Arlene*, *Beulah*) qui se sont manifestés sur la mer des Antilles et le littoral sud des États-Unis au cours des étés 1960, 1961, 1962 et 1963, nous a conduit aux résultats suivants :

1° Dans tous les cas étudiés, l'origine de ces cyclones a pu être trouvée sur le continent africain.

Ce résultat présente un caractère de nouveauté. En effet, il était généralement admis jusqu'ici que les cyclones de cette partie du monde prenaient naissance sur mer, et jusque dans l'Atlantique central, à l'Ouest des îles du Cap Vert. Cependant, le météorologiste français Hubert, avait, dès 1938, décelé, sur l'Afrique occidentale, l'origine d'un cyclone ayant ultérieurement atteint les côtes américaines [1].

2° De façon plus précise et à l'exception de deux cas (cette exception concerne les cyclones *Anna* et *Betsy*, dont la trajectoire antérieure n'a pu être identifiée de façon sûre), l'origine géographique des cyclones étudiés se situe dans la région du Tchad, qui paraît ainsi constituer une aire d'éclosion préférentielle pour ce type de phénomènes.

3° La genèse des cyclones sur cette région semble liée à une advection d'air froid en altitude, air d'origine polaire provenant d'Afrique du Nord à travers le Sahara.

Cet air froid interfère avec l'air de mousson (à l'époque où celui-ci atteint son extension maximale vers les hautes latitudes) pour créer une circulation cyclonique autonome, dont le déplacement sur le continent africain est ensuite sensiblement zonal, à la vitesse des vents de la moyenne troposphère. On n'a pu mettre en évidence une corrélation systématique entre la composante méridienne du déplacement et les poussées sporadiques de l'air de mousson.

L'activité de ce système dépressionnaire, conditionnée par son alimentation en humidité, peut être qualifiée de moyenne ou de faible, suivant les critères adoptés, tant qu'il se trouve au-dessus du continent. A partir du moment où il débouche sur la mer (à hauteur des côtes du Sénégal) cette activité se renforce rapidement pour atteindre, au large des îles

du Cap Vert, le niveau élevé qui caractérise le cyclone, au sens traditionnel où les météorologistes entendent ce terme.

Ces premiers résultats, dont une confirmation a été fournie récemment par le cyclone *Flora*, aux effets particulièrement dévastateurs sur les Caraïbes (septembre 1963) suggèrent un certain nombre d'hypothèses sur le mécanisme thermodynamique des cyclones tropicaux et leur comportement synoptique.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 456.

(*Météorologie Nationale, Paris.*)

PALYNOLOGIE. — *Quelques pollens pleistocènes nouveaux pour le Hoggar.* Note (*) de Mme **Madeleine Van Campo**, présentée par M. Roger Heim.

Les recherches sur les pollens des régions sahariennes et en particulier sur les massifs sahariens, sont peu nombreuses, il est nécessaire, dans ces conditions, pour faire avancer plus vite les recherches, de signaler les nouveaux pollens qui ont pu être déterminés dans les sédiments, surtout lorsque les espèces signalées ouvrent de nouvelles voies pour les recherches, c'est le cas des pollens d'*Antidesma* et d'*Entada*, c'est également le cas, et pour d'autres raisons, des pollens de *Picea, Taxus, Pterocarya, Zelkowa, Ostrya.*

Des sédiments d'âge Pleistocène ont été prélevés par M. P. Rognon dans le Hoggar. L'analyse pollinique a permi de découvrir dans deux de ces sédiments une flore particulièrement intéressante.

Premier échantillon. — C'est une argile lacustre provenant d'Ilamane, à une altitude de 2 300 m environ, au pied du pic Ilamane (altitude : 2 760 m), pratiquement sous le tropique. Le dépôt est d'âge Villafranchien.

Le sédiment n'est pas très riche mais il a été possible de compter 355 pollens.

Quatre pollens représentent une flore tropicale actuellement disparue : trois pollens d'une Euphorbiacée du genre *Antidesma* et un pollen d'une Sapotacée (qui n'est pas l'Arganier).

Onze pollens appartiennent à des arbres poussant actuellement dans les montagnes de la région orientale du bassin méditerranéen (certains de ces arbres poussent également dans le bassin occidental de la Méditerranée) : *Picea* cf. *orientalis*, *Taxus*, *Pterocarya* cf. *fraxinifolia*, *Zelkowa*, *Alnus*, *Ostrya*, *Ulmus*, tous ces pollens sont nouveaux pour le Hoggar et certains d'entre eux ne se retrouvent pas dans les sédiments plus récents.

Pterocarya, *Ulmus* et *Quercus* avaient déjà été déterminés sur des empreintes foliaires dans les argiles villafranchiennes du lac Ichkeul ([1]).

Ces pollens font ressortir une parenté étroite entre le peuplement actuel des massifs montagneux des Balkans et du bassin oriental de la Méditerranée et les éléments, probablement relictuels d'une flore tertiaire, des massifs montagneux sahariens.

N'oublions pas que la faille de la mer Rouge est un événement relativement récent et que les échanges ont été nombreux entre l'Asie et l'Afrique ([2]).

Les pollens déjà cités : *Antidesma*, *Picea*, etc. révèlent un mélange extraordinaire des flores ou, plus exactement, la juxtaposition de quelques espèces appartenant, dans l'actuel, à des formations végétales extrêmement différentes. Les sédiments étudiés n'ont pu être remaniés, ils appartiennent à des dépôts lacustres à diatomées, stratifiés horizontalement, ils n'ont été pollués ni au prélèvement ni au laboratoire. Cependant

il est probable que les pollens ne proviennent pas tous des environs immédiats du lieu de dépôt mais ont pu venir de beaucoup plus bas, transportés par les courants ascendants.

39 pollens représentent une flore typiquement méditerranéenne : *Pinus*, *Cupressus*, *Quercus*, nombreuses Oléacées, Cistacées, etc.

56 pollens de Graminées comprennent de nombreuses espèces.

59 pollens divers dont quelques-uns seulement ont pu être déterminés, la proportion des indéterminés reste grande dans ces sédiments.

161 pollens de Chénopodiacées et de Composées constituent le lot des éléments désertiques.

25 pollens enfin de Cypéracées et de Potamo ont été comptés.

Deuxième échantillon. — C'est un limon noir, relativement riche en matière organique prélevé au niveau des greniers des Kel Tarhenanet, à une altitude de 2 000 m environ, ce gisement est à un peu plus de 10 km du gisement précédemment cité d'Ilamane. Ce dépôt est daté du dernier pluvial pleistocène.

Il a été possible de compter 692 spores et pollens.

Aussi étrange que cela puisse paraître au premier abord et dans l'état actuel de nos connaissances, un pollen très bien conservé, appartenant au genre *Entada* a été trouvé, cette Mimosacée est actuellement tropicale.

Sept pollens appartenant à l'élément montagnard ont été trouvés : *Tilia* cf. *rubra* signalé pour la première fois ainsi que *Zelkowa. Ostrya Ulmus*, *Juglans* (pas *J. regia*), *Alnus*, deux espèces ! *Corylus.* Cette flore, plus pauvre en espèces que la flore villafranchienne, a pu cependant se maintenir jusqu'à la fin du Pleistocène.

Douze pollens au moins représentent l'élément méditerranéen : *Pinus*, *Vitis*, signalé pour la première fois au Hoggar, Oléacées.

48 Graminées.

20 pollens divers, un plus grand nombre de type pollinique a pu être déterminé ici qu'à Ilamane.

59 pollens représentent l'élément désertique (Chénopodiacées, Composées, *Ephedra*).

546 spores de Fougères représentent le milieu humide où s'est formé le dépôt. Ces spores appartiennent au moins à cinq espèces de Fougères.

De ces résultats globaux on peut conclure en première approximation que les plantes dénotant un faciès aride ont presque toujours constitué un élément important du paysage, mais que les périodes humides ou humides et plus froides ont permis le maintien ou l'installation, de plusieurs types de flores ne vivant sans doute pas aux mêmes altitudes mais dont certaines auraient pu être relictuelles tandis que d'autres étaient pionnières, et ceci pendant tous les pluviaux pleistocènes, les flores relictuelles au Hoggar étant représentées par des balkano-caucasiennes.

Les tropicales peuvent être considérées comme relictuelles au même titre que les relictuelles tropicales actuelles en Afrique du Nord; mais aussi

pionnières dans la mesure où l'augmentation de l'humidité favorisait la montée vers le Nord de flores de type soudannais par exemple.

En ce qui concerne les méditerranéennes on peut rappeler une phrase de MM. A. Pons et P. Quézel ([3]), concernant d'ailleurs des sédiments plus récents : « L'existence sur les sommets du Hoggar, il y a moins de cinq millénaires, d'une flore de caractère méditerranéen si accusé, où figurent encore des éléments arborescents actuellement absents des rivages méridionaux du bassin, confirme l'ampleur et la rapidité des modifications climatiques qui ont entraîné la désertification du massif ». Cette aridification a été très bien étudiée par K. W. Butzer ([4]) qui écrit, en parlant du Moyen-Orient : le Post-pluvial « was characterized by a complete cessation of any pluviation, and during its last half by a climate more arid than to-day and a very effective wind-denudation on a scale unknown at present ». Ceci est certainement valable pour le Sahara.

Comme les glaciers et le froid en Europe ont appauvri considérablement les flores, l'aridification a éliminé du Sahara les éléments tropicaux et les éléments tempérés, mais il ne semble pas qu'on doive négliger, pour expliquer la disparition totale de certaines espèces, de certains arbres en particulier, l'influence de l'Homme, le bois avec la pierre constituant le seul matériau dur et le bois servant de plus à faire le feu.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

([1]) C. Arambourg, J. Arènes et G. Depape, *Archives du Muséum National d'Histoire naturelle*, 7e série, 100, 1953.

([2]) Th. Monod, *Rapport présenté à la réunion de spécialistes sur la phytogéographie* (Yangambi 1956), C. S. A., n° 24, 1957.

([3]) A. Pons et P. Quézel, *Comptes rendus*, 244, 1958, p. 2290.

([4]) K. W. Butzer, *Bonner Geographische Abhandlungen*, H. 24, 1958, p. 157.

(*Laboratoire de Palynologie de l'École Pratique des Hautes Études au Muséum National d'Histoire naturelle.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations morphologiques sur la formation de l'inflorescence chez le* Lilium candidum *L.* (*Liliacées*). Note (*) de

Mme **Simonne Rivière**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude de la phyllotaxie de la tige végétative et florifère du *Lilium candidum* montre que toutes les feuilles, bractées foliacées et bractées florales s'inscrivent sur les mêmes hélices.

Les méristèmes floraux se forment au début du mois d'avril. L'initiation et la formation de la bractéole et celles des pièces périanthaires sont décrites, ainsi que l'aspect originel, avant les modifications apportées par les accroissements méristématiques marginaux et l'apparition de la nervation.

Nous avons précédemment montré ([1]) que l'apex du *Lilium candidum* parcourt quatre phases durant son développement : une phase végétative au cours de laquelle des feuilles sont produites par le fonctionnement plastochronique d'un anneau initial; une phase transitoire, avec généralisation de l'activité mitotique; une phase pré-inflorescentielle, durant

Explication des Figures.

Planche I (*fig.* 2 et 3) et *Planche II* (*fig.* 1, 2 et 3).

Sections transversales : 5 μ d'épaisseur; Navachine, réaction nucléaire de Feulgen, coloration membranaire par le rouge de ruthénium.

Planche I.

Fig. 1. — Tige florifère du *Lilium candidum*. Bractées en rosette, axillant des ébauches florales. Fin du mois d'avril (réduit 2,5 fois).

Fig. 2. — Coupe transversale, à 0,3 mm du sommet, d'un apex récolté à la fin du mois de février. Cinq hélices foliaires : H_1, H_2, H_3, H_4, H_5; enroulement dextre (G × 45).

Fig. 3. — Section transversale d'une bractée foliacée; extrémités fortement chromatiques. Dans la partie centrale différenciée, noter le cordon provasculaire : *cpv* (G × 125).

Fig. 4. — Schéma d'une inflorescence récoltée à la fin du mois d'avril (projection sur un plan). Trois hélices foliaires senestres : H_1, H_2, H_3; huit méristèmes floraux; br_1 à br_8 : bractées florales; bractéoles β_1 à β_8 (G × 2,5).

Fig. 5. — Inflorescence comparable à celle de la figure 4, récoltée à la fin du mois de mai. Orientation et numérotation comme dans la figure 4. On a arraché les bractées florales br_3 et br_7 pour montrer les fleurs qu'elles axillent. L'hélice de la bractée foliacée bfo_9 se poursuit au niveau de la bractée florale br_6; de même, l'hélice de la bractée foliacée bfo_{10} se poursuit au niveau de la bractée florale br_7; fl_3, fl_5, fl_6, fl_7; fleurs de rang 3, 5, 6, 7 (G × 1).

Planche II.

Fig. 1. — Fleur située à l'extrémité d'une inflorescence récoltée à la fin du mois d'avril. A l'aisselle de la bractée différenciée br_1, le méristème floral, *mfl*, fortement chromatique, a donné naissance à une bractéole β (G × 140).

Fig. 2. — Inflorescence récoltée au début du mois de mai. Fleur plus évoluée : pièce périanthaire interne, *pi*. Costulation marquée et différenciation du cordon provasculaire *cpv*. Les deux ailes *ag* et *ad* sont situées entre la face interne des pièces externes : *pe* et le reste du méristème floral (G × 125).

Fig. 3. — Même date de récolte que la figure 2. Fleur située à l'aisselle d'une des trois bractées internes : br_3, br_4, br_5 (voir *pl.* III, *fig.* 5, 6 et 7); *br*, bractée florale, β, bractéole (noter son faible diamètre et sa position latérale); pe_1, pe_2, pe_3 : pièces périanthaires externes; pi_1, pi_2, pi_3 : pièces périanthaires internes issues du méristème, *mfl*. Les portions d'autres fleurs, plus différenciées, sont visibles au bas de la photographie (G × 200).

1)

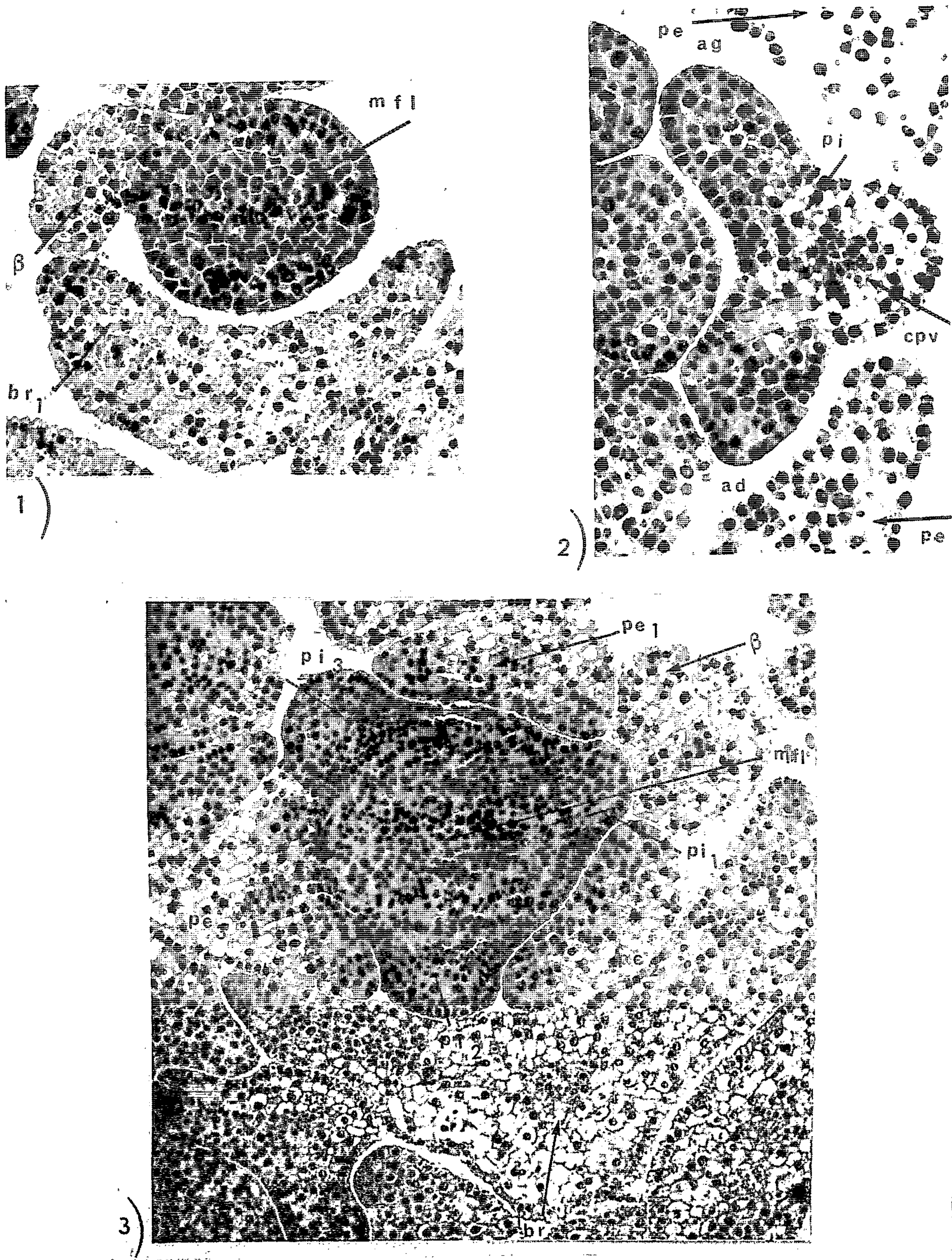
H 2
H 3
H 4
H 1
H 5
2)

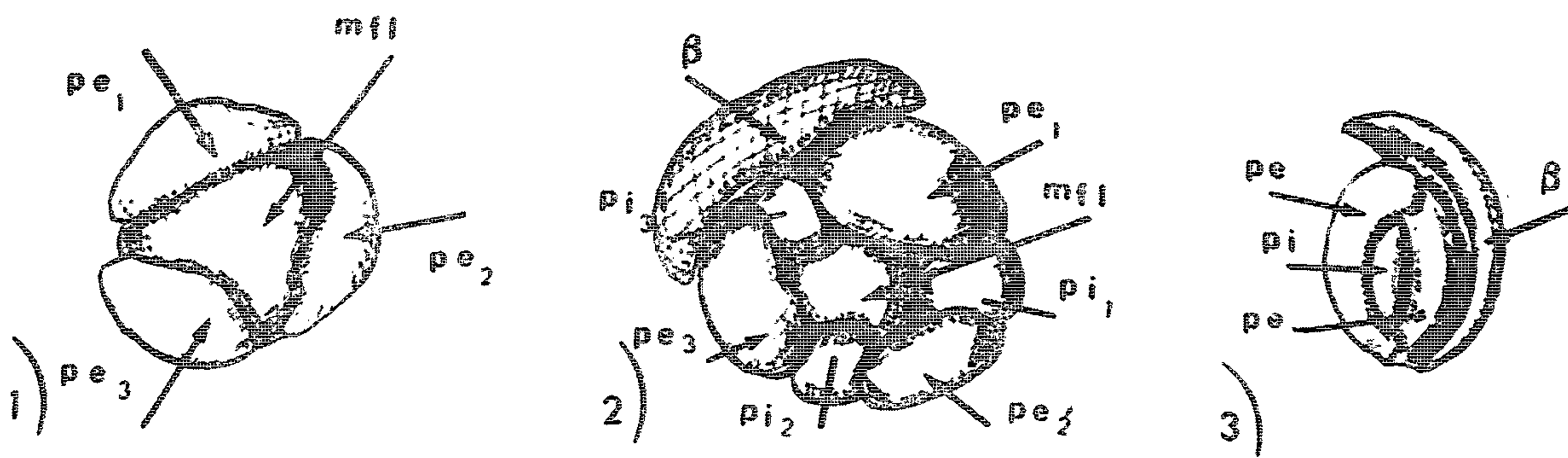
c p v
3)

H 3
br 8
br 5
br 6
β 6
8
5
6
H 2
β 5
β 8
br 1
1
β 2
2
β 3
β 4
br 4
4
β 1
axe
br 2
3
br 3
β 7
7
br 7
H 1
4)

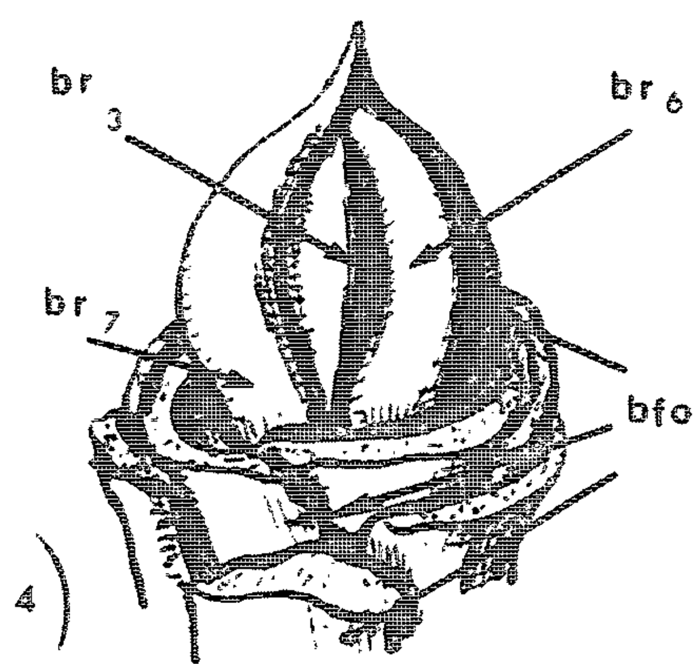
fl 5
br 6
fl 6
fl 3
br 3
fl 7
br 7
b fo 9
b fo 10
5)

Planche II.

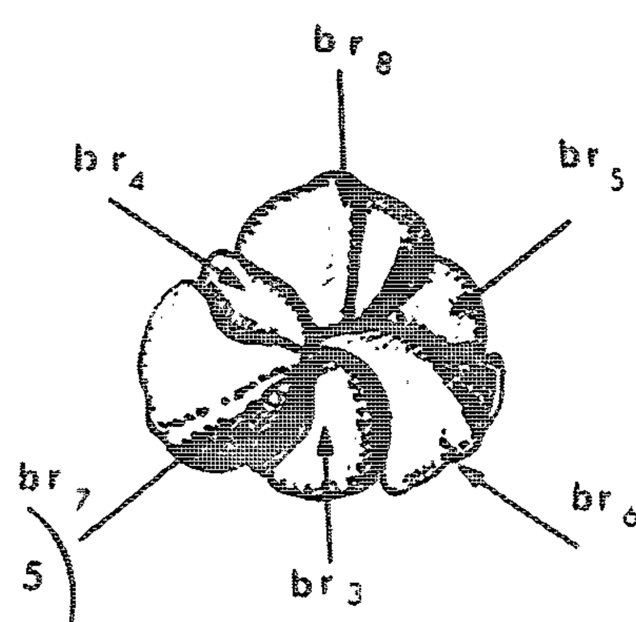




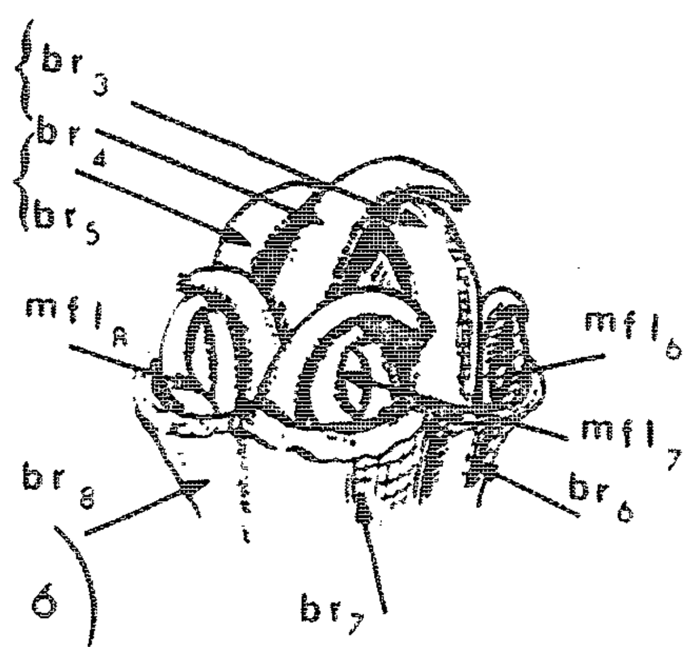
mfl
pe_1
pe_2
pe_3
1
β
pe_1
mfl
pi_3
pi_1
pe_3
pi_2
pe_4
2
pe
pi
pe
β
3



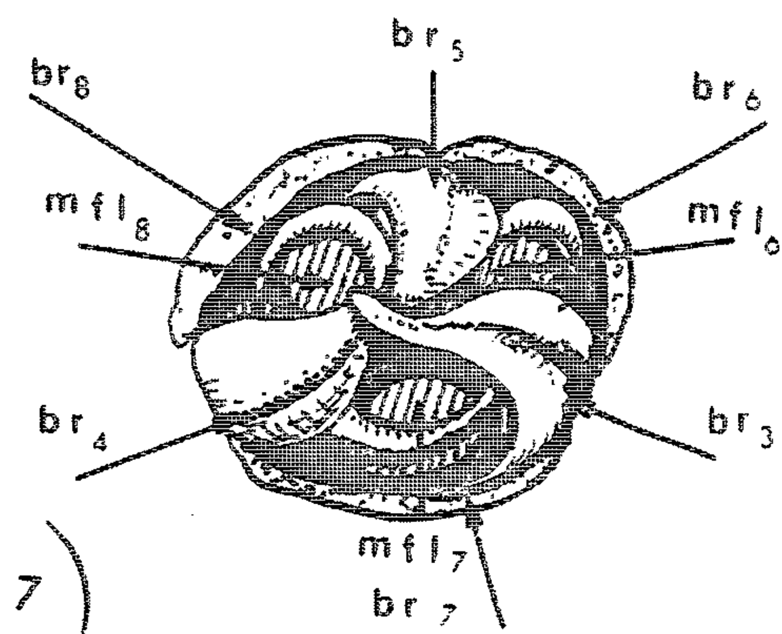
br_3
br_6
br_7
bfo
4



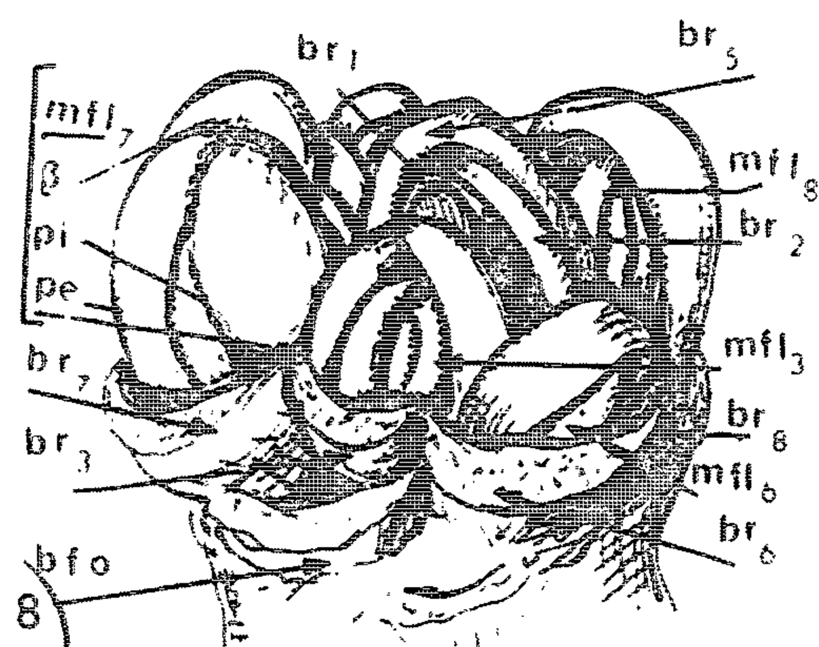
br_8
br_4
br_5
br_7
br_6
br_3
5



br_3
br_4
br_5
mfl_8
mfl_6
mfl_7
br_8
br_6
br_7
6



br_5
br_8
br_6
mfl_8
mfl_6
br_4
br_3
mfl_7
br_7
7



br_1
br_5
mfl_7
β
pi
pe
mfl_8
br_2
mfl_3
br_7
br_3
br_8
mfl_6
br_6
bfo
8

Planche III.

Dessins d'après nature, par observations à la loupe binoculaire.

Fig. 1. — Vue apicale d'un méristème floral *mfl* dépouillé de sa bractée et de sa bractéole. Naissance des pièces périanthaires externes pe_1, pe_2, pe_3. Numérotation correspondant à l'ordre d'apparition par référence à la bractée mère qui serait placée au bas de la figure (non représentée). Échantillon récolté au milieu du mois d'avril (G × 25).

Fig. 2. — Formation des pièces internes : pi_1, pi_2, pi_3, entre les pièces externes : pe_1, pe_2, pe_3, vues précédemment (*fig.* 1). β, base sectionnée de la bractéole, qui est normalement courbée en arc et recouvre la fleur. Échantillon récolté à la fin du mois d'avril (G × 25).

Fig. 3. — Fleur immature, ovoïde, recouverte par la bractéole β : *pe*, pièces externes; *pi*, pièce interne. Récolte à la fin du mois de mai (G × 2).

Fig. 4. — « Bouton » inflorescentiel (vue de profil); bractées foliacées *bfo* sectionnées. Inflorescence recouverte par les bractées florales externes br_6 et br_7 qui laissent apparaître entre elles, l'une des bractées internes, br_3 (G × 5).

Fig. 5. — Vue apicale de la figure 4; br_6, br_7, br_8 : bractées externes; br_3, br_4, br_5 : bractées internes (G × 5).

Fig. 6. — Même inflorescence que les figures 4 et 5, après ablation des bractées externes : br_6, br_7 et br_8, pour dégager les méristèmes floraux respectifs : mfl_6, mfl_7, mfl_8; bractées internes : br_3, br_4, br_5 alors visibles (G × 5).

Fig. 7. — Vue apicale de la figure 6 : mfl_6, mfl_7, mfl_8 : méristèmes floraux de rang 6, 7, 8, à l'aisselle des bractées br_6, br_7 et br_8 : mfl_3, mfl_4, mfl_5 sont dissimulés sous leur bractée : br_3, br_4, br_5 (G × 5).

Fig. 8. — Inflorescence récoltée vers le 15 mai. *bfo*, dernière bractée foliacée; les bractées florales br_3, br_6, br_7, br_8 ont été sectionnées pour rendre visibles les boutons floraux : mfl_3, mfl_6, mfl_7 et mfl_8. Le bouton floral mfl_7 montre la bractéole β; les pièces externes *pe* laissent apparaître la saillie médiane de la pièce interne *pi*. mfl_3 et mfl_8 autres fleurs; br_1 et br_2, bractées de rang 1, 2 dissimulant un méristème floral.

laquelle l'apex se transforme en plateau recouvert de plusieurs couches de cellules méristématiques, tandis que des bractées foliacées sont latéralement initiées; enfin, une phase florale, avec formation de méristèmes floraux, à l'aisselle de bractées mères. Nous décrirons ici la phyllotaxie de la tige végétative ou florifère et les premiers stades de formation des fleurs.

La disposition particulière en rosette, des feuilles et des bractées [*voir* [1]] se maintient au sommet de la tige, jusqu'au début de la phase inflorescentielle (*pl.* I, *fig.* 1). L'examen des cicatrices d'insertions foliaires et l'étude de sections transversales sériées, nous a permis de vérifier, en accord avec Plantefol [2], que le nombre des hélices varie suivant l'âge et la grosseur du bulbe : une hélice pour les bulbes jeunes, possédant peu de réserves, puis, deux ou trois hélices pour les bulbes adultes. L'enroulement est le plus souvent dextre, rarement senestre. Le nombre d'hélices foliaires est parfois plus grand que trois (généralement cinq) par fasciation de l'apex et apparition de deux centres générateurs, côte à côte, s'ajoutant aux trois centres actifs normaux (*pl.* I, *fig.* 2 : H_1, H_2, H_3, H_4 et H_5). Néanmoins, la disposition régulière fondamentale est :

pour l'hélice H_1 : feuilles 1, 4, 7, 10, 13, ...;
» » H_2 : » 2, 5, 8, 11, 14, ...;
» » H_3 : » 3, 6, 9, 12, 15, ...

Nous avons antérieurement observé [1] que les feuilles, les bractées foliaires et florales forment une *suite* progressive. Toutes identiques à l'état jeune (*pl.* I, *fig.* 3), elles se différencient seulement les unes des autres par leur longueur à l'état adulte. Toutefois, au niveau de l'apex, nous avons montré [1] que si les feuilles sont construites sur des soubassements préalablement mis en place, les bractées foliacées se forment sur des soubassements réduits et les bractées florales, enfin, sont initiées sans soubassements. L'étude phyllotaxique révèle que toutes les émergences foliacées, bractéales ou florales s'inscrivent *sur les mêmes hélices.*

Après l'initiation des méristèmes floraux à l'aisselle des bractées florales, pour chaque fleur, la bractéole, initiée par ce méristème floral, se situe, soit en face de la bractée mère, du côté de l'axe (*pl.* I, *fig.* 4, β_2 et β_8), soit au contraire, plus latéralement (*pl.* I, *fig.* 4, β_1 et β_4).

Nous décrirons ici la formation d'une inflorescence correspondant au type le plus commun : une tige florifère à trois hélices foliaires et à huit méristèmes floraux (*pl.* I, *fig.* 4, H_1, H_2, H_3).

Les premières initiations florales apparaissent au début du mois d'avril [1]. Pour chacune d'entre elles, la bractéole se détache précocement (*pl.* II, *fig.* 1, β) puis se différencie et s'allonge. L'examen à la loupe binoculaire, montre ensuite la formation successive de trois bourrelets qui apparaissent à intervalles rapprochés et entourent le méristème floral restant. Ainsi naissent les pièces externes du périanthe (*pl.* III, *fig.* 1, pe_1, pe_2, pe_3). Ces trois pièces laissent entre elles un faible espace au niveau duquel, peu après, trois pièces périanthaires internes nouvelles se développent (*pl.* III, *fig.* 2, pi_1, pi_2, pi_3 et *pl.* II, *fig.* 3, même légende). Elles construisent d'abord une côte médiane, où se loge l'ébauche du cordon provasculaire (*pl.* II, *fig.* 2, *cpv*), puis les ailes droite et gauche (*pl.* II, *fig.* 2, *ad* et *ag*) invisibles de l'extérieur (*pl.* II, *fig.* 3, pi_1, pi_2, pi_3) car étroitement appliquées contre la face interne des trois pièces externes. Les organes sexués se formeront ultérieurement dans le bombement méristématique central (*pl.* II, *fig.* 3 et *pl.* III, *fig.* 2, *mfl*).

Le bouton floral prend peu à peu une forme ovoïde (*pl.* III, *fig.* 3), mais il est encore sessile.

Toutes les fleurs *se développant* de la périphérie vers le centre sont groupées en une jeune inflorescence au milieu de « l'involucre » des bractées terminales (*pl.* III, *fig.* 4, *bfo*). Ce bouton est recouvert par trois bractées externes (*pl.* III, *fig.* 5, br_6, br_7, br_8). A l'aisselle de celles-ci se situent trois méristèmes floraux (*pl.* III, *fig.* 6 et 7; mfl_6, mfl_7, mfl_8) avec leur bractéole. En alternance avec ceux-ci, protégés par les trois bractées internes (*pl.* III, *fig.* 5, 6 et 7 : br_3, br_4 et br_5) trois autres méristèmes floraux s'individualisent (*pl.* III, *fig.* 8, mfl_3, mfl_4, mfl_5); enfin, vers le centre, deux bractées recouvrent chacune une ébauche florale (*pl.* I, *fig.* 4, br_1 et br_2; *pl.* III, *fig.* 8, même légende). L'extrémité des bractées florales, comme celle des sépales et des pétales jeunes, porte de petites expansions épidermiques

glandulaires. La présence de ces poils permet de distinguer les bractées florales des bractées foliaires voisines qui en sont dépourvues.

Au début du mois de mai les boutons floraux ont pris leur forme ovoïde définitive. L'élongation de la base des bractées florales écarte les différentes fleurs les unes des autres (*pl.* I, *fig.* 5). A la fin du mois de mai, chaque bouton est soulevé par un pédoncule, puis, au début de juin, une notable élongation intercalaire écarte les différentes fleurs les unes des autres. L'inflorescence du *Lilium candidum* a acquis son aspect bien connu.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(¹) S. Rivière, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3455.

(²) L. Plantefol, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 7, 1946, p. 153-229.

(*Laboratoire de Travaux pratiques de Botanique, S. P. C. N.,*
12, *Rue de l'Abbé de l'Epée, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Activité photosynthétique chez* Brassica chinensis *sains et virosés.* Note (*) de MM. **André Goffeau** et **Joseph-Marie Bové**, présentée par M. Raoul Combes.

Lors de la phase de multiplication intense du virus, on observe *in vitro* une stimulation de la formation photosynthétique de ATP. Dans un stade ultérieur, l'activité glycolique oxydasique est inhibée tandis que la fixation de CO_2 par milligramme de chlorophylle subit une augmentation apparente.

Dans une Note précédente, nous avons rapporté que des chloroplastes isolés à partir de feuilles de *Brassica chinensis* infectées par la mosaïque jaune du navet (TYMV) formaient à la lumière davantage de ATP que les chloroplastes obtenus à partir de plantes saines ([1]). Depuis lors, nous avons amélioré les conditions d'isolement des chloroplastes ([2]), nous avons étudié des réactions photosynthétiques supplémentaires dans le chou de Chine ([3]) et nous avons précisé le mode d'envahissement des choux de Chine par le virus ([4]). Cela nous a permis de mieux préciser les relations entre la photosynthèse et le développement du virus.

Nous avons constaté qu'après inoculation de demi-feuilles la partie non inoculée restait très longtemps exempte de virus. Cela nous a permis d'opérer dans des conditions rigoureusement strictes d'échantillonnage en comparant les demi-feuilles saines aux demi-feuilles virosées des mêmes plantes.

Le tableau I montre que, dans ces conditions, les photophosphorylations cycliques et non cycliques sont largement stimulées chez les plantes viro-

Tableau I.

Formation de ATP *photosynthétique par des chloroplastes de plantes virosées.*

Cofacteur.		µM de ATP formés.
Ferricyanure	Sain	0,6 en 33 mn
	Virosé	1,4 en 24 »
Phénazine méthosulfate	Sain	1,5 en 10 mn
	Virosé	3,0 en 10 »
Vitamine K_3	Sain	0,7 en 10 mn
	Virosé	2,2 en 10 »

Conditions : Inoculation de demi-feuilles à gauche ou à droite de la nervure médiane. Au moment où les symtômes de lésions locales commencent à être discernables, on prélève 8 feuilles, soit environ 15 g pour chaque lot de demi-feuilles.

Broyage : 100 ml de NaCl 3 % ; tris-HCl, pH 8,0, 0,05 M; ascorbate, 0,01 M.

Les chloroplastes non lavés sont mis en suspension dans le milieu de broyage dilué 10 fois.

Atmosphère : Azote.

Mélange réactionnel : $MgCl_2$, 10 µM; tris-HCl, pH 8,0, 80 µM; ADP, 10 µM; $Na_2H^{32}PO_4$, 10 µM.

Lorsque indiqué : FeCy, 8 µM, chloroplastes 0,25 mg chlorophylle; PMS 0,1 µM, chloroplastes 0,05 mg chlorophylle; vitamines K_3 0,5 µM, chloroplastes 0,5 mg chlorophylle.

sées. Soulignons que, tout au moins en ce qui concerne les photophosphorylations non cycliques, la stimulation de la formation de ATP résulte de deux causes : d'une part, la vitesse du transport des électrons est accélérée de 30 à 100 %; d'autre part, pour chaque paire d'électrons transportés, il se forme deux à trois fois plus de ATP. Nous n'avons pu mettre en évidence cette formation plus rapide de ATP que dans le cas des feuilles à lésions locales et non pas avec des chloroplastes de feuilles infectées d'une manière systématique. La stimulation est surtout nette durant la période d'apparition des symptômes de lésion locale, c'est-à-dire lorsque le développement du virus est intense; à ce moment la teneur en chlorophylle n'est pas encore affectée.

S'il se forme davantage de ATP photosynthétique chez les plantes virosées, il est évident que, dans l'hypothèse où la synthèse du virus utiliserait cet ATP supplémentaire, celui-ci ne devrait pas servir dans la fixation du CO_2. Dans ce cas, la fixation de CO_2 ne devrait donc pas être stimulée chez les plantes virosées. Le tableau II montre effectivement que

TABLEAU II.

Fixation de CO_2 in vivo *et* in vitro *chez des plantes saines et virosées : les lésions locales sont à peine discernables.*

Feuilles.	µM de CO_2 fixé par milligramme de chlorophylle et par heure. *in vivo* (rondelles).	*in vitro* (surnageant).	µM de ATP formé par milligramme de chlorophylle et par heure.
Saines	1 206	46,8	180
Virosées	1 220	47,8	360

Les feuilles sont prélevées au moment de l'apparition des symtômes. Rondelles (³) : 52,25 µM de CO_2 gazeux dans un volume de 100 ml; surnageant (³) : 2,25 µM de $NaHCO_3$ dans 3 ml de mélange réactionnel; photophosphorylation : cofacteur PMS, *voir* tableau I, chlorophylle par rondelle, saine ou virosée : 0,017 mg de chlorophylle.

la fixation du CO_2, *in vivo* comme *in vitro*, est identique chez les plantes saines et chez les plantes virosées, au moment de l'établissement des symptômes de lésions locales quelle que soit la façon d'exprimer les résultats. Par contre, plus tard, lorsque les symptômes sont très prononcés, les taux de la fixation du CO_2 apparaissent doublés pour les rondelles virosées, lorsqu'on exprime la fixation du CO_2 par unité de chlorophylle (tableau III). Cela vient du fait que dans les feuilles virosées, à ce

TABLEAU III.

Fixation de CO_2 in vitro *chez des plantes saines et virosées : les lésions locales sont très nettes.*

Feuilles.	µM de CO_2 par milligramme de chlorophylle et par heure.	Milligramme de chlorophylle par rondelle.	µM de CO_2 par rondelle et par heure.
Saines	1 292	0,017	23,2
Virosées	2 112	0,011	22,4

stade de l'infection, la chlorophylle a beaucoup diminué, si bien qu'en exprimant l'assimilation du CO_2 non pas par milligramme de chlorophylle, mais par rondelle de même surface, on obtient des valeurs identiques pour les rondelles virosées et les rondelles saines. Il est remarquable que la moitié de la chlorophylle puisse disparaître dans les feuilles virosées quand les symptômes sont très accusés sans que l'activité photosynthétique par unité de surface soit affectée.

Enfin, parmi les autres différences métaboliques que nous avons mises en évidence dans les feuilles à lésions locales très avancées, par rapport aux feuilles saines, signalons la diminution de moitié de l'activité de la glycolique oxydase, ainsi qu'une accumulation d'amidon.

En conclusion, il semble exister dans les feuilles de *Brassica chinensis* deux types d'interaction entre multiplication de virus et photosynthèse. La stimulation de la phosphorylation photosynthétique observée *in vitro* caractérise les feuilles à lésions locales lors de la période de synthèse rapide du virus et il est possible qu'il existe une relation assez directe entre les deux phénomènes. Par contre, la diminution de l'activité de la glycolique oxydase et l'augmentation apparente de la fixation du CO_2 par milligramme de chlorophylle apparaissent plus tard et sont plutôt des réactions métaboliques de plantes malades, elles ne semblent que très indirectement liées à la synthèse du virus.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) A. GOFFEAU et J.-M. BOVÉ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2808.
(2) A. GOFFEAU et J.-M. BOVÉ, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1961.
(3) A. GOFFEAU et J.-M. BOVÉ, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1028.
(4) D. DAUTHY et J.-M. BOVÉ, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2883.

(*Institut Français de Recherches fruitières,*
6, *rue du Général-Clergerie, Paris,* 16e,
Euratom, Biologie, Bruxelles
et *Station Centrale de Physiologie végétale,*
Centre National de Recherches agronomiques, Versailles.)

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation de fleurs anormales, régulières, irrégulières ou zygomorphes, par action de l'acide 2.4-dichlorophénoxy-acétique, chez le* Nicandra physaloides *L.* Note (*) de M. **Pierre Dupuy**, présentée par M. René Souèges.

L'action du 2.4-DPA provoque des réductions et des soudures parmi les pièces florales. Ultérieurement, le retour à une morphologie normale se produit par l'intermédiaire des fleurs irrégulières ou zygomorphes qui montrent que ce dernier type apparaît comme un état intermédiaire entre deux types actinomorphes : l'un à phyllomes largement développés, l'autre à phyllomes plus réduits.

La fleur du *Nicandra physaloides* L. Gärtn. (Solanacées-Nicandrées) insérée latéralement le long de l'inflorescence est actinomorphe (*pl.* I, *fig.* 1) mais demeure soumise à différents tropismes. Le bouton est dressé, la corolle s'épanouit vers le haut; puis, après fécondation, la fleur, soumise à un géotropisme négatif, s'incline. Le pédoncule se recourbe dans une position légèrement oblique, de sorte que les fruits, entourés par les calices persistants, pendent alternativement de part et d'autre de l'inflorescence. L'action de l'acide 2.4-DPA (2.4-dichlorophénoxyacétique), ainsi que l'ablation du gynécée, suppriment ces mouvements.

Le calice, régulier, à préfloraison valvaire, se compose de cinq pièces, largement auriculées et concrescentes par leurs marges seulement au voisinage du pédoncule. Les sépales, comme ceux du *Physalis Alkekengi* L. (Solanacées), sont accrescents et poursuivent leur développement parallèlement à celui de l'ovaire jusqu'à complète maturité du fruit qu'ils enveloppent alors complètement, tandis que leurs auricules se sont allongés autour du pédoncule (*pl.* I, *fig.* 2). Comme chez le *Physalis* [(1), (2)], l'ablation du gynécée inhibe cette accrescence et l'action des substances de croissance peut provoquer l'accroissement des sépales en l'absence d'ovaire fécondé.

La corolle est rotacée, infundibuliforme; les étamines régulières, soudées à la corolle, alternipétales; le gynécée isomère.

Sous l'action de l'acide 2.4-DPA, il se forme des fleurs réduites étroites, allongées, tubuleuses, fortement gamosépales, parfois même à calice complètement clos. L'androcée, dans ces fleurs, manque souvent, ou *est réduit à deux étamines qui sont insérées dans la même position que celles des Solanacées-Salpiglossidées.*

Les fleurs qui apparaissent ultérieurement (*pl.* I, *fig.* 9 et 10) sont bien développées, régulières, mais le calice, fortement gamosépale et globuleux, dépourvu d'auricules, imite celui du *Physalis Alkekengi.*

Les auricules ne réapparaissent que dans les fleurs suivantes, en *commençant par les sépales postérieurs* (*pl.* I, *fig.* 5 et 6) donnant des fleurs zygomorphes.

Cette zygomorphie *n'est pas antéro-postérieure*, mais *oblique* comme c'est toujours le cas chez les Solanacées. La formation des auricules

s'accompagne d'une réduction des soudures marginales entre les sépales auriculés.

Ensuite, la réapparition des auricules se poursuit progressivement en allant de la partie *postérieure* à la partie *antérieure* de la fleur. Ce comportement est comparable à ce qu'on observe lors de la formation de fleurs péloriées sur des espèces à fleurs zygomorphes [(3), (4)] où l'apparition d'éperons calicinaux surnuméraires s'effectue à partir de la zone *postérieure* vers la zone *antérieure*.

Le retour à la forme normale (*pl.* I, *fig.* 1 et 2) s'effectue ensuite, après la formation de fleurs irrégulières où les auricules apparaissent de part et d'autre de la fleur (*pl.* I, *fig.* 13 et 14).

En fin de saison, des résultats identiques ont été obtenus sur des fleurs réduites, tétramères du *Nicandra* (*pl.* I, *fig.* 15 et 16).

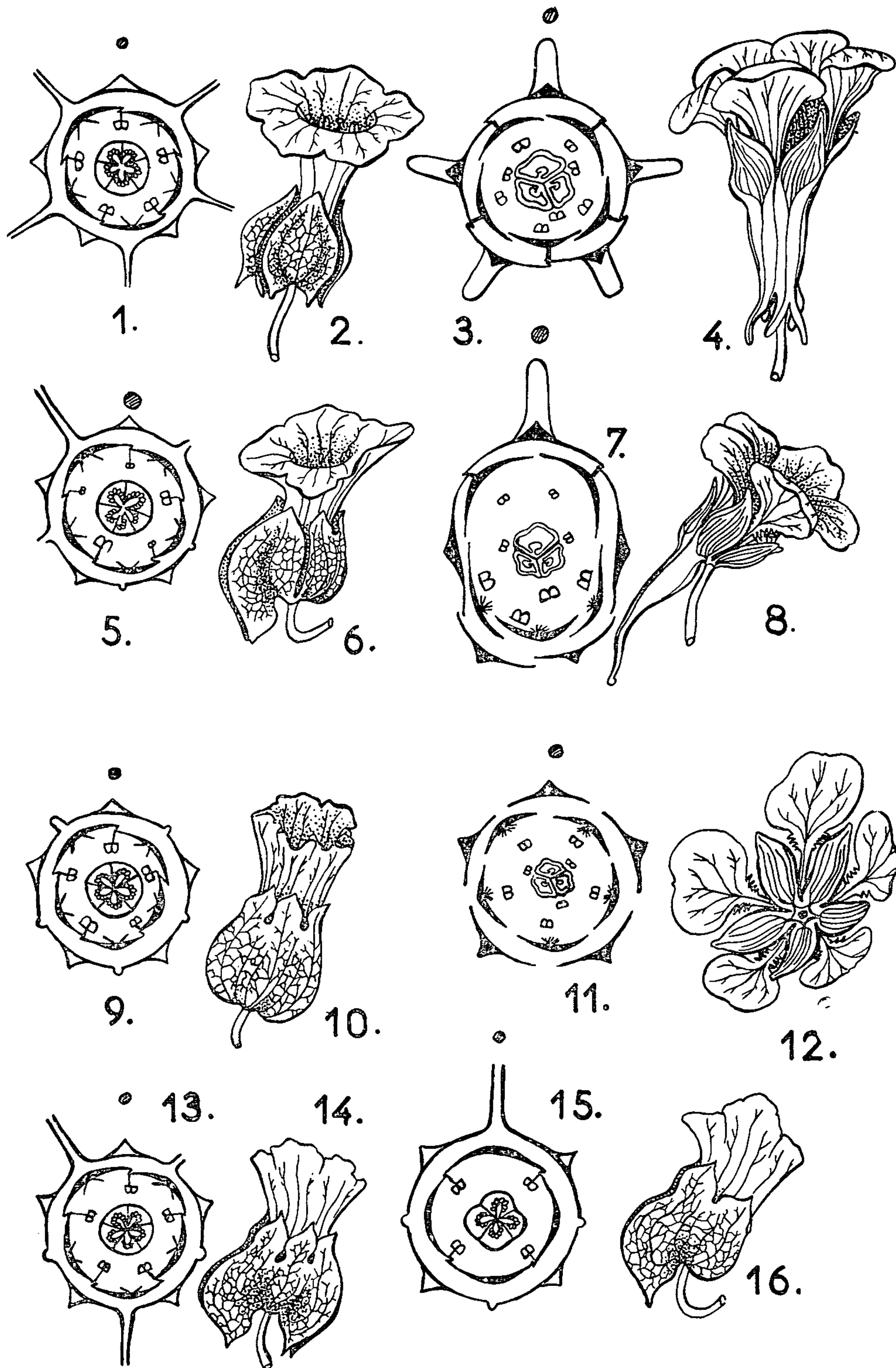
Conclusion. — La zygomorphie apparaît toujours, de façon, soit normale, soit tératologique, dans le plan antéro-postérieur de la fleur. Les fleurs zygomorphes étant insérées latéralement sur un axe, cela nous avait conduit à admettre [(3), (4)] que la zygomorphie est induite par une action (peut-être de nature auxinique) de la bractée et de l'axe, sur les portions voisines du primordium floral. La zygomorphie tératologique du *Nicandra* et plus généralement la zygomorphie des Solanacées, est oblique, mais l'axe sur lequel est insérée la fleur n'est pas régulier, comme une tige ou l'axe d'une grappe, mais irrégulier en forme de ligne brisée, résultant d'avortement, dans une cyme favorisée d'un côté.

La fleur anormale zygomorphe du *Nicandra* apparaît comme une forme intermédiaire entre la fleur normale du *Nicandra*, régulière, à sépales

EXPLICATIONS DE LA PLANCHE I.

Planche I. — En 1 : Diagramme d'une fleur normale du *Nicandra physaloides* montrant les appendices auriculés des sépales. — En 2 : Fleur normale du *Nicandra.* — En 3 : Diagramme d'une fleur péloriée, à cinq éperons, du *Tropæolum majus.* — En 4 : Fleur péloriée, à cinq éperons concrescents, du *Tropæolum.* — En 5 : Diagramme de fleur zygomorphe, tératologique, du *Nicandra*; seuls deux sépales ont gardé un auricule chacun. — En 6 : Fleur zygomorphe, tératologique, du *Nicandra,* correspondant au diagramme 5. — En 7 : Diagramme de fleur zygomorphe, normale, du *Tropæolum* à un éperon. — En 8 : Fleur zygomorphe, normale, du *Tropæolum.* — En 9 : Fleur actinomorphe, tératologique, du *Nicandra,* les cinq sépales sont dépourvus d'appendices latéraux et complètement soudés. — En 10 : Fleur actinomorphe, tératologique, du *Nicandra,* correspondant au diagramme précédent; le calice est identique au calice accrescent du *Physalis Alkekengi.* — En 11 : Diagramme de fleur actinomorphe, tératologique, du *Tropæolum,* dépourvue d'éperon. — En 12 : Fleur actinomorphe, tératologique, du *Tropæolum,* correspondant au diagramme 11. — En 13 : Diagramme de fleur irrégulière, tératologique, du *Nicandra*; développement inégal des appendices des sépales. — En 14 : Fleur irrégulière, tératologique, du *Nicandra,* correspondant au diagramme 13. — En 15 : Diagramme de fleur zygomorphe, tétramère, tératologique, du *Nicandra.* — En 16 : Fleur zygomorphe, tétramère, tératologique, du *Nicandra*; correspondant au diagramme 15.

PLANCHE I.



libres, largement développés en auricule à la base, et la fleur normale du *Physalis*, régulière mais à sépales soudés et plus réduits. Remarquons, à ce sujet, qu'effectivement, le développement des sépales du *Nicandra* est ininterrompu, alors que celui des sépales du *Physalis* est interrompu à une taille médiocre, pendant toute la période de l'épanouissement de la corolle et ne reprend ensuite qu'après la fécondation.

Le cas de ces fleurs tératologiques zygomorphes est à rapprocher de celui des fleurs du *Tropæolum majus* où la forme normale zygomorphe (*pl.* I, *fig.* 7 et 8) est intermédiaire entre une forme pélorié à grand développement [(3), (4)] pourvue de cinq éperons calicinaux (*pl.* I, *fig.* 3, et 4) et une forme également actinomorphe, mais plus réduite, dépourvue d'éperon (*pl.* I, *fig.* 11 et 12).

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) P. Dupuy et P. Gavaudan, *C. R. Soc. Biol.*, 45, 1961, p. 1984.

(2) P. Dupuy, *Thèse Doct. ès Sc. nat.*, Poitiers, 1963.

(3) P. Dupuy, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 108, 1961, p. 375-387.

(4) P. Dupuy et Y. Baron, 89e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1962, p. 901-912.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Valeur morphologique des glandes dans le cyathium de l'*Euphorbia marginata *Pursh.* Note (*) de Mlle **Claude Coquen**, présentée par M. René Souèges.

La valeur morphologique des glandes dans le cyathium de l'*Euphorbia marginata* Pursh. est révélée par la technique expérimentale : les glandes sont l'homologue des stipules, l'écaille correspondant au limbe foliaire très réduit.

La nature des glandes dans le genre *Euphorbia* a été très discutée et plusieurs théories ont été émises à ce sujet. L'involucre est un « calice » de cinq pièces soudées entre lesquelles se développent postérieurement les glandes [Payer ([1])]; les glandes et, dans certains cas, les expansions pétaliformes qui leur sont adnées correspondent à des feuilles modifiées, les écailles étant d'origine stipulaire [Glück ([2]), Troll ([3])]; les glandes sont « des formations commissurales stipulaires » d'origine double [Warming ([4]), Nozeran ([5])]; les glandes sont des paires de rameaux secondaires concrescents d'origine double mais caulinaire [J. Haber ([6])].

L'observation des modifications tératologiques que nous avons induites expérimentalement au niveau de l'inflorescence chez l'*Euphorbia marginata* Pursh. nous permet d'apporter des arguments en faveur de la théorie émise par Warming et par Nozeran.

Rappelons que, chez l'*Euphorbia marginata*, l'inflorescence est formée de trichasiums et de dichasiums composés dont chaque rayon se développe à l'aisselle d'une bractée semblable à une feuille caulinaire mais de taille plus petite : sessile, ovale, pourvue à sa base de deux stipules charnues et de poils longs et fins. Les écailles du cyathe sont des pièces étroites, laciniées à leur apex, réunies entre elles par une glande peltée prolongée dorsalement par un appendice pétaloïde blanchâtre; la région médiane de l'écaille est pourvue d'une faible pilosité; au contraire, au niveau des glandes, la pilosité est très abondante.

Les figures 1 à 6 montrent des termes de transition entre une bractée normale et une pièce qui rappelle l'écaille du cyathe, laciniée à l'apex et portant latéralement une glande. La bractée est normale, sa base est pubescente et pourvue de deux stipules charnues (*fig.* 1). Une stipule manque, l'autre est allongée et semble insérée plus haut sur la marge foliaire (*fig.* 2). Le limbe, de morphologie normale, porte latéralement une glande munie de son appendice pétaloïde (*fig.* 3). Le limbe infléchi porte, sur le tiers de sa hauteur, une glande peltée prolongée par un appendice pétaloïde; au-dessus de la glande, la marge foliaire se découpe en languettes comme l'apex d'une écaille de cyathe normal; on remarque que les languettes ne sont pas vascularisées, l'appendice l'est abondamment (nervation ouverte) (*fig.* 4). Dans le limbe de cette pièce on distingue trois régions; la région médiane est découpée en cinq languettes

identiques à celles de l'écaille d'un cyathe normal; à droite, la marge foliaire porte une glande peltée prolongée par un appendice pétaloïde normalement vascularisé; à gauche, le limbe a pris une texture rappelant celle de l'appendice pétaloïde et sa nervation est ouverte (*fig.* 5). La morphologie de cette pièce se rapproche de celle d'une écaille de cyathe normal : la glande est insérée au niveau de la base des languettes (*fig.* 6).

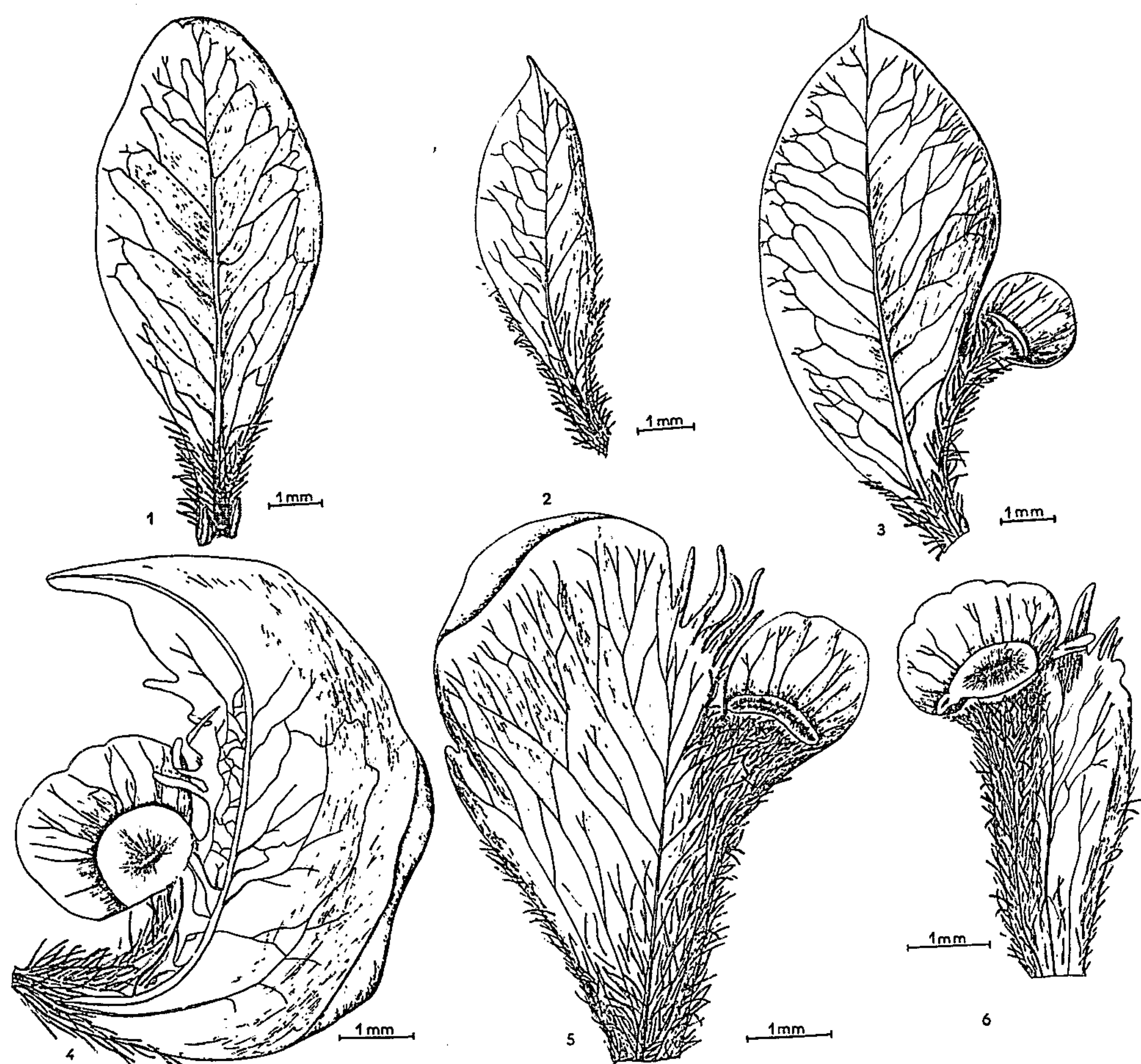


Fig. 1 à 6. — Évolution du type *bractée* vers le type *écaille du cyathe* chez l'*Euphorbia marginata*.

L'examen des figures montre que l'évolution du type *bractée* vers le type *écaille du cyathe* est marquée, en outre, par le développement d'une pilosité plus ou moins abondante sur les marges du limbe jusqu'au niveau de l'insertion de la glande.

Il est intéressant de rapprocher les pièces précédemment décrites (bractées modifiées) des écailles constituant un cyathe virescent. L'écaille (*fig.* 7), laciniée latéralement, porte une glande dépourvue d'appendice; de l'autre côté, le limbe s'élargit en une région pétaloïde dont la nervation est ouverte (remarquons que cette écaille de cyathe virescent rappelle la bractée

représentée sur la figure 4). Cette écaille d'un jeune cyathe virescent (*fig.* 8) porte latéralement deux petites glandes sphériques pédonculées qu'on peut assimiler à des stipules.

Cette étude est intéressante; elle révèle l'homologie qui existe entre les bractées de l'inflorescence axillant chacune un rayon fertile et les écailles du cyathe axillant chacune un faisceau de fleurs mâles : *l'apex lacinié de l'écaille correspond au limbe réduit de la bractée, les formations*

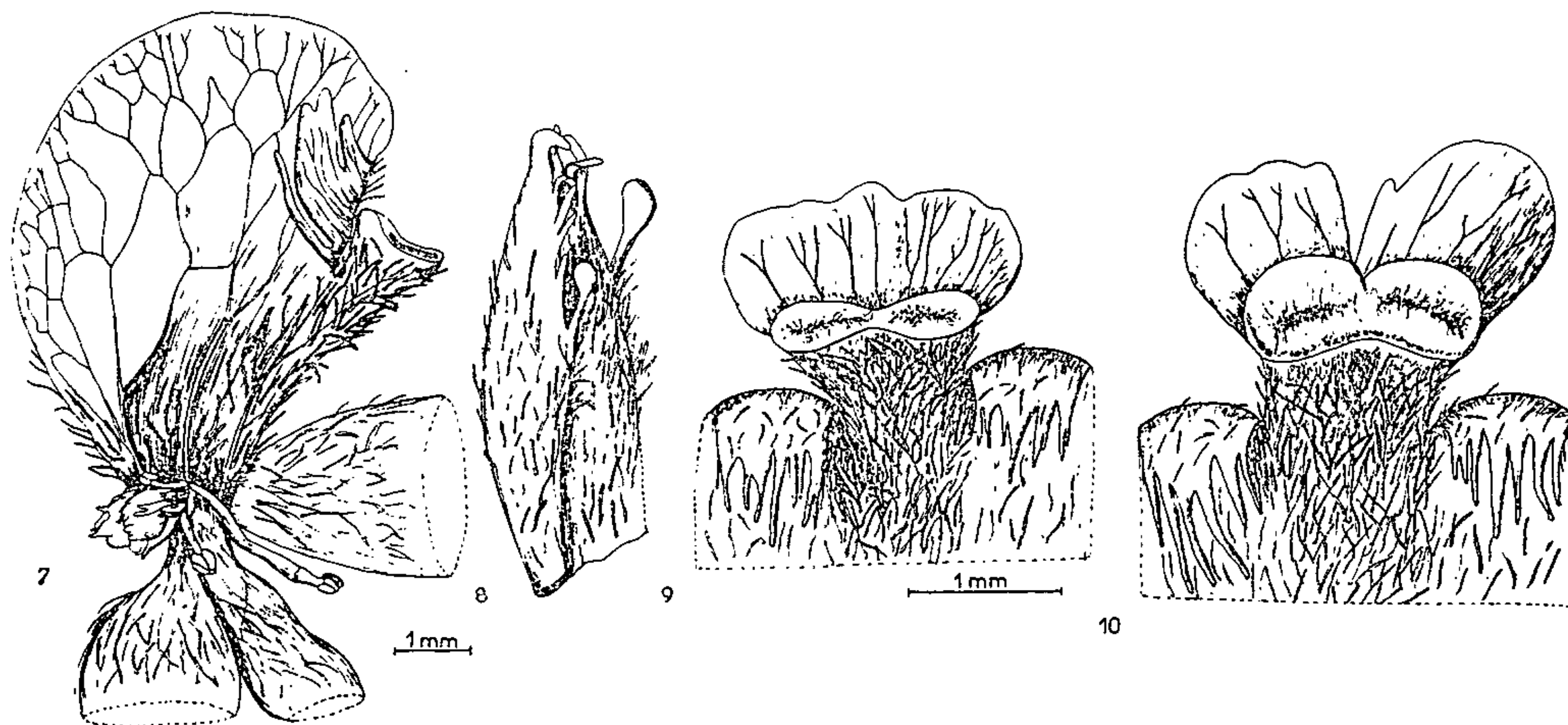


Fig. 7 et 8. — Deux écailles de cyathe virescent.
Fig. 9 et 10. — Deux stades de la dialyse du cyathe virescent montrant la nature double de la glande.

glandulaires marginales étant les homologues des deux stipules. Les figures 9 et 10, montrant deux stades de la dialyse d'un cyathe virescent, révèlent la nature double de la glande commissurale; elles rappellent d'ailleurs les morphoses anormales spontanées observées par Nozeran chez l'*Euphorbia variegata.*

Par la technique expérimentale que nous avons utilisée (pulvérisations systématiques d'une solution aqueuse saturée d'acide 2.4-dichlorophénoxy-acétique), il est possible de produire *à volonté* des morphoses tératologiques dont la signification permet d'étayer la théorie admettant l'origine stipulaire des glandes dans le genre *Euphorbia.*

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) J. B. Payer, *Traité d'Organogénie comparée de la fleur*, Paris, 1857.
(2) H. Glück, *Blatt- und blütenmorphologische Studien*, Jena, 1919.
(3) W. Troll, *Organisation und Gestalt im Bereich der Blüte*, Berlin, 1928.
(4) E. Warming, *Flora*, 1870, p. 385-397.
(5) R. Nozeran, *Contribution à l'étude de quelques structures florales* (*Essai de morphologie florale comparée*), *Thèse Doc. Sc. nat.*, Montpellier, 1955.
(6) J. M. Haber, *Annals of Botany*, 39, 1925, p. 657-707, figures.

(*Laboratoire de Tératologie végétale de la Faculté des Sciences de Nantes.*)

PHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude du métabolisme de l'azote. Rôle de la vitamine* B_1 (*thiamine*). Note (*) de MM. **Léon Binet**, Membre de l'Académie et **Georges Wellers.**

Les rats blancs adultes recevant un régime entièrement synthétique et dépourvu de thiamine, manifestent un catabolisme azoté exalté, c'est-à-dire une exagération de la dégradation des composés azotés, ce qui montre que la vitamine B_1 joue un rôle certain dans l'anabolisme de l'azote, c'est-à-dire la synthèse des composés azotés.

Le métabolisme de l'azote au cours de l'avitaminose B_1 a fait l'objet d'un nombre relativement restreint de recherches où la carence en vitamine B_1 n'a pas été toujours nettement distinguée de la carence due à l'ensemble des vitamines du groupe B.

C'est ainsi que Deuel et Weiss (1), Pjatnitzky et Trunin (2), Hirabayashi (3), Tsiju (4), Sure et Romans (5), Marfatia et Screenivasan (6), ont réalisé des conditions expérimentales au cours desquelles les variations de la concentration en vitamine B_1 de la nourriture s'accompagnaient de variations parallèles en d'autres vitamines du groupe B.

D'autre part, Lawrow et Jarussowa (7) et Jacquot et Thivolle (8) ont étudié ce problème lors de l'avitaminose B_1 réalisée d'une façon beaucoup plus rigoureuse. Cependant, même au cours de ces dernières recherches les régimes utilisés ne sont pas suffisamment définis.

Nous avons repris l'étude du problème de l'influence de la vitamine B_1 sur le métabolisme de l'azote en soumettant des rats mâles adultes de la race Wistar à un régime entièrement synthétique et dont la composition est la suivante (9) :

I. — *Mélange d'acides aminés* (151,6 g).		II. — *Mélange des vitamines* (3,3751 g).	
DL-leucine	13,7	Thiamine	5 mg
DL-valine	22,8	Riboflavine	10 »
Arginine HCl	5,6	Pyridoxine HCl	5 »
Histidine HCl	10,8	Acide nicotinique	5 »
DL-thréonine	16,0	Pantothénate de calcium	25 »
DL-phénylalanine	13,7	Acide *p*-aminobenzoïque	300 »
DL-tryptophanne	4,6	α-tocophérol	25 »
DL-lysine HCl	17,1	Vitamine A	30 000 U.I.
DL-isoleucine	18,2	» D	7 500 »
DL-méthionine	9,1	Biotine	0,1 mg
Acide glutamique	20,0	Mésoinositol	1 g
		Choline HCl	2 g
		Vitamine K	0,1 mg

III. — *Éléments énergétiques.*		IV. — *Mélange salin* d'Osborne et Mendel (40 g).	
Amidon	325 g	V. — *Élément encombrant.*	
Saccharose	300 g	Poudre de papier	50 g
Huile d'arachides	145 ml		

Les animaux sont placés dans des cages à métabolisme individuelles [pourvues du dispositif pour recueillir les excréta décrit par l'un de nous (10)] et gardés dans un local à température constante de 28°.

Tous les trois ou quatre jours on établit les bilans azotés des animaux en déterminant d'une part l'azote des urines et des fèces et d'autre part la quantité d'azote ingérée avec la nourriture.

Pendant la période préexpérimentale les animaux reçoivent le régime complet défini plus haut, puis au cours de la période expérimentale on leur donne le même régime mais dépourvu de la thiamine.

Les résultats obtenus avec sept animaux figurent au tableau I.

TABLEAU I.

Animaux.		Azote (mg/jour/kg du poids moyen).				
			Excrété.			
Poids moyen (g).	Gain (+) ou perte (—) du poids (g/jour/kg).	Ingéré.	Urines.	Fèces.	Total.	Bilan.
Période préexpérimentale (régime complet) : 9 à 14 jours.						
242,5	+ 4,87 ± 0,44	1078,0 ± 39,10	779,6 ± 27,34	111,7 ± 26,34	891,3 ± 30,40	+ 186,7 ± 12,86
Période expérimentale (régime carencé en thiamine).						
1re semaine.						
252,5	+ 2,34 ± 0,62	991,90 ± 38,4	757,0 ± 43,43	108,95 ± 5,82	865,90 ± 43,98	+ 126,13 ± 13,45
2e semaine.						
248,1	— 6,18 ± 1,17	810,35 ± 55,6	687,0 ± 57,72	94,50 ± 9,13	781,50 ± 63,42	+ 28,85 ± 22,93
3e semaine.						
233,5	— 15,5 ± 1,86	356,60 ± 57,20	512,40 ± 21,75	77,50 ± 12,90	602,25 ± 29,72	— 233,25 ± 55,39
4e semaine.						
200,0	— 26,3 ± 1,40	164,4 ± 5,85	583,30 ± 64,98	74,10 ± 17,72	657,20 ± 18,05	— 492,80 ± 58,57

N. B. — Les moyennes sont accompagnées de l'erreur statistique calculée avec seuil de signification à 95 %.

Il ressort de ces données qu'au fur et à mesure que l'avitaminose B_1 se prolonge, les animaux maigrissent de plus en plus vite et leurs bilans azotés deviennent de plus en plus négatifs. Cependant, parallèlement à cette évolution des poids et des bilans azotés s'installe une anorexie progressive. Les animaux finissent ainsi par se trouver dans des conditions de malnutrition généralisée où à l'effet de la privation en vitamine B_1 peuvent s'ajouter les effets de carence en d'autres éléments nutritifs et en particulier en d'autres vitamines et en matières azotées. C'est pourquoi l'interprétation des résultats obtenus doit être faite avec prudence.

Il paraît évident que déjà précocement la privation en vitamine B_1 exalte le catabolisme azoté, ce qui se manifeste par les valeurs des bilans au cours des deux premières semaines d'expérience. En effet, dès la première semaine de la carence, le bilan azoté devient significativement moins positif que lors de la période préexpérimentale et cela malgré l'ingestion de la nourriture en quantités qui ne se distinguent pas statistiquement d'une période à l'autre. Au cours de la 2e semaine d'expérience, la quantité de la nourriture

ingérée reste encore égale à environ 82 % de celle de la semaine précédente et cependant le bilan devient à peine positif.

Ainsi, très rapidement et avant l'apparition de l'anorexie, la carence en vitamine B_1 provoque un catabolisme azoté anormalement intense.

L'anorexie ne s'installe qu'au-delà de la 2e semaine d'expérience, car au cours de la 3e et la 4e semaine les animaux ne consomment plus que 36 et 16,5 % de la quantité de nourriture ingérée lors de la 1re semaine. Leurs bilans azotés deviennent fortement négatifs, mais à ce stade il est difficile de se rendre compte dans quelle mesure les pertes d'azote sont dues effectivement à la carence en vitamine B_1, puisque l'anorexie apporte une perturbation métabolique générale et de plus en plus considérable.

Il nous semble donc prudent de ne pas tenir compte des résultats obtenus au-delà de la 2e semaine de carence.

En résumé, la carence en vitamine B_1 provoque précocement une exaltation du catabolisme azoté qui va en s'accentuant au fur et à mesure que l'avitaminose se prolonge et finit par se compliquer d'anorexie de plus en plus profonde.

On peut en conclure que la vitamine B_1, la thiamine, joue un rôle certain dans l'anabolisme azoté, c'est-à-dire dans la synthèse des composés de l'azote.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) H. J. Deuel et R. Weiss, *Proc. Soc. exp. Biol. a. Med.*, 21, 1924, p. 456.
(2) Pjatnitzky et Trunin, cité d'après (7).
(3) N. Hirabayashi, *Bioch. Z.*, 145, 1924, p. 18.
(4) M. Tsiju, *Bioch. Z.*, 129, 1922, p. 194.
(5) B. Sure et F. Romans, *J. Nutr.*, 36, 1948, p. 727.
(6) U. Marfatia et A. Sreenivasan, *J. Nutr.*, 70, 1960, p. 156 et 163.
(7) D. Lawron et N. Jarussowa, *Bioch. Z.*, 244, 1932, p. 390.
(8) R. Jacquot et L. Thivolle, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 1403.
(9) G. Wellers et J. Chevan, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 723.
(10) G. Wellers, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 755.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine de Paris.*)

ENTOMOLOGIE. — *Sur l'infection expérimentale de quelques Insectes Orthoptères par* Rickettsiella grylli, *agent de la rickettsiose des Gryllides.* Note (*) de M. **Roger Martoja**, présentée par M. Pierre Lépine.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit les aspects histopathologiques de la rickettsiose des Gryllides. Nous nous proposons d'étudier la sensibilité, à cet agent pathogène, de diverses espèces de l'ordre des Orthoptères, et de rechercher les troubles histologiquement décelables que présentent les Insectes infectés. Nous avons contaminé, par voie buccale, des larves et des imago de 15 espèces représentant huit familles d'Ensifères et deux familles de Cælifères, qui ont ensuite été élevées à la température de 22°C. Dans un délai de 3 à 12 semaines après l'infection, les animaux ont été fixés au mélange de Carnoy et débités en coupes qui ont été colorées par les méthodes histochimiques usuelles.

Les Gryllidæ qui, en élevage au laboratoire, présentent les signes de la rickettsiose à tous les stades de leur vie, peuvent être infectés même à l'état imaginal. Ainsi, les imago de *Gryllus campestris*, récoltés dans la nature à ce stade, sont très sensibles à la maladie, puisque trois semaines suffisent pour que leur corps gras soit totalement envahi. Il en est de même pour les Nemobiidæ (*Nemobius sylvestris*) et les Gryllotalpidæ (*Gryllotalpa gryllotalpa*). Dans ces conditions, l'infection est surtout importante dans le corps gras, parfois aussi au niveau des testicules.

Chez les Tettigoniidæ, l'expérience a été réalisée sur des individus de divers stades de *Tettigonia viridissima*. Quand l'infection est pratiquée sur des nymphes ou des imago, on n'observe aucun trouble histopathologique. Par contre, dans un lot de très jeunes larves, 70 % des animaux ont contracté la maladie. Chez ces derniers, le développement semble normal, la mortalité pratiquement nulle, et les adultes obtenus ne présentent pas de gonflement excessif de l'abdomen. A la dissection, on ne voit pas de formation comparable au tissu opalescent des grillons malades, mais certains organes demeurent invisibles (ovaires, glandes annexes mâles). Les désordres histologiques sont considérables. Corps gras et œnocytes sont presque complètement envahis, les seules plages saines correspondent aux dépôts d'acide urique. Les glandes salivaires, les cellules hypodermiques, les cellules péricardiales présentent aussi des foyers rickettsiens; mais la paroi du tube digestif et celle des tubes de Malpighi sont saines. Chez le mâle, il existe des rickettsies entre les cystes testiculaires, qui ne sont pas envahis, mais dans lesquels la spermatogenèse est retardée : à la mue imaginale, ils ne renferment que des spermatocytes I et II, alors que les spermatozoïdes sont déjà nombreux chez les

témoins. A ce stade, le tissu interstitiel testiculaire manque chez les malades, alors qu'il est bien développé chez les témoins; enfin, on observe une inhibition constante du développement des glandes annexes. Chez la femelle, la gonade est envahie et sa taille reste très réduite. Il ne subsiste, chez l'imago, que quatre ou cinq ovarioles sains parmi un ensemble de cordons orientés comme eux, et qui sont constitués par une succession de foyers rickettsiens entourés de petites cellules intactes. Cette disposition suggère l'hypothèse de jeunes cellules germinales infectées, et encore entourées de leurs cellules folliculeuses, si bien que ces cordons représenteraient des ovarioles envahis par les germes avant l'accroissement oocytaire. Dans les ovarioles sains, on observe une multiplication anormale des cellules folliculeuses autour d'oocytes dont la vitellogenèse est aberrante et dans lesquels apparaissent des mucopolysaccharides acides libres, inhabituels dans l'évolution oocytaire de cette espèce. Il existe également des follicules atrétiques complètement envahis par les cellules folliculeuses. Aucun œuf mûr n'a été observé. La paroi épithéliale de la spermathèque et de son canal contient des rickettsies; pourtant cet organe est rempli de spermatozoïdes, qui témoignent d'un comportement sexuel normal des femelles malades.

Chez les CONOCEPHALIDÆ (*Conocephalus fuscus*), PHANEROPTERIDÆ (*Phaneroptera falcata, Leptophyes punctatissima*), DECTICIDÆ (*Decticus verrucivorus, Metrioptera Rœseli, Pholidoptera griseoaptera, Platycleis tessellata, P. grisea*), et EPHIPPIGERIDÆ (*Ephippiger ephippiger*), l'infection n'a pu être tentée que sur des nymphes et des imago. Sur 38 animaux mis en expérience, un seul individu, appartenant à l'espèce *Pholidoptera griseoptera*, a contracté la maladie. Fixé cinq semaines après la contamination, il ne possédait que de petits corps globulaires dans la plupart des cellules du corps gras.

Deux espèces de CAELIFERES du sous-ordre des ACRIDOIDEA ont fait l'objet de cette étude. *Schistocerca gregaria* (provenant de parents en phase isolée) est très sensible quand l'infection est tentée à un stade précoce du développement larvaire. Tous les nouveau-nés ingérant des rickettsies sont atteints. Élevés isolément, ils acquièrent une pigmentation plus brune que celle des témoins provenant de la même oothèque, et ils meurent tous au 4e stade larvaire, un mois après la contamination. L'examen histologique montre, qu'à ce stade, il n'existe plus une cellule saine dans le corps gras. Les œnocytes, les glandes salivaires et les testicules sont également très dégradés. Dans les ovaires, on trouve parfois quelques amas de germes entre les oocytes; il en existe également dans le tégument, la paroi du proctodeum et plus rarement dans celle des tubes de Malpighi. Quand l'infection est réalisée au cours du 4e stade, la mort survient un mois plus tard, dans la deuxième semaine de la vie imaginale. Pour une contamination pratiquée au cours du stade précédant la mue imaginale, soit 5 à 12 jours avant cette mue, 30 % seulement des animaux nourris aux

rickettsies sont atteints. Si les animaux sont sacrifiés assez longtemps après la contamination, l'aspect du corps gras rappelle celui du tissu opalescent des grillons. Les images histopathologiques sont d'ailleurs assez sembables au niveau du corps gras, mais on doit signaler l'abondance des nodules pigmentés, qui peuvent même se trouver dans le testicule. La spermatogenèse est normale, les glandes annexes fonctionnelles. Les femelles sont inaptes à la reproduction, car, bien que l'ovaire ne soit pas envahi, on y retrouve les déficiences de la vitellogenèse décrites chez les grillons, sans métaplasie muqueuse. Bien que les oocytes ne parviennent pas à maturité, les glandes annexes sécrètent une oothèque, mais la ponte n'a pas lieu.

Tous les individus de *Locusta migratoria* (souche *migratorioïdes*, élevage en phase groupée) sont atteints lorsqu'ils ingèrent des rickettsies, quel que soit leur stade du développement. On ne note pas de mortalité chez les animaux atteints. La durée du développement larvaire a pu être suivie, sur des malades infectés à l'éclosion et sur des témoins, élevés alors en phase « isolée ». La durée des quatre premiers stades est à peine plus longue chez les malades (23,6 jours) que chez les témoins (20,8 jours); par contre, le stade préimaginal est sensiblement allongé, si bien que la vie larvaire dure 46,6 jours chez les malades, alors que les témoins atteignent la mue imaginale en 37,8 jours. L'évolution de la maladie est assez lente, puisqu'à ce stade, il subsiste encore des parties saines dans le corps gras. Les mâles ont une spermatogenèse et des annexes glandulaires normales. Les femelles manifestent les mêmes troubles de la vitellogenèse que *Schistocerca* et restent stériles. Dans le cas d'infection de stades âgés (5e, 6e stades ou jeunes imago), seul le corps gras montre des signes d'infection importante. Mais on observe aussi fréquemment une involution des cellules sexuelles femelles; comme chez *Schistocerca*, l'oothèque est sécrétée.

En conclusion, *Rickettsiella grylli* n'est pas spécifique des Orthoptères du genre *Gryllus*, puisque d'autres Ensifères et même des Cælifères peuvent être contaminés. A propos des échecs dans les essais d'infection de plusieurs Ensifères, on notera que les tentatives ont porté sur des animaux âgés; à la lumière des résultats obtenus sur *Schistocerca gregaria* et surtout sur *Tettigonia viridissima*, et qui mettent en évidence une décroissance de la sensibilité de l'hôte avec l'âge, on peut penser que les espèces qui ne se sont pas montrées réceptives l'auraient été si l'expérience avait pu être pratiquée sur de plus jeunes larves. A cet égard, il existe des intermédiaires (*Schistocerca gregaria*) entre les espèces qui peuvent contracter la maladie même à l'état imaginal (divers Grylloidea, *Locusta migratoria*) et celles qui perdent toute sensibilité à la fin de leur vie larvaire (*Tettigonia viridissima*) et ce caractère, tout comme la durée de vie des animaux contaminés, ne semble pas en rapport avec la position systématique. Sur le plan histopathologique, les faits sont assez comparables chez toutes les espèces, à l'exception de deux particularités importantes. D'une part, les Tetti-

gonides se situent en marge des autres groupes, par la possibilité d'infection qu'offre leur ovaire. D'autre part, les Ensifères s'opposent aux Cælifères chez lesquels les glandes annexes mâles peuvent se développer même en cas d'infection précoce. Chez les Ensifères, l'inhibition ne concerne d'ailleurs que les caractères sexuels secondaires mésodermiques (glandes annexes), mais non les caractères morphologiques externes (élytres).

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) R. Martoja, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5431-5434.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N., Faculté des Sciences de Paris.*)

PARASITOLOGIE. — *Culture de* Trypanosoma gambiense (*Dutton*, 1902). *Rôle du potassium : résistance de la souche à des doses toxiques.* Note (*) de MM. **Raymond Sardou** et **Jacques Ruffie** (1), transmise par M. Albert Vandel.

Dans une Note précédente, (2) nous avions montré qu'il existe une zone optimale de concentration en sodium du milieu de culture; de part et d'autre de cette zone (200-240 méquiv/l de sodium), les cultures se comportent de moins en moins bien, tuées vers 60 méquiv/l de sodium aux faibles concentrations et vers 450 méquiv/l de sodium aux fortes concentrations.

Poursuivant nos recherches sur l'influence d'un cation vis-à-vis des cultures de *Trypanosoma gambiense*, dans les mêmes conditions techniques que nous avons déjà décrites, nous avons étudié le rôle du potassium, *en présence d'une quantité fixe* (*et optimale*) de *sodium*, soit 240 méquiv/l de sodium.

Nous avons aussi essayé d'étudier l'influence de doses variées de potassium en présence de concentrations de sodium différentes de la concentration qui nous a semblé la meilleure, dans les conditions où nous opérions. C'est ainsi que nous avons effectué 180 expériences ainsi réparties :

— 40 expériences avec Na à 170 méquiv/l et K à 6, 10, 11 et 20 méquiv/l;
— 40 » » 220 » » 9, 16, 27 et 30 » ;
— 80 » » 280 » » 4,4,6,5,13 et 17 » ;
— 40 » » 300 » » 7, 2 et 11 méquiv/l.

Mais ces expériences ne se sont pas montrées bien significatives : l'influence du sodium prédominait et l'on ne pouvait tirer de conclusions nettes.

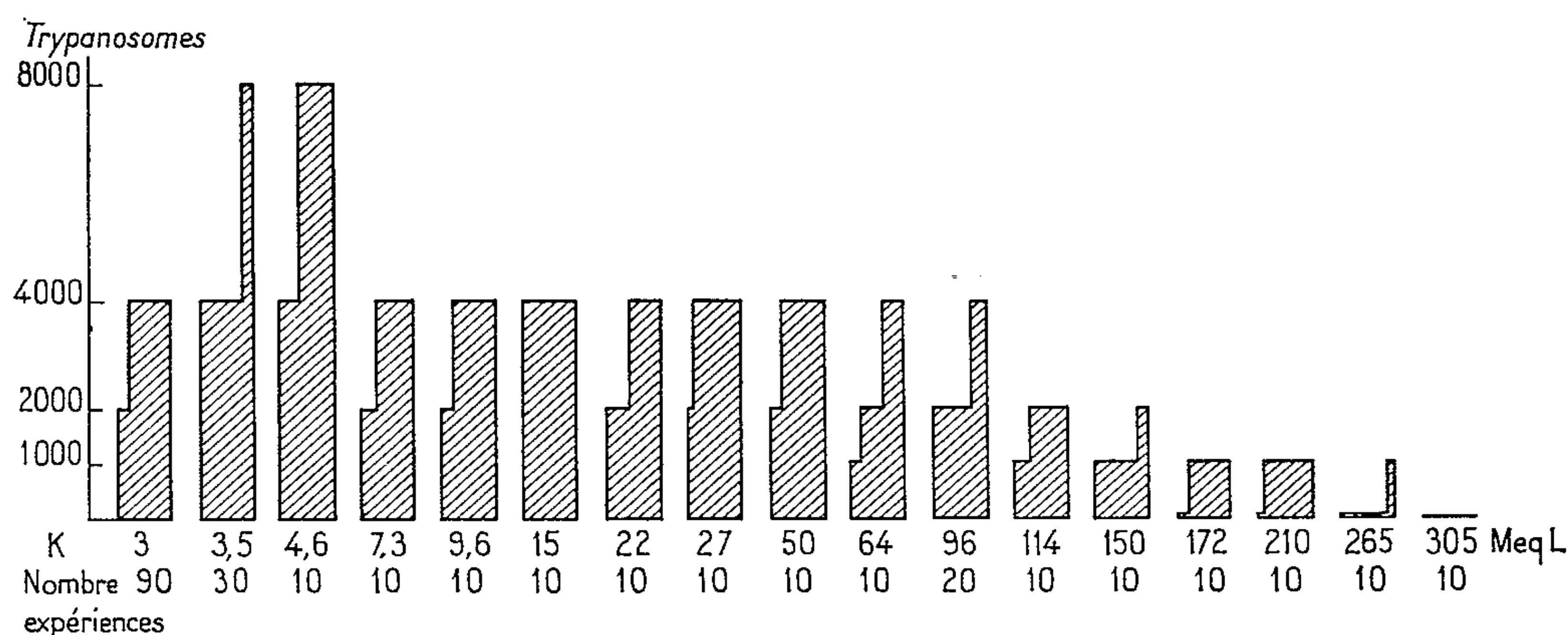
Nous nous en sommes donc tenu essentiellement à l'étude de doses croissantes de potassium, en présence de la concentration fixe (et optimale) de 240 méquiv/l de sodium.

Étant donné que notre milieu de culture contient une quantité minimale de sérum (sérum humain 0 Rh^{+}) il n'était pas possible ici de travailler en-dessous de concentrations en potassium inférieures à des taux voisins de la normale chez l'Homme. Ou bien alors, il nous aurait fallu modifier profondément nos conditions techniques de cultures, ce qui nous aurait éloigné de notre propos : étudier les variations d'un seul facteur (variation d'un cation alcalin ou alcalino-terreux), toutes choses restant égales d'ailleurs.

Nous avons donc soumis notre souche habituelle de *Trypanosoma gambiense* à des doses croissantes de potassium depuis 3 méquiv/l jusqu'au centuple (305 méquiv/l).

Nous avons retenu 280 expériences valables, contrôlant rigoureusement les caractéristiques du milieu pour chaque expérience, selon les

méthodes décrites dans notre précédent travail. Ces 280 expériences correspondent à 17 séries d'expériences, généralement groupées par 10 ou un multiple de 10 (*cf.* histogrammes ci-joints).



De l'examen des résultats, il ressort que, dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés (*cf.* notre précédent travail) :

— *Trypanosoma gambiense* pousse de façon optimale vers des concentrations en potassium voisines de la kaliémie humaine normale;

— mais qu'il pousse presque aussi bien pour des doses environ 10 fois plus fortes;

— qu'il pousse moins bien pour des doses environ 20 fois plus fortes, mais que les cultures demeurent encore très vivaces;

— les cultures résistent ensuite à des concentrations de potassium véritablement toxiques, puisqu'il s'agit de taux environ triples de ceux trouvés dans des urines pathologiques;

— *Trypanosoma gambiense* n'est tué qu'à des concentrations voisines de 300 méquiv/l de potassium dans les conditions techniques que nous nous avons décrites.

(*) Séance du 24 juin 1963.

(1) Avec la collaboration technique de J. Moulin et A. M. Raimbault.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4533.

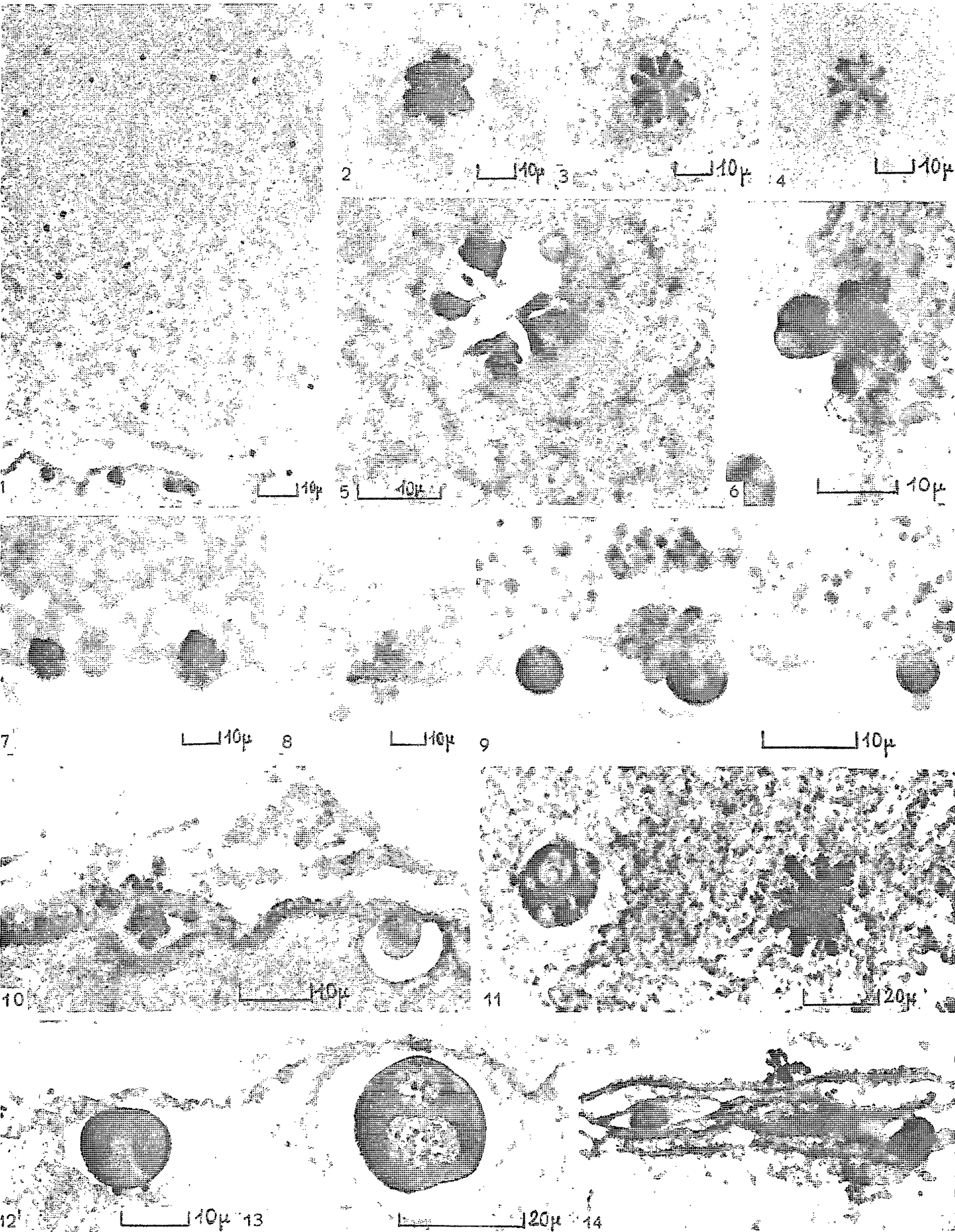
(*Laboratoire de Parasitologie, Faculté de Médecine, Toulouse.*)

CYTOLOGIE. — *Origine et comportement des formations à mucopolysaccharides pendant l'ovogenèse des Batraciens.* Note (*) de M. **Paul Sentein**, présentée par M. Robert Courrier.

Les formations « chromatoïdes » de l'œuf fécondé naissent dans l'ovocyte et sont principalement d'origine nucléolaire. Elles jouent un rôle dans la constitution des plaquettes et sont le siège du transfert des mucopolysaccharides.

Les images cytoplasmiques, dénommées provisoirement « formations chromatoïdes » ([1]), ont été d'abord observées dans des œufs segmentés ou non, fixés par le sublimé-cobalt-formol-acide acétique. Elles sont teintées en bleu dans la triple coloration safranine-bleu de méthyle-orange G ([2]), et sont toujours fortement positives à l'acide periodique-Schiff (APS) : elles contiennent des mucopolysaccharides ou des glycoprotéines, mais pas de glycogène. Ce sont des structures de 10 à 20 μ de diamètre, toujours organisées autour d'un point central et rayonnant autour de lui, tantôt condensées en petites mûres, (*fig.* 2) tantôt plus ou moins dissociées (*fig.* 3 et 4), comme des cristaux de neige. Elles n'apparaissent nettement qu'après usage d'un fixateur contenant du sublimé et ne contenant pas d'acide picrique, mais des amas APS-positifs moins nettement structurés ont pu être mis en évidence après le formol-calcium de Baker. La coloration au bleu Alcian à pH 2,5 et la réaction de Hale montrent que des mucopolysaccharides acides leur forment une sorte de gangue périphérique, tandis que les mucopolysaccharides neutres restent localisés à l'intérieur : cette gangue se colore par le vert lumière, et le centre, par l'éosine dans la coloration de Prenant (*fig.* 9). Tous les tests indiquant la présence de groupements polyosiques (Hotchkiss-Mac Manus, Bauer, Casella, acétylation réversible, négativité de l'extraction à la pyridine) sont concordants et ceci explique la variété de leurs affinités de coloration (orange G, « sun yellow », bleu de méthyle, bleu d'aniline).

L'origine de ces formations ne peut être recherchée que dans le cours de l'ovogenèse. C'est pourquoi nous avons étudié plusieurs centaines d'ovaires de *Triturus helveticus* Raz., prélevés à toutes les périodes de l'année, coupés en série et colorés systématiquement par la safranine-bleu de méthyle-orange G ou par l'APS-vert de méthyle. Ces structures sont *constamment présentes*, avec leur forme caractéristique, dans cette espèce et aussi dans toutes les autres espèces d'Urodèles et d'Anoures étudiées (*Tr. alpestris* Laur., *Tr. marmoratus* Latr., *Tr. cristatus carnifex* Laur., *Bufo bufo* L., *Rana temporaria* L., *R. esculenta* L., *R. dalmatina* Bonap., *Alytes obstetricans* Laur., *Pelobates cultripes* Cuv., *Pelodytes punctatus* Daud., *Hyla arborea* L.).


1
10µ
2
10µ
3
10µ
4
10µ
5
10µ
6
10µ
7
10µ
8
10µ
9
10µ
10
10µ
11
20µ
12
10µ
13
20µ
14

Elles sont étroitement liées à l'évolution de la vitellogenèse et à la présence du vitellins. Mais elles apparaissent avant le début de celle-ci dans la prévitellogenèse sous forme de grains bleus (*fig.* 1). Tous les ovocytes vitellins, tous les œufs fécondés et tous les œufs en segmentation en contiennent. En revanche elles tendent à diminuer dans les ovocytes phagocytés et les corps régressifs. De même elles diminueront considérablement pendant la gastrulation et ne persisteront en fin de compte chez l'embryon que dans les épithéliums digestif et épendymaire, où se formeront des mucus et mucoïdes.

Elles naissent évidemment *dans le noyau*, (*fig.* 2, 3, 4 et 5), car on les voit traverser la membrane de la vésicule germinative (*fig.* 6, 7, 8, 9 et 10); pendant cette traversée leur richesse en substances APS-positives augmente brusquement (*fig.* 7 et 8), en même temps que leur coloration par le bleu de méthyle; de plus, tandis que dans la coloration de Prenant elles sont roses au centre et vertes à leur périphérie, tant qu'elles sont à l'intérieur du noyau, elles deviennent entièrement vertes à l'extérieur dans le cytoplasme périnucléaire (*fig.* 9); en même temps elles tendent à se déployer et à s'épanouir après ce passage, ce qui donne souvent une « image en grenade » (*fig.* 6). Plus tard elles pourront traverser le cortex, la *zona radiata* et le plasmolemme en se dissociant plus ou moins (*fig.* 14) : on les retrouvera enfin dans la cavité ovarienne, comme plus tard pendant la segmentation entre les blastomères ou dans le blastocœle : chaque fois qu'elles se trouvent en milieu relativement hypotonique elles prennent leur aspect condensé de petites mûres. En somme les ovocytes, ainsi que les blastomères, se comportent comme des « éjecteurs », mais en même temps comme des « stockeurs » de mucopolysaccharides, suivant la conception de Wilmer ([3]). Cette double propriété est certainement en rapport avec leur caractère de cellules totipotentes.

L'origine nucléolaire des formations chromatoïdes est indiscutablement démontrée depuis que nous avons pu trouver des images où elles sont encore engagées à l'intérieur du nucléole, celui-ci s'ouvrant pour les libérer d'abord à l'intérieur du noyau où elles commencent à se déployer : elles passent aussitôt après dans le cytoplasme en se déployant davantage encore et présentent alors les signes décrits plus haut de ce passage à travers la membrane (*fig.* 9). La continuité nucléole-structures intranucléaires-structures cytoplasmiques apparaît donc dans ce cas tout à fait évidente. Si de telles images sont rares, c'est tout simplement en raison de la soudaineté de l'émission nucléolaire, qui, le plus souvent, se fait plus directement encore soit dans la vacuole périnucléolaire, soit même directement dans le cytoplasme (*fig.* 13). Le rôle des micronucléoles dispersés parmi les chromosomes et qui viennent se coller à l'intérieur des gros nucléoles en cours d'élaboration peut être interprété comme un transport d' « informations » venant des chromosomes et apportées à ces nucléoles élaborateurs (*fig.* 11 et 12). Ainsi la spécificité de certaines glycoprotéines

pourrait être genétiquement déterminée, conformément à la conception élaborée par Raven (4). A la suite de cette émission, le nucléole apparaît vacuolaire (*fig.* 11 et 13).

La présence de mucopolysaccharides a été démontrée dans le noyau par Stich (5) et dans la mitose par Fautrez et Fautrez-Firlefijn (6). Brown et Ris (7) en ont trouvé sur la membrane nucléaire chez *Triturus viridescens*, particulièrement à la fin de la vitellogenèse. D'autre part Yamada (8) décrit une couche superficielle de polysaccharides acides entourant les structures protéiques dans les plaquettes vitellines. La réaction de Mac Manus est fortement positive dans le plasmolemme et la *zona radiata*, ainsi que dans les îlots de vitellogenèse secondaire. Rien d'étonnant par conséquent à ce que des centres d'élaboration ou d'accumulation de ces substances existent dans l'ovocyte en formation. De plus l'ergastoplasme périnucléaire se charge en matériel APS-positif à la fin de la première vitellogenèse, pour rétrocéder ensuite ce matériel aux îlots de vitellogenèse secondaire. Nous conclurons que les « formations chromatoïdes » sont donc bien des structures cellulaires caractéristiques de l'ovocyte vitellin chez les Amphibiens. Leur rôle apparaît lié à la constitution et au métabolisme des plaquettes, ainsi qu'à celui de la *zone striée* à microvillosités, probablement aussi au fonctionnement général de l'ovaire, où les polysaccharides jouent un rôle important [Galgano et Zingoni (9)].

La synthèse, l'organisation et l'utilisation des mucopolysaccharides semblent donc dirigées à partir des chromosomes, avec une étape nucléolaire, en rassemblant les précurseurs glucidiques provenant des vaisseaux par l'intermédiaire des cellules folliculeuses. La membrane nucléaire collabore avec les « formations chromatoïdes » pour jouer un rôle primordial dans cette fonction.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) P. SENTEIN, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1485; *Pathol. Biol.*, 9, 1961, p. 445; *C. R. Assoc. Anat.*, 47, 1962, p. 737; 2e *Réun. Europ. Anat.*, septembre 1963 (sous presse).
(2) P. SENTEIN, *Acta anatom.*, 49, 1962, p. 297.
(3) E. N. WILMER, *Cytology and evolution*, Academic Press, New-York, 1960, 430 pages.
(4) C. P. RAVEN, *Oogenesis*, Pergamon Press, 1961, 274 pages.
(5) H. STICH, *Chromosoma*, 4, 1951, p. 429.
(6) J. FAUTREZ et N. FAUTREZ-FIRLEFIJN, *Arch. Biol.*, 70, 1959, p. 133.
(7) C. A. BROWN et H. RIS, *J. Morphol.*, 104, 1959, p. 377.
(8) T. YAMADA, *Advances in Morphogenesis*, 1, 1961, p. 1.
(9) M. GALGANO et U. ZINGONI, *Arch. ital. Anat. Embr.*, 55, 1950, p. 63.

(*Laboratoire de Biologie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la vision des sources lumineuses incolores et colorées par messages binaires issus de récepteurs bipolaires. (Théorie des signaux rétiniens binaires)*. Note (*) de M. **Gabriel Lombard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les récepteurs rétiniens ont un pôle pigmentaire et un pôle synaptique. Le premier est muni d'un filtre et d'un pigment pourpre, le second d'un filtre et d'un pigment jaune.

La topographie réciproque de ces deux pôles et l'absorption différentielle de leurs pigments permet la codification énergétique et chromatique des sensations lumineuses.

Pour une population de récepteurs une probabilité est attachée à chaque longueur d'onde, d'obtenir une certaine densité d'influx d'ouverture et de fermeture.

La perception se ramène à l'analyse de la sommation temporelle des canevas différentiels successivement déterminés par de fins mouvements oculaires de balayage.

La colorimétrie trichromatique, est une science précise. On ne peut en inférer que la rétine comporte trois types de récepteurs répondant chacun à une des fondamentales chromatiques. Car, on ne connaît pas les trois pigments qui équipent les récepteurs spécialisés (on n'a jamais pu en déceler que deux) et l'on ne rend compte ainsi d'aucune des aberrations visuelles telles que les phénomènes de Purkinje, de Bezold-Brücke et d'Helmoltz-Kolshrauch.

D'un ensemble de travaux commencés en 1953 nous pouvons actuellement donner les conclusions suivantes :

1. Dès 1938 E. P. Fortin démontrait l'existence d'un deuxième pôle synaptique aux récepteurs rétiniens (petits organes de Fortin). Il a fallu attendre 1953 pour que J. Segal le fasse intervenir dans une théorie du chromatisme. Cet auteur est, dans les faits très proche de la réalité : il a bien vu que le chromatisme se développait selon l'épaisseur rétinienne et non en surface, au niveau des seuls cônes, comme on le pensait jusqu'alors. Mais le postulat trichromatique l'a conduit à rechercher trois couches rétiniennes et nous ne pouvons accepter ses arguments en faveur d'un récepteur pour le rouge situé dans l'épithélium pigmentaire. Le récepteur rétinien est donc bipolaire et fait de deux organes différenciés joints par une fibre. Ces deux organes ont une situation anatomique réciproque particulière. L'un d'eux est enchassé dans l'épithélium pigmentaire (cône ou bâtonnet); l'autre se trouve dans la couche des synapses. Le pôle synaptique est décalé par rapport au pôle pigmentaire. C'est ainsi qu'à la plage arrondie des récepteurs fovéaux correspond un anneau plus périphérique occupé par leurs organes synaptiques. Cette disposition est particulièrement nette au centre de la rétine où la perception chromatique est la plus fine. Mais nous avons démontré que ce « décrochage » annulaire des deux pôles de récepteurs rétiniens se retrouvait dans des zones plus

périphériques et jouait un rôle important dans la perception chromatique latérale. La rétine présente donc une série de zones annulaires où la concentration relative des deux pôles de ses récepteurs varie brusquement. Ces zones sont en outre topographiquement décalées; la zone synaptique étant à la fois plus superficielle et plus périphérique que la zone des récepteurs classiques.

2. Il existe de bons arguments en faveur du mécanisme photopigmentaire de la perception lumineuse. Le pigment unanimement accepté est le pourpre rétinien. Bien qu'il en existe plusieurs dérivés photolytiques, leur caractérisation est assez univoque pour que spectrométriquement on ne puisse finalement distinguer que le pourpre et son dérivé qui est un pigment jaune. Ces deux groupes de pigments ont une répartition topographique constante. Le pourpre existe en grande quantité dans l'épithélium pigmentaire où il peut prendre une forme cristalline. Il imprègne la couche des cônes et bâtonnets. Son dérivé photolytique imprègne les fibres et la couche des synapses et s'accumule à ce niveau pour y former la *macula lutea*. A la répartition topographique des pôles du récepteur rétinien correspond donc une répartition des pigments : pourpre pour le pôle pigmentaire, jaune pour le pôle synaptique. Pigment de l'épithélium pigmentaire et pigment de la *macula* constituent des masses dont le rôle se réduit à celui de filtres sélectifs. Compte tenu de la faible demande des récepteurs en pigment photosensible, la masse de ces filtres peut être considérée comme constante.

3. Le récepteur est polarisable. C'est vraisemblable car chacune de ses extrémités est munie d'un pigment différent et est donc le siège de phénomènes photoélectriques quantitativement différents. Pour une longueur d'onde donnée la polarisation peut être positive, négative, ou indifférente. Pour un même récepteur il y a donc possibilité de trois « réponses ». Or on a démontré que, suivant la longueur d'onde, une même fibre rétinienne pouvait donner trois types de réponse : on, off, on-off. Ce sont les longueurs d'ondes 575, 510 et 460 mμ qui correspondent le mieux aux trois modalités de polarisation des récepteurs.

Ces longueurs d'onde correspondent aux maximums (575 et 460) et au minimum (510) d'absorption différentielle. Le maximum d'absorption différentielle est déterminé par l'un ou l'autre des pigments suivant qu'il s'agit de 575 ou 460. De part et d'autre de ces points privilégiés, l'absorption différentielle des deux pigments varie systématiquement. S'il n'y a que trois réponses possibles pour une fibre rétinienne la signalisation du message chromatique implique la mise en jeu d'une population de récepteurs. Suivant la longueur d'onde la probabilité d'obtenir un des trois types de réponse est variable. Ceci conduit à admettre la « non réponse » à l'excitation dans le système de signalisation.

La preuve de ce mécanisme est apportée par le phénomène de Bezold-Brücke : le rouge vire au jaune lorsqu'on augmente l'intensité lumineuse de la source. A l'augmentation d'intensité lumineuse correspond une

augmentation de la densité d'excitation rétinienne : la tonalité se stabilise lorsque la probabilité maximale du type correspondant d'excitation est atteinte. Il est facile d'ailleurs de démontrer que le phénomène de Bezold-Brücke s'ordonne autour des deux points d'absorption différentielle maximale (575 et 460). On constate qu'il est proportionnel à la différence des quanta de la longueur d'onde considérée et du point privilégié correspondant 575 ou 460. Mais que cette proportionnalité est différente selon qu'il s'agit de 575 ou de 460. Il apparaît donc que le message chromatique est transmis au cerveau sous la forme d'un canevas dont la différenciation est assurée par la plus ou moins grande densité des influx par rapport à la population des récepteurs excitables. Des mouvements oculaires de faible amplitude mais permanents (parfaitement connus) permettent de faire alterner les influx d'ouverture et de fermeture. Le canevas différentiel est donc en fait la sommation temporelle des influx provoqués par l'exploration en va et vient du sujet examiné. Il est d'ailleurs démontré que si par un stratagème simple on oblige un point précis de la rétine à fixer une tache colorée, la sensation chromatique s'évanouit très rapidement. La persistance, pendant quelques secondes, de l'impression colorée première, met bien en évidence une mémorisation des canevas différentiels successifs, dont la durée est juste suffisante pour permettre leur exploitation sensorielle.

4. Du fait que les diverses longueurs d'ondes du spectre sont l'objet d'une différenciation énergétique, il ne découle pas obligatoirement que ces différences soient perçues chromatiquement. Le fondement du phénomène chromatique réside dans les particularités anatomiques dont nous avons traité aux chapitres 1 et 2 : Décalage topographique de deux pôles du récepteur, et existence pour chacun d'eux d'un filtre fixe. Ce dispositif anatomique fait que, d'une même source lumineuse, deux zones voisines de rétine reçoivent une impression qualitativement différente. En raison de l'invariance des filtres la différence perçue est toujours la même, pour une même longueur d'onde. La construction, dans ces conditions, d'un code chromatique correspondant au code énergétique n'offre pas de difficulté. Prenons le cas du jaune et du bleu (575-460). Le jaune induit la polarisation par l'intermédiaire des récepteurs classiques et le bleu par l'intermédiaire des organes synaptiques. Autant dire schématiquement que le jaune semble perçu par la *fovea* et le bleu par la *macula* juxta fovéale. Si l'on mélange des flux presque égaux, de jaune, 575, et de bleu, 460, la sensation correspondante est achromatique. La confrontation fovéo-maculaire de ce flux lumineux n'apporte en effet aucun élément différentiel. Le jaune, 575, et le bleu, 460, « saturant » un des pôles du récepteur, ils sont complémentaires des longueurs d'onde qui tendent à saturer le pôle opposé. Il faut seulement augmenter d'autant plus le flux de la longueur d'onde complémentaire que celle-ci est plus éloignée du point de saturation. On peut en effet rendre le jaune, 575, complémentaire de toutes les longueurs d'onde inférieures à 460, et le bleu, 460, de toutes celles qui sont supérieures à 575.

Les longueurs d'onde comprises entre 575 et 460 se partagent les deux types de polarisation de part et d'autre d'une zone neutre située autour de 500-510. La vérification en est apportée par le fait qu'en mélangeant en proportions diverses des flux jaune (575) et bleu (460) on obtient les variétés de vert comprises entre ces deux longueurs d'onde dans le spectre. Il se trouve que la confrontation fovéo-maculaire entraîne pour ces longueurs d'onde une forte différenciation, car l'absorption des deux pigments est très différente dans cette zone, de part et d'autre de la zone 500-510. Or le mélange de toutes les radiations spectrales étant forcément achromatique, l'existence du groupe des verts implique celle de leurs complémentaires. Nous avons vu que la zone 500-510 correspond à une absorption différentielle nulle des deux pigments et que pour ces longueurs d'onde la polarisation des récepteurs devient indifférente. Il apparaît plus exact de dire que de part et d'autre de 500-510, la probabilité d'excitation des deux extrémités du récepteur devient de plus en plus grande et qu'elle tend à un maximum vers 500-510. Compte tenu de la grande luminosité de ces longueurs d'onde il apparaît logique de penser qu'elles correspondent à une proportion de plus en plus considérable de réponses « on-off ». Leurs complémentaires ne peuvent se trouver que dans des zones où la probabilité des réponses « on » ou « off » est insuffisante pour assumer une complémentarité avec les « pôles » « on » et « off » du spectre (575 et 460) c'est-à-dire à ses deux extrémités qui se voient, de ce fait, douées d'une apparence colorée spéciale qui est le pourpre.

5. Le double décalage topographique des pôles du récepteur rétinien fait qu'un même récepteur peut devoir sa polarisation à une excitation de chacun de ses pôles par une longueur d'onde différente. C'est la phase du phénomène de Helmoltz-Kolshrauch. L'analyse du phénomène de Bezold-Brücke démontre que le pôle 460 est moins sensible aux variations de luminance que le pôle 575. Lorsque la luminance s'abaisse, la probabilité d'excitation du pôle 460 devient de plus en plus grande par rapport à celle du pôle 575. C'est la base du phénomène de Purkinje.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

ENDOCRINOLOGIE. — *Métabolisme électif du glucuronide de testostérone-4-^{14}C en C 19-5β-stéroïdes-^{14}C chez l'Homme.* Note (*) de MM. **Paul Robel**, **Roméo Émiliozzi** et **Étienne-Émile Baulieu**, présentée par M. Robert Courrier.

Du glucuronide de testostérone-4-^{14}C est administré par voie intraveineuse à deux hommes normaux. Seuls des métabolites 5 β-androstane-stéroïdes-^{14}C sont isolés de l'urine, à l'exclusion des métabolites 5 α correspondants. Les 5 β-androstanediol et 5 β-androstérone représentent chacun environ 5 % de la radioactivité injectée. La testostérone-1.2-^{3}H injectée simultanément donne 2 % de 5 β-androstanediol-^{3}H, 6 % de 5 β-androstérone-^{3}H et plus de 10 % de métabolites-^{3}H-5 α correspondants. La transformation de testostérone en glucuronide de testostérone est estimée à 5 %, dont environ 15 % sont éliminés dans les urines. S'opposant à la notion classique de détoxication, ces faits montrent le « métabolisme ultérieur » d'un glucuronide hormonal chez l'Homme; ce métabolisme électif vers les métabolites 5 β ne se ramène pas à celui de l'hormone libérée par l'activité glucuronidasique de l'organisme.

La testostérone donne naissance chez l'Homme à des C 19-stéroïdes saturés, 17-oxostéroïdes et 17β-hydroxystéroïdes, qui s'éliminent dans les urines conjugués aux acides glucuronique et sulfurique. La formation des 17-oxostéroïdes et des 17-hydroxystéroïdes se fait selon deux voies métaboliques distinctes ([1]); dans chacune, les deux structures 5α et 5β sont représentées. Une fraction de la testostérone (0,2-1 %) est éliminée dans les urines, conjuguée à l'acide glucuronique vraisemblablement au niveau de l'hydroxyle en C 17 [([2]), ([3])].

L'hydrosolubilité, la faible concentration plasmatique et la clearance rénale élevée des glucuronides de stéroïdes les font considérer comme des formes de « détoxication » par excellence. L'injection de glucuronide d'androstérone tritié qui s'élimine complètement dans les urines et sans modification ([4]) confirme ce point de vue. Pourtant le glucuronide de testéstérone étant un glucuronide d'hormone et non de métabolite (comme l'androstérone) et la concentration dans le sang de testostérone libérable par la β-glucuronidase étant du même ordre que celle de la testostérone elle-même ([5]), on peut imaginer qu'il constitue une forme de transport de l'hormone susceptible d'être métabolisée.

De la testostérone-1.2-^{3}H (activité spécifique : 150 μC/μg) et du glucuronide de testostérone-4-^{14}C (activité spécifique : 0,6 μC/mg) sont injectés ensemble à deux hommes normaux par voie intraveineuse. Le glucuronide est synthétisé en faisant réagir de la testostérone-4-^{14}C avec le 1α-D-bromo-1-désoxy-2.3.4-triacétylglucopyranosyl uronate de méthyle et, après saponification du produit de condensation (F 180-185°, théorie 186-188°), le glucuronide de testostérone-^{14}C sel de sodium obtenu est purifié par chromatographie de partage et vérifié à l'aide de glucuronide de testostérone analytique ($C_{25}H_{35}O_8Na$, $3H_2O$, calculé %, C 55,54; H 7,64; Na 4,25; trouvé %, C 55,68; H 7,84; Na 4,43) ([6]). Les stéroïdes

des urines de 4 jours sont isolés et identifiés après une hydrolyse différentielle pour les sulfates et les glucuronides, et les mesures de radioactivité faites avec un compteur à scintillation. Les rapports $^{14}C/^{3}H$ [7] sont mesurés sur des fractions purifiées; la valeur R ($^{14}C/^{3}H$ d'un métabolite divisé par $^{14}C/^{3}H$ des produits injectés) exprime le rapport de contribution du glucuronide de testostérone-^{14}C et de la testostérone-^{3}H à la formation d'un métabolite; elle est, en effet, également calculable selon le rapport : conversion du glucuronide de testostérone-^{14}C/conversion de la testostérone-^{3}H en le métabolite considéré.

Tableau I.

Injection de glucuronide de testostérone-^{14}C (GT-^{14}C) *et de testostérone*-^{3}H (T-^{3}H) *à un homme normal.*

	T-^{3}H.	GT-^{14}C.	$^{14}C/^{3}H$	R (**)
Injectés	2,4 µC, 0,02 µg.	2,5 µC, 4,1 mg.	1,4.	-
Métabolites urinaires	C(%) (*).	C(%).		
Sulfate-androstérone	4,2	< 0,1	<0,01	<0,01
Sulfate-isoandrostérone	1,2	< 0,1	<0,01	<0,01
Glucuronide-androstérone	4,1	< 0,1	<0,01	<0,01
» -androstanediol	1,2	< 0,1	~0,05	<0,1
Sulfate-5β-androstérone	0,7	0,4	0,8	0,6
Glucuronide-5β-androstérone	5,2	6,0	1,7	1,2
» -5β-androstanediol	2,7	8,7	4,5	3,3
» -testostérone	-	16,2	-	-

(*) C % : conversion (en pourcentage) de produit injecté en métabolite urinaire.
(**) $^{14}C/^{3}H$ du métabolite divisé par $^{14}C/^{3}H$ des produits injectés.
- : non mesuré.

Expérience I (tableau I). — 1° Moins du tiers du ^{14}C injecté sous forme de glucuronide de testostérone est éliminé dans les urines sous forme de métabolites connus, dont 50 % de glucuronide de testostérone-^{14}C lui-même. On ne peut donc qualifier le glucuronide de testostérone de produit final

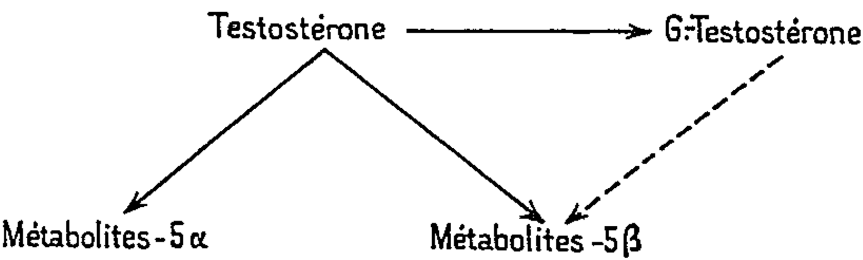


Fig. 1.

sans autre destin que d'être éliminé dans les urines. 2° Il n'y a pratiquement aucun 5α-stéroïde-^{14}C dans les urines alors qu'on trouve les métabolites 5α de la testostérone-^{3}H injectée en même temps. Il est donc exclu qu'une fraction notable (> 1 %) du glucuronide de testostérone ^{14}C donne naissance à de la testostérone-^{14}C mise à son tour en circulation dans les délais de l'expérience. 3° La formation, au contraire, des métabolites 5β à partir du glucuronide de testostérone-^{14}C est très notable, et ce résultat

joint aux considérations précédentes, oblige à postuler une voie métabolique nouvelle (pointillé sur la figure 1). 4° L'importance de la formation du 5β-androstanediol-^{14}C par rapport à celle du 5β-androstérone-^{14}C contraste avec les quantités des stéroïdes ^{3}H correspondants provenant de la testostérone-^{3}H. Le mécanisme intime de la formation des métabolites ^{14}C ne peut être déduit de ces résultats, d'autant qu'on ne sait pas les modalités de la glucuroconjugaison du 5β-androstanediol. Compte tenu de la voie directe testostérone → 5ξ-androstane-3α, 17β-diols ([1]), on peut envisager une Δ^4-réductase réduisant spécifiquement la testostérone glucuronide en 5β-stéroïde(s) et la possibilité d'une séquence testostérone glucuronide → 5β-androstanediol (glucuronide) → 5β-androstérone (glucuronide et sulfate) (*fig.* 2, pointillé). 5° Le taux de production de la testostérone chez l'Homme étant de 4-10 mg, l'injection de plus de 2 mg de testostérone-^{14}C glucuroconjuguée est relativement importante et prévient le calcul du taux de production de la testostérone endogène.

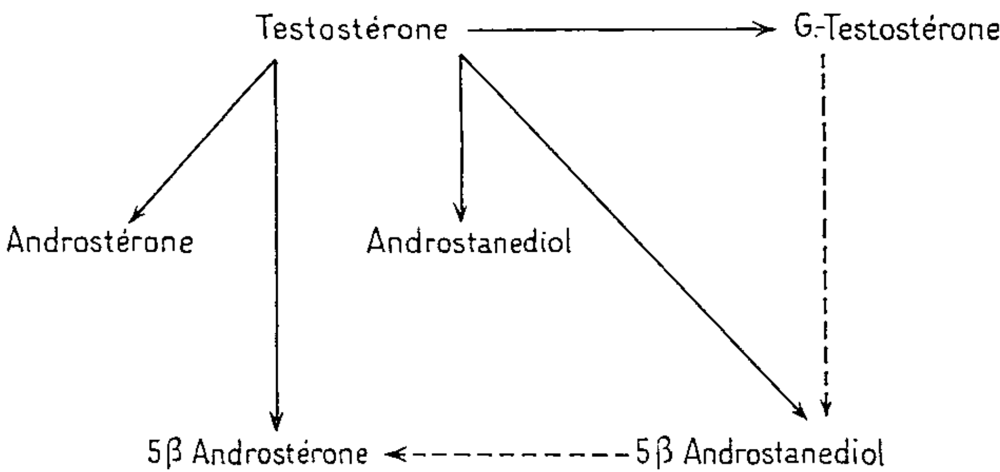


Fig. 2.

TABLEAU II.

Injection de glucuronide de testostérone-^{14}C (GT-^{14}C) et de testostérone-^{3}H (T-^{3}H) à un homme normal.

	T-^{3}H.	GT-^{14}C.	^{14}C/^{3}H.	R (**).
Injectés	7,6 μC., 0,05 μg.	0,22 μC., 0,37 mg.	0,07.	–
Métabolites urinaires	C (%) (*).	C (%).		
Sulfate-androstérone	3,6	–	–	< 0,01
Sulfate-isoandrostérone	1,4	–	–	< 0,01
Glucuronide-androstérone	7,1	–	–	< 0,01
» -androstanediol	0,9	–	–	< 0,01
Sulfate-5β-androstérone	0,7	–	–	–
Glucuronide-5β-androstérone	5,3	3,8	0,05	0,7
» -5β-androstanediol	1,8	4,3	0,16	2,3
» -testostérone	0,6	11,0	1,28	18,3

(*), (**), – : *voir* notes du tableau I.

Expérience II (tableau II). — L'injection d'une faible quantité de glucuronide de testostérone-^{14}C permet le calcul de la conversion de testostérone en testostérone glucuronide (1/R), soit environ 5 %. La production de testostérone calculée à partir de l'activité spécifique du glucuronide de

testostérone urinaire est de 6,8 mg/jour. Le faible taux de production de glucuronide de testostérone et la faible conversion de testostérone en glucuronide de testostérone limitent l'influence quantitative du métabolisme électif du glucuronide de testostérone sur l'équilibre des métabolites urinaires de la testostérone, du moins dans des circonstances physiologiques.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) E.-E. Baulieu et P. Mauvais-Jarvis, *Endocrine Society Meeting*, 1963, Abstract n° 68.
(2) R. W. H. Edwards et A. E. Kellie, *Chem. Ind.*, 1956, p. 250.
(3) W. H. Fishman et H. G. Sie, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 335.
(4) P. K. Siiteri et S. Lieberman, *Biochemistry*, 2, 1963, p. 1171.
(5) A. E. Kellie, 1963, Communication personnelle.
(6) R. Emiliozzi, à paraître.
(7) ^{14}C et ^{3}H en impulsions par minute.

(*Unité de Recherches sur le Métabolisme moléculaire
et la Physio-Pathologie des Stéroïdes,
Institut National d'Hygiène; Service de Chimie biologique,
Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Les flavonosides de la baie dans le genre* Vitis. Note (*) de M. **Pascal Ribéreau-Gayon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans les pellicules des raisins noirs nous avons identifié quatre flavonosides : kaempférol-3-monoglucoside, quercétol-3-monoglucoside, myricétol-3-monoglucoside, et un hétéroside du quercétol contenant de l'acide glucuronique. Les variétés blanches se différencient des variétés noires par l'absence constante du dérivé du myricétol.

Les pigments flavoniques du raisin ont été beaucoup moins étudiés que les anthocyanes. Williams et Wender (1) d'une part, Masquelier et Point (2) d'autre part, ont identifié, dans les pellicules de raisins blancs, le quercétol-3-monoglucoside (isoquercitroside). Par ailleurs Hennig et Burkhardt (3) notent que le raisin et le vin contiennent des dérivés du quercétol et du myricétol.

L'étude détaillée de la répartition de ces pigments dans les pellicules de raisins nous a montré la présence de trois, ou de quatre hétérosides flavoniques selon qu'il s'agit de variétés blanches ou de variétés noires. Les pellicules, séparées des pulpes à la main, sont épuisées à plusieurs reprises par HCl à 1 %; à partir de cette solution aqueuse on extrait les flavonosides par l'acétate d'éthyle; ce solvant est chassé sous vide et le résidu sec obtenu repris par quelques gouttes d'alcool à 95°. Dans le cas des raisins noirs cette solution est colorée par une fraction des pigments anthocyaniques qui est soluble dans l'acétate d'éthyle mais ne perturbe pas la séparation des flavonosides.

Cette séparation est effectuée par chromatographie à deux dimensions sur papier Whatman n° 1 en utilisant comme solvant le butanolacétique (couche supérieure du mélange; butanol normal : 4; acide acétique : 1; eau : 5) et l'acide acétique à 15 %; dans le cas des raisins noirs (Cabernet-Sauvignon, Merlot, Seyve-Villard 18.315) on observe sur les chromatogrammes quatre pigments dont les caractéristiques sont données dans un tableau; à partir des raisins blancs (Semillon, Sauvignon et Seyve-Villard 23.410) on observe uniquement les pigments 1, 2 et 4 du tableau et leurs concentrations sont nettement plus faibles.

Caractéristiques des flavonosides du raisin.

	R_f.				
N°.	Butanol acétique.	Acide acétique 15 %.	Fluorescence ultraviolette + NH_3.	Maximums d'absorption (mμ).	Identification.
1.....	0,69	0,54	Jaune vert	350, 267	Kaempférol-3-monoglucoside
2.....	0,57	0,41	Jaune	363, 259	Quercétol-3-monoglucoside
3.....	0,50	0,32	Jaune doré	365, 252	Myricétol-3-monoglucoside
4.....	0,50	0,42	Jaune	362, 259	Quercétol-3-monoglucuronoside

L'identification des pigments du tableau a été réalisée, après fractionnement par chromatographie sur papier à l'échelle préparative, à l'aide des tests suivants :

Fluorescence. — Exposés en lumière de Wood et en présence de vapeur d'ammoniaque, les hétérosides des différents flavonols ont des fluorescences particulières signalées par Harborne [4] : jaune vert pour les dérivés du kaempférol, jaune pour les dérivés du quercétol, jaune doré pour les dérivés du myricétol.

Comparaison des R_f. — Les pigments 1 et 2 ont les mêmes R_f dans les deux solvants indiqués que des échantillons de référence du kaempférol-3-monoglucoside et du quercétol-3-monoglucoside [11]; étant donné les relations entre structures chimiques et valeurs de R_f [5], le pigment 3 correspond au myricétol-3-monoglucoside. Le pigment 4 a des R_f différents de ceux du quercétol-3-rhamnoglucoside (rutoside); par ses valeurs de R_f il ne correspond à aucun des dérivés du quercétol courants [4]; cependant la valeur assez élevée obtenue dans l'acide acétique à 15 % indique que le groupement OH en position 3 est engagé dans une liaison hétérosidique.

Spectroscopie dans l'ultraviolet. — Les pigments 1 et 2 ont les mêmes maximums d'absorption que les échantillons de référence du kaempférol-3-monoglucoside et du quercétol-3-monoglucoside; les valeurs obtenues pour le pigment 3 sont en accord avec les nombres donnés dans la littérature [6] pour le myricétol et ses dérivés. Le pigment 4 a les mêmes maximums d'absorption que les dérivés du quercétol substitués en position 3.

Chromatographie sur couche mince de polyamide. — Egger [7] a montré que dans ces conditions (solvant; eau : 4; éthanol : 2; acétylacétone : 1) les R_f des flavonosides varient peu avec la nature de l'aglycone et dépendent essentiellement de la nature des liaisons hétérosidiques; le R_f augmente quand le nombre de résidus glucidiques dans la molécule de l'hétéroside augmente. Par leurs R_f (0,23), les pigments 1, 2 et 3 correspondent à des 3-monoglucosides; par contre le pigment 4 a un R_f (0,05) qui ne correspond à aucun des pigments signalés par Egger.

Hydrolyse acide. — Cette hydrolyse est réalisée au bain-marie à 100° pendant 20 mn et en milieu HCl 2 N. Les flavonols résultant de l'hydrolyse sont identifiés par chromatographie sur papier, par comparaison avec des produits de référence [11], en utilisant comme solvant le butanol acétique et le solvant « Forestal » (acide acétique : 300; eau : 100; acide chlorhydrique concentré : 30).

Les résidus glucidiques sont identifiés également par chromatographie sur papier. A partir des pigments 1, 2 et 3 on obtient du glucose et à partir du pigment 4 de l'acide glucuronique qui donnent deux taches correspondant à l'acide proprement dit et à sa lactone qui apparaît lors du traitement en milieu acide pendant l'hydrolyse.

L'identification dans le raisin d'un flavonoside contenant de l'acide glucuronique est sans doute un fait nouveau intéressant; un tel hétéroside

a déjà été signalé dans les feuilles de *Phaseolus vulgaris* ([8]), il s'agit cependant d'un type de pigment peu connu.

La présence du myricétol-3-monoglucoside uniquement dans les raisins des variétés noires, c'est-à-dire contenant des anthocyanes, est un autre fait nouveau sur lequel il convient d'insister. Le myricétol est le seul des trois flavonols identifiés dans le raisin dont le noyau benzénique latéral soit trihydroxylé. Or on sait que les raisins noirs contiennent des anthocyanes ([9]) en majeure partie dérivées du delphinidol, c'est-à-dire trihydroxylées sur le noyau latéral. Il semble donc que la possibilité pour la vigne de synthétiser des anthocyanes dans la baie soit liée à la possibilité de trihydroxylation du noyau latéral des molécules en C_{15} des flavonoïdes.

Notons également que nous n'avons pas rencontré, entre les variétés de raisins, de différences dans la nature des liaisons hétérosidiques des flavonosides comme nous en avons mis en évidence dans le cas des anthocyanosides ([10]).

Si l'on applique au vin les méthodes précédentes, on constate, au bout de quelques mois de conservation, que les hétérosides flavoniques du raisin ont presque entièrement disparus. Ceci s'interprète par une hydrolyse de ces pigments; en effet on retrouve constamment, tout au moins dans les vins rouges, les aglycones (kaempférol, quercétol et myricétol) qui, à l'état libre, sont absents dans les pellicules de raisin. Dans les vins blancs, les flavonols sont présents à l'état de traces seulement et l'on peut affirmer, avec Hennig et Burkhardt ([3]), que ces corps ne participent pas à la coloration des vins blancs comme on l'admet généralement.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

([1]) B. L. WILLIAMS et S. W. WENDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4372.

([2]) J. MASQUELIER et G. POINT, *Bull. Soc. pharm. Bordeaux*, 92, 1954, p. 33.

([3]) K. HENNING et R. BURKHARDT, *Weinberg und Keller*, 7, 1960, p. 1.

([4]) J. B. HARBONE, *J. Chromatography*, 2, 1959, p. 581.

([5]) E. C. BATE-SMITH et R. G. WESTALL, *Biochem. Biophys. Acta*, 4, 1950, p. 527.

([6]) L. JURD, in *The Chemistry of Flavonoid compounds*, T. A. Geissman, Pergamon Press, 1962.

([7]) K. EGGER, *Z. analyt. Chem.*, 182, 1961, p. 161.

([8]) C. A. MARSH, *Nature*, 4473, 1955, p. 177.

([9]) P. RIBÉREAU-GAYON, *Recherches sur les anthocyanes des végétaux. Application au genre* Vitis (*Thèse Sciences physiques*, Paris, 1959).

([10]) P. RIBÉREAU-GAYON, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 591.

([11]) Des produits de référence nous ont été fournis par le Professeur R. Paris, les Docteurs E. C. Bate-Smith, K. Egger et J. B. Harborne.

(*Laboratoire d'œnologie et Chimie agricole, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

HISTOCHIMIE. — *Coloration différentielle des inclusions lipidiques et terpéniques des pseudophylles du Pin maritime au moyen du réactif nadi.* Note (*) de MM. **Roger David** et **Jean-Pierre Carde**, transmise par M. Pierre Dangeard.

L'utilisation d'un réactif nadi modifié permet de distinguer les diverses inclusions soudanophiles : les gouttelettes d'essence sont colorées en bleu noir, les inclusions lipidiques en rouge pourpre, la couleur de l'oléorésine située dans la cavité des canaux varie de l'indigo au violet, probablement en fonction des proportions respectives d'essence et d'acides résiniques.

On sait que certaines substances telles que l'acide osmique, le rouge et le noir Soudan, colorent de la même manière les inclusions lipidiques et terpéniques (essences et résines). Aussi, certains auteurs ont cherché à utiliser d'autres réactifs pour les distinguer les unes des autres.

Zweibaum et Mangenot ([1]), Guilliermond et Mangenot ([2]) en employant le réactif nadi (bleu d'indophénol naissant) sur des cellules épidermiques de feuille d'Iris et des poils sécréteurs de feuilles de Noyer obtiennent une coloration bleue intense des graisses et rose violacé des huiles essentielles. Mais Bargues ([3]) constate que, chez le Pin maritime, toutes les inclusions soudanophiles qui se trouvent dans les divers tissus de la feuille se colorent en bleu violacé avec ce réactif nadi.

On peut cependant distinguer les acides résiniques des autres composés soudanophiles : on sait en effet ([4]) que l'acétate de cuivre donne avec les acides résiniques un résinate de cuivre vert ([5]). Nous avons ainsi constaté que dans les pseudophylles du Pin le contenu soudanophile des canaux sécréteurs est constitué, en partie au moins, par des acides résiniques libres; ces derniers sont ainsi strictement localisés dans la lumière des canaux ([6]).

Mais il restait à distinguer, parmi les autres inclusions soudanophiles, les essences et les lipides. Certaines inclusions du parenchyme chlorophyllien deviennent très volumineuses quand les feuilles vieillissent; or, l'analyse chimique de ces organes montre qu'ils s'enrichissent en stérols avec l'âge; il est donc probable que ces inclusions sont des lipides constitués principalement par des stérides ([7]).

Nous avons alors essayé d'utiliser le réactif nadi ([8]) et nous avons bien obtenu certaines différences de coloration entre les diverses inclusions mais ces différences étaient insuffisantes pour permettre de distinguer à coup sûr les lipides des essences et de plus les résultats étaient inconstants.

En fait, c'est dans un autre but que le réactif nadi avait été primitivement utilisé et qu'il est surtout employé actuellement : la mise en évidence et la localisation des oxydases dans les tissus vivants; les auteurs ([9]) ont reconnu plus récemment que dans ce but les conditions optimales sont

réalisées lorsqu'on opère à un pH égal à 7,2 ([10]) au lieu de 12 (pH du mélange primitivement employé).

L'application aux feuilles de Pin maritime du réactif nadi ainsi modifié nous ayant montré qu'on pouvait distinguer d'une manière plus sûre qu'avec le précédent diverses catégories d'inclusions soudanophiles, nous avons cherché à l'employer pour distinguer les lipides des essences. On parvient à ce résultat en utilisant un réactif préparé au moment de l'emploi en mélangeant : 0,5 ml d'une solution d'α-naphtol à 1 % dans l'alcool à 40° ([11]), 0,5 ml d'une solution aqueuse à 1 % de chlorhydrate de diméthyl-paraphénylène diamine, 49 ml d'une solution tampon phosphatée : 0,05 M (pH 7,2).

Ce réactif donne les colorations suivantes : bleu très foncé avec l'essence de térébenthine ([12]), pourpre plus ou moins foncé avec l'huile des graines du Pin maritime, brun rougeâtre puis rouge vineux avec les acides résiniques ([13]).

Appliqué aux coupes de feuilles de Pin maritime, ce réactif colore de la manière suivante les diverses inclusions soudanophiles : en bleu noir les gouttelettes épidermiques, en rouge pourpre les autres inclusions à l'exception du contenu des canaux sécréteurs qui prend une teinte indigo pour les canaux du parenchyme chlorophyllien et violette pour ceux du tissu péridesmique.

Ainsi tous les tissus sauf l'épiderme et le sous-épiderme contiennent probablement des lipides, les inclusions de l'épiderme correspondant à de l'essence; quant au contenu de la cavité des canaux sécréteurs il est sans doute formé d'un mélange d'essence et d'acides résiniques en proportions variables suivant les canaux (du parenchyme chlorophyllien et du péridesme).

Les meilleures colorations sont obtenues en opérant de la manière suivante : les coupes effectuées avec un rasoir à main, sur des organes frais, ou à l'aide d'un microtome, après congélation, sont placées dans le réactif fraîchement préparé et maintenues pendant une durée de 1 h à 1 h 30 mn ([14]); elles peuvent ensuite être montées à la glycérine, au sirop d'Apathy ou au sirop de lévulose. Les colorations se conservent pendant 12 à 72 h.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) J. Zweibaum et G. Mangenot, *C. R. Soc. Biol.*, 89, 1923, p. 540-542.

([2]) A. Guilliermond et G. Mangenot, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 600.

([3]) Bargues, *Recherches sur les feuilles de Pin maritime* (*Thèse Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1929).

([4]) Hannig, *Z. Bot.*, t. 14, 1922.

([5]) R. David, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2635.

([6]) R. David, C. Bernard, M. Duquerois, P. Guedon et J. Angeli, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 715.

([7]) R. David, C. Bernard-Dagan et C. Callede-Sieuzac, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1668.

(8) Ce réactif est obtenu de la manière suivante : solution alcaline aqueuse d'α-naphtol à 1 % : une goutte; solution aqueuse de chlorhydrate de diméthylparaphénylène diamine à 1 % : une goutte; eau distillée : XX gouttes. On utilise ce mélange 48 h après l'avoir préparé. Le pH de ce réactif est égal à 12.

(9) G. Gomori, *Microscopic Histochemistry, Principles and Practice,* University of Chicago Press, Chicago, 1952, cité par W. A. Jensen, *Botanical Histochemistry,* W. H. Freeman and Company, 1962.

(10) Pour la préparation du réactif on utilise alors une solution alcoolique d'α-naphtol et une solution tampon phosphatée.

(11) Cette solution doit être conservée à l'obscurité et ne peut être utilisée que pendant une quinzaine de jours.

(12) L'essence est agitée avec le réactif dans un tube à essais.

(13) On dissout l'huile ou la colophane dans de l'éther et l'on agite fortement avec le réactif.

(14) Le réactif est placé dans une boîte de Pétri; on contrôle périodiquement au microscope la progression de la coloration.

(*Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

TOXICOLOGIE. — *La vitamine C comme antidote dans les cas d'intoxication par les doses mortelles de mercure.* Note (*) de MM. **Momčilo Mokranjac** et **Čeda Petrović**, présentée par M. René Fabre.

La vitamine C peut servir, dans les conditions données, comme un antidote sûr, même dans les cas d'intoxication par des doses 100 % mortelles de sels de mercure.

Nous avons antérieurement démontré [1] que la vitamine C peut être utilement appliquée comme antidote dans les cas d'intoxication par des doses létales de plomb. Dans ce travail nous exposerons brièvement les résultats que nous avons obtenus en utilisant la vitamine C comme antidote dans les cas d'intoxication par des doses mortelles de sels de mercure.

Dans la présente Note, nous exposerons les premiers résultats de nos recherches faites en utilisant pour nos expériences les cobayes.

Nous avons d'abord, dans une grande série d'expériences, déterminé les doses DL_{100} pour les cobayes. Ces expériences nous ont montré que la dose 100 % mortelle pour les cobayes est de 14,3 mg par kilogramme du poids d'animal. La détermination de cette dose a été faite sur une trentaine d'animaux. Tous les animaux ont succombé dans un délai variant généralement entre 22 et 50 h (80 %) et exceptionnellement jusqu'à 125 h.

Une fois la dose de DL_{100} déterminée, nous avons commencé les expériences avec la vitamine C. Ces expériences ont été faites en quatre séries.

Dans la première série d'expériences, les cobayes recevaient d'abord pendant 6 jours 0,2 g de vitamine C par voie buccale. Le 6e jour nous avons donné à tous les animaux d'expérience (20) les doses de chlorure de mercure que nous avons d'abord déterminées comme étant 100 % mortelles pour cobayes. Après l'intoxication des animaux on a continué à leur donner 0,2 g de vitamine C par jour, et l'on a observé les animaux. Les deux ou trois premiers jours après l'intoxication, les animaux perdaient un peu de poids, mais continuaient à manger et à se comporter presque normalement. On continua toujours à donner aux animaux 0,2 g de vitamine C par jour pendant 20 jours après l'intoxication. Tous les animaux traités de la sorte ont survécu. Le 20e jour on a cessé l'expérience, tous les animaux de l'expérience étant considérés comme sauvés. Cependant, on a continué de les observer encore, et maintenant, plusieurs mois après l'intoxication, ils se portent toujours bien.

Dans la suite nous avons voulu voir ce qui se passerait si les animaux n'étaient pas traités par la vitamine C avant l'intoxication. Pour cela nous avons donné aux cobayes directement la dose mortelle des sels de mercure, et tout de suite après la vitamine C (0,2 g) en continuant de leur donner la vitamine C les jours suivants. De 25 animaux traités de la sorte, 9 ont succombé entre les 3e et 8e jours. Les autres ont survécu à l'intoxication.

La troisième série d'expériences devait nous montrer si une seule dose de la vitamine C donnée après l'intoxication pouvait sauver l'animal. Les animaux de cette série, ont reçu, sans aucune préparation, la dose létale du sel de mercure, et tout de suite après de la vitamine C (1 g). Mais on n'a pas continué les jours suivants à leur donner de la vitamine. De 10 animaux de cette expérience, 8 ont succombé entre 43 et 250 h après l'intoxication. Donc la préparation des animaux par le traitement préalable par la vitamine C a joué un rôle essentiel dans le traitement des animaux intoxiqués par le chlorure de mercure.

Dans la série suivante d'expériences nous voulions éclaircir plus encore l'importance du traitement préalable par la vitamine avant l'intoxication. On a donné aux 20 cobayes, pendant 6 jours, 0,2 g de la vitamine C par jour. Le 6e jour les animaux ont été intoxiqués par la dose 100 % mortelle de chlorure de mercure mais on n'a pas continué à leur donner la vitamine C. De tous ces animaux 2 seulement ont succombé à l'intoxication et cela entre 45 et 124 h.

Il va de soi que pour chaque série d'expériences on avait un lot d'animaux de contrôle.

En essayant d'expliquer théoriquement l'action non seulement favorable, mais capitale de la vitamine C dans ces intoxications par les doses mortelles de mercure, puisque, comme on l'a vu dans la première expérience, 100 % des animaux intoxiqués par les doses létales de sel de mercure ont été sauvés, nous avons d'abord pensé qu'il s'agissait peut-être d'une réaction d'oxydo-réduction, autrement dit que la vitamine C a provoqué une réduction du sel mercurique en sel mercureux (calomel), insoluble, et par conséquent non toxique. Mais les deuxième et troisième séries de nos expériences, que nous avons relatées plus haut, ne parlent pas en faveur de cette explication. Nous poursuivons les expériences en vue d'essayer d'expliquer cette action de la vitamine C.

Mais, en tout cas, les résultats exposés dans cette Note montrent que la vitamine C peut servir, dans les conditions déterminées, comme un antidote absolument sûr dans les intoxications par les doses mortelles de sels de mercure.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) M. Mokranjac, S. Radmić et D. Soldatović, *Acta Pharm. Jugosl.*, 12, 1962, p. 3.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté de Pharmacie, Belgrade.*)

CHIMIE PHARMACEUTIQUE. — *Sur les produits de condensation des cyclanones avec les aminoaldéhydes aromatiques et leur activité cholérétique.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Nguyen D. Xuong** et **Nguyen V. Bac**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

On a étudié la condensation des *p*-N, N-dialcoylaminobenzaldéhydes et de l'aldéhyde *p*-acétaminobenzoïque avec plusieurs cyclanones, et recherché le pouvoir cholérétique de certains des produits ainsi obtenus; il est montré que cette propriété est sous la dépendance étroite de la nature du cycle cyclanique.

On sait que la réaction de condensation des aldéhydes aromatiques et hétérocycliques nucléaires avec les cyclanones a été beaucoup étudiée ([1]) et que, dans le cas des cyclanones ayant les deux groupements —CH_2— voisins du carbonyle libres tous les deux, on aboutit aisément à des *bis*-arylidène-cyclanones dont certaines possèdent des propriétés cholérétiques prononcées (cas de la *bis*-vanillydène-2.6 cyclohexanone-1, largement utilisée en thérapeutique). Toutefois, dans ce type de condensation, des aldéhydes aminés n'ont été que rarement mis en jeu : seul l'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque a été utilisé dans des réactions de condensation avec la cyclopentanone, la cyclohexanone et la méthyl-4 cyclohexanone ([2]), les composés obtenus n'ayant d'ailleurs pas été étudiés au point de vue pharmacologique.

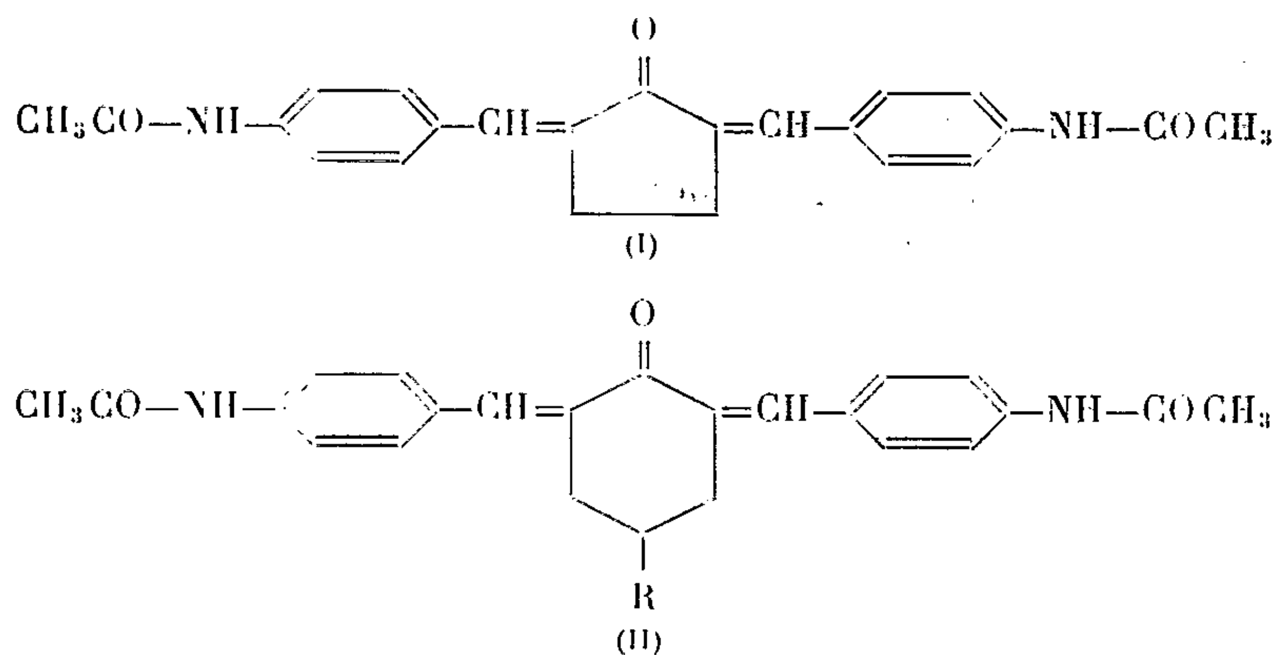
Nous avons voulu combler cette lacune partiellement, d'une part, en préparant un certain nombre de *bis*-arylidène-cyclanones dérivées de plusieurs aminoaldéhydes (outre l'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque, nous avons utilisé l'aldéhyde *p*-diéthylaminobenzoïque et l'aldéhyde *p*-acétaminobenzoïque) et, d'autre part, en recherchant les propriétés cholérétiques éventuelles de certaines des substances ainsi obtenues.

La technique des condensations que nous avons adoptée est celle, classique, de Wallach : elle consiste à faire réagir 2 mol d'aldéhyde sur 1 mol de cyclanone en solution dans l'éthanol, en présence de petites quantités de soude caustique aqueuse à 20 %. Les composés nouveaux suivants ont été obtenus :

1° bis-(*p-acétaminobenzal*)-2.5 *cyclopentanone* (I) : cristallise du nitrobenzène en fines aiguilles jaunes, F 367°, donnant une coloration rouge corail dans l'acide sulfurique ($C_{23}H_{22}N_2O_3$, calculé %, C 73,8; H 5,9; trouvé %, C 73,5; H 6,2);

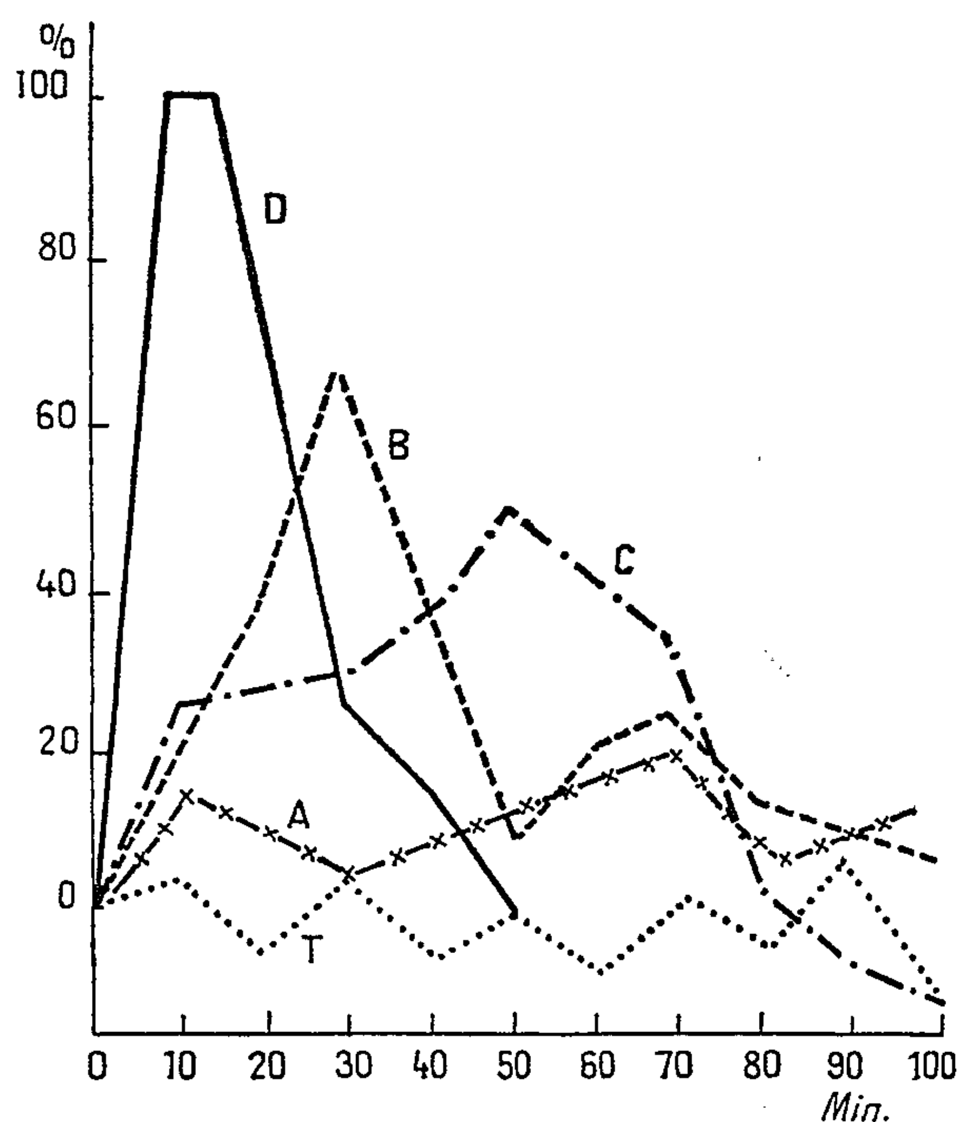
2° bis-(*p-acétaminobenzal*)-2.6 *cyclohexanone* (II; R = H) : cristallise de l'acide acétique en prismes jaunes, F 300°, donnant également une halo-

chromie rouge corail avec l'acide sulfurique ($C_{24}H_{24}N_2O_3$, calculé %, C 74,2; H 6,2; trouvé %, C 73,9; H 6,2);



3° bis-(*p-acétaminobenzal*)-2.6 *méthyl-4 cyclohexanone* (R = CH_3) : aiguilles jaune orangé, F 260° (de l'éthanol) ($C_{25}H_{26}N_2O_3$, calculé %, C 74,6; H 6,5; trouvé %, C 74,5; H 6,6);

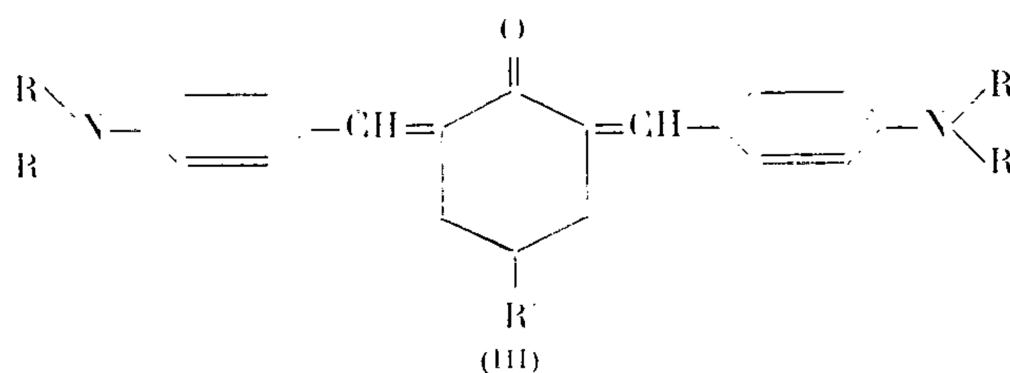
4° bis-(*p-acétaminobenzal*)-2.6 *tertiobutyl-4 cyclohexanone* [R = C $(CH_3)_3$] : aiguilles jaune citron, F 317° (de l'acide acétique) ($C_{28}H_{32}N_2O_3$, calculé %, C 75,6; H 7,3; trouvé %, C 75,8; H 7,3);



5° bis-(*p-diéthylaminobenzal*)-2.6 *cyclohexanone* (III; R = C_2H_5, R' = H) : paillettes jaune orangé, F 165° (du cyclohexane), donnant avec l'acide sulfurique une coloration orangée ($C_{28}H_{36}N_2O$, calculé %, C 80,7; H 8,7; trouvé %, C 80,6; H 8,7);

6° bis-(*p-diméthylaminobenzal*)-2.6 *tertiobutyl-4 cyclohexanone* [III; R=CH_3, R' = $C(CH_3)_3$] : aiguilles orangées, F 252° (du benzène) ($C_{28}H_{36}N_2O$, calculé %, C 80,7; H 8,7; trouvé %, C 81,0; H 8,7);

7° bis-(*p-diméthylaminobenzal*)-2.6 *cyclohexyl-4 cyclohexanone* (III; R=CH_3, R' = C_6H_{11}) : aiguilles jaune orangé, F 221° (du xylène) ($C_{30}H_{38}N_2O$, calculé %, C 81,4; H 8,7; trouvé %, C 81,2; H 8,5) :



(III)

La mesure de l'activité cholérétique a été faite chez le rat albinos sur les trois dérivés suivants : *bis*-(*p*-diméthylaminobenzal)-2.5 cyclopentanone [A], *bis*-(*p*-diméthylaminobenzal)-2.6 cyclohexanone [B], et *bis*-(*p*-acétaminobenzal)-2.6 cyclohexanone [C]. La technique utilisée, déjà décrite ([3]), consiste à mesurer le débit biliaire par cathétérisation du canal cholédoque chez l'animal anesthésié, les produits étant administrés par voie intra-duodénale (100 mg/kg); les résultats, exprimés en variations pour 100 du débit initial, représentent des moyennes de cinq résultats individuels et sont résumés dans le graphique, l'acide déhydrocholique [D] étant le produit de référence, la courbe T étant celle des rats témoins et les abscisses étant exprimées en minutes.

Les résultats montrent : 1° que *le composé* [B] *possède une assez forte activité* cholérétique, moins marquée que celle de l'acide déhydrocholique, mais plus soutenue dans le temps; 2° que *le dérivé* [A], *correspondant à la cyclopentanone, est considérablement moins actif;* 3° que *le composé* [C], *qui possède deux chaînes acétamino, est légèrement moins actif que* [B], *et que son action est décalée dans le temps;* ceci semblerait indiquer que l'action cholérétique de ce corps est liée à une hydrolyse progressive des radicaux acétamino, avec libération de fonctions amine libre.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) *Cf.* N. P. Buu-Hoï et N. D. Xuong, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2725; N. P. Buu-Hoï, T. B. Loc et N. D. Xuong, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 477.

([2]) O. Wallach, *Chem. Abstr.*, 1, 1908, p. 639.

([3]) N. P. Buu-Hoï et N. D. Xuong, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 970.

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

VIROLOGIE. — *Remarques sur les effecteurs spécifiques du développement viral et sur la chimiothérapie antivirale sélective* (1). Note (*) de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les données concernant les agents qui affectent sélectivement le développement viral sans perturber la cellule hôte sont discutées. L'hypothèse est proposée selon laquelle les effecteurs spécifiques n'interviennent ni dans la transcription, ni dans la traduction de l'information, mais dans la réalisation d'une structure protéinique secondaire, tertiaire ou quaternaire gouvernant l'activité.

Les virus se reproduisent à partir de leur seul matériel génétique qui apporte dans la cellule hôte l'information pour la synthèse des macromolécules virales. Les matériaux de construction nécessaires pour ces synthèses, nucléotides ou aminoacides, sont fournis par le métabolisme de la cellule hôte ainsi que les ribosomes, les enzymes intervenant dans la synthèse des protéines, le RNA-transférant et l'énergie à haut potentiel. Le développement d'un virus comprend essentiellement la transcription de l'information, autrement dit la réplication du matériel génétique, la traduction des messages, c'est-à-dire la synthèse des protéines, enfin la morphogenèse du virion. Le problème qui sera discuté ici est celui de l'inhibition sélective de la multiplication du virus.

Le développement viral est inhibé par tout agent perturbant le fonctionnement des enzymes cellulaires, la production ou la mise en œuvre des nucléotides ou des aminoacides, la genèse ou l'utilisation des liaisons à haut potentiel. Un blocage de ce type est donc la conséquence d'une altération, parfois irréversible, du métabolisme de la cellule hôte. Les inhibiteurs appartenant à cette classe ne sauraient être sélectifs. Un agent pour être antiviral pur doit opérer exclusivement sur des molécules virales. Lesquelles et comment ?

Peut-on intervenir électivement au niveau de la transcription ou de la traduction ? L'existence de répresseurs et de corépresseurs spécifiques de l'expression des gènes de structure est établie aussi bien pour les opérons cellulaires que pour ceux de certains virus. Il est donc loisible de concevoir des antiviraux sélectifs qui agiraient en tant que répresseurs ou corépresseurs. Pour le moment, on ne connaît aucun agent capable d'empêcher la transcription ou la traduction de l'information virale sans affecter les fonctions correspondantes de la cellule hôte. Afin d'arrêter sélectivement la multiplication virale, il faut donc s'attaquer à une autre phase du développement.

La première étape de la synthèse d'une protéine est l'organisation des aminoacides en une séquence spécifique et la formation corrélative des liaisons peptidiques; le résultat de cette mise en ordre est une chaîne

polypeptidique. La deuxième étape est la morphogenèse de la protéine, c'est-à-dire la réalisation des structures secondaire, tertiaire et quaternaire. Formation de la structure primaire, de la chaîne peptidique et morphogenèse sont généralement confondues sous le vocable « synthèse » qui correspond, en fait, à deux phases fondamentalement différentes et dont chacune comprend d'ailleurs toute une série d'événements.

Les structures tertiaire et quaternaire d'une protéine dépendent de sa structure primaire dont les variations peuvent entraîner des changements notables de propriétés. On connaît, par exemple, des mutations du gène de structure de la β-galactosidase qui empêchent la polymérisation du monomère de l'enzyme en un tétramère actif ([2]). On sait que divers composés simples gouvernent l'équilibre monomère ⇌ dimère d'autres enzymes ([3]). L'étude des enzymes allostériques a révélé aussi que de petites molécules, fixées en dehors du centre actif, sont aptes à modifier l'activité enzymatique, c'est-à-dire les propriétés, donc la structure, du centre actif ([4]). Il apparaît aujourd'hui clairement que la structure primaire suffit à elle seule à déterminer un certain type de structure quaternaire, mais que les propriétés des sites actifs ou des structures critiques gouvernant l'activité d'une protéine peuvent être modifiées par des effecteurs spécifiques.

Les données relatives aux protéines en général devraient être valables pour les protéines virales. Considérant le nombre et la diversité des amino-acides et de leurs séquences, il devrait exister des effecteurs spécifiquement viraux. Toute une catégorie d'agents sont, en fait, capables de bloquer la multiplication virale sans modifier, de façon notable, la physiologie de la cellule hôte et permettent en tout cas sa survie et sa multiplication. Connaissant l'étroite dépendance de la multiplication virale à l'égard du métabolisme de la cellule hôte, on doit tout d'abord s'étonner qu'il puisse exister de tels antiviraux sélectifs. La réalité de leur existence étant dûment établie, on doit alors se demander si leur action sélective n'est pas l'effet d'un changement de la structure de protéines déterminées par le virus. Or, il se trouve que les réactions du développement viral aux agents spécifiques peuvent être modifiées par des mutations. Ce sont des mutations qui sont responsables des variations de la thermo- ou de la psychrosensibilité, de la sensibilité à la guanidine ou à l'urée, de l'exigence pour la guanidine. La sensibilité d'un virus aux effecteurs spécifiques, que ceux-ci soient physiques ou chimiques, est donc liée à la présence de structures spécifiques qui peuvent apparaître ou disparaître à la suite de mutations.

A la classe des antiviraux spécifiques appartiennent : les températures supra-optimales, diverses substances pourvues d'un radical guanyl, carbamido, thiosemicarbazone ou dithiobiuret. Certains de ces agents ont été utilisés avec succès dans le traitement de viroses animales ou végétales diverses ([5]).

Les effecteurs spécifiques dont l'action est, rappelons-le, réversible, interviendraient-ils au niveau du messager, par exemple, en modifiant sa structure secondaire ? Un messager est une séquence linéaire de ribonucléotides et l'on conçoit difficilement qu'une substitution d'une unité dans un seul codon puisse changer de façon notable les propriétés d'une molécule qui en comporte plusieurs centaines. L'hypothèse selon laquelle la guanidine, par exemple, perturberait la fonction messager du RNA ([6]) paraît hautement improbable. Si les effecteurs antiviraux ne perturbent pas la traduction de l'information, peuvent-ils intervenir dans la morphogenèse des protéines virales ? Certaines d'entre elles sont des protéines de structure du virion, d'autres des enzymes. La réplication du matériel génétique des virus à RNA, en particulier, dépend d'une polymérase à déterminant viral capable d'utiliser le RNA comme matrice. La formation de cette RNA-réplicase (RNAR) gouverne la transition entre la phase primaire et secondaire du cycle dont elle constitue « l'événement critique ».

Nous savons que des protéines sont formées durant la phase latente primaire du développement du poliovirus, laquelle est insensible aux températures supra-optimales [([7]), ([8])] et se déroule de façon normale en l'absence de guanidine chez le mutant guanidine-exigeant ([9]). Ces deux facteurs qui interviennent dans la formation de la RNAR permettent donc la réalisation intégrale de la phase latente. Celle-ci correspondrait à la synthèse de la chaîne peptidique de la RNAR. Or, l'événement critique qui marque la fin de la phase latente a lieu en quelques minutes et met en jeu des liaisons hydrogène spécifiques ([10]). Les effecteurs sélectifs interviendraient dans la structure secondaire, tertiaire ou quaternaire de la RNAR, peut-être dans la transition entre un monomère inactif et un polymère actif, ceci que la souche soit sensible ou exigeante [([7]), ([8]), ([11])].

Il est intéressant de noter ici que l'isatine β-thiosemicarbazone à faible concentration bloque la morphogenèse du virion du virus de la vaccine sans inhiber la formation des protéines antigéniques ([12]). Ce composé remplace la guanidine chez le mutant guanidine-exigeant du poliovirus ([13]) et il y a tout lieu de supposer que dans un cas comme dans l'autre il intervient dans la structure d'une protéine. Quoi qu'il en soit, l'activité de certains effecteurs spécifiques du développement d'un virus dépend de la présence d'une structure virale spécifique dont les propriétés peuvent être modifiées par des mutations et met en jeu des liaisons hydrogène [([7]), ([8]), ([14])].

Ainsi les effecteurs spécifiques du développement viral ne peuvent pas opérer par le truchement du métabolisme cellulaire, ni agir au niveau de la transcription ou de la traduction de l'information. Ils doivent intervenir dans un équilibre correspondant à la transition entre deux états d'une molécule protéinique virale en modifiant une structure gouvernant l'activité.

On entrevoit aujourd'hui la raison de la sélectivité des agents qui inhibent le développement viral sans mettre la cellule hôte ou l'organisme en danger. Lorsque auront progressé nos connaissances relatives aux liaisons intra- et intermoléculaires, et, d'une manière plus générale, aux facteurs qui déterminent ou modifient les structures protéiniques d'un ordre élevé gouvernant l'activité, la chimiothérapie antivirale qui n'a pas dépassé sa phase empirique pourra s'engager dans une voie rationnelle.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) D. Perrin, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963 (sous presse).

(3) G. M. Tomkins et K. L. Yielding, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 331-341.

(4) J. Monod, J. P. Changeux et F. Jacob, *J. Mol. Biol.*, 6, 1963, p. 306-329.

(5) *Voir* R. E. F. Matthews et J. D. Smith, *Advances in virus research*, 3, 1955, p. 49-148; D. G. O'Sullivan et P. W. Sadler, *Nature*, 192, 1961, p. 341-343; D. J. Bauer et P. W. Sadler, *Nature*, 190, 1961, p. 1167-1169; A. Girard, A. Ray, A. Vaisman, J. Eveno et H. Chaigneau, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 164.

(6) D. Baltimore, H. J. Eggers, R. M. Franklin et I. Tamm, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 843-849.

(7) A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 469-504.

(8) A. Lwoff, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 159-174.

(9) A. Lwoff, A. Koch et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5228.

(10) A. Lwoff, B. Roizman et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2462.

(11) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5001.

(12) K. B. Easterbrook, *Virology*, 17, 1962, p. 245-251.

(13) A. Lwoff et M. Lwoff (non publié).

(14) I. Tamm et H. J. Eggers, *Science*, 142, 1963, p. 24-33.

(*Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur de Paris.*)

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Délétions chromosomiques et intégration d'un épisome sexuel* F-Lac+ *chez* Escherichia coli K 12 (1). Note (*) de MM. **François Cuzin** et **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Différentes délétions de la région *Lac* d'*Escherichia coli* se distinguent par leurs possibilités d'appariement avec l'épisome *F-Lac*+; dans une souche portant une délétion étendue de cette région du chromosome, le facteur *F-Lac*+ ne s'intègre plus à haute fréquence au site habituel, mais, comme le facteur F^+, à basse fréquence en différents sites du chromosome.

Le facteur sexuel *F* d'*Escherichia coli* K 12 peut incorporer, par recombinaison, un segment chromosomique (2); l'épisome ainsi modifié *F'* confère à la bactérie qui le porte le type sexuel dit intermédiaire (*I*). Ces bactéries *I* transfèrent l'épisome avec une grande efficacité aux bactéries F^-. En outre, la présence du facteur *F'* permet à la souche de transférer une séquence orientée de gènes chromosomiques (comme une souche *Hfr*, mais avec une fréquence environ 10 fois moindre) (3). Ce transfert chromosomique résulte de l'existence d un état *Hfr* instable dans une fraction des bactéries [(4), (5)]. Les variants *Hfr* sont produits par intégration de l'épisome, toujours au même site du chromosome : l'orientation et l'origine de la séquence transférée sont en effet caractéristiques du type d'épisome *F'* [*O Lac Pro T L ... Gal Lac* pour l'épisome *F-Lac*+ utilisé (4), (6)].

Le processus de transfert chromosomique par une souche *I* implique donc la « reconnaissance » par l'épisome modifié d'un petit segment du chromosome; ce segment, origine de la séquence transférée, est toujours adjacent aux gènes chromosomiques dont une copie est portée par l'épisome. Cette « reconnaissance » peut s'expliquer par l'appariement entre segments génétiques homologues portés par l'épisome et le chromosome.

Nous avons étudié les propriétés de souches *F-Lac*+ dont le chromosome présente des délétions (Δ) de la région *Lac* (3); les délétions choisies, isolées indépendamment, s'étendent à tous les marqueurs de la région *Lac* (gènes *y*, *z* et *i*). Leurs limites précises au-delà de la région *Lac* ne sont pas connues. Trois d'entre elles couvrent une part au moins des gènes *Pro*, situés d'un côté des gènes *Lac*; de l'autre côté, les gènes de structure de la phosphatase alcaline sont présents dans ces souches.

Une série de souches F^- portant ces différentes délétions ont été croisées avec des bactéries *F-Lac*+. Des clones de génotype Δ *Lac*/*F-Lac*+ ont été isolés, croisés à leur tour avec des bactéries F^-, et nous avons mesuré la fréquence de transfert, soit de l'épisome *F-Lac*+ autonome, soit de marqueurs chromosomiques proximaux (*T L*) (tableau I).

Bien que toutes ces souches soient capables de transférer à haute fréquence l'épisome autonome, les fréquences de transfert des marqueurs

Souche donatrice. Chromosome.	Souche donatrice. Épisome.	Fréquence de différents types de recombinants (pour 100 parents *F-Lac*⁺). Lac^+ (transfert de l'épisome).	Fréquence de différents types de recombinants (pour 100 parents *F-Lac*⁺). $T^+ L^+$ (transfert du chromosome).
Mutation ponctuelle Y_p^-	F-Lac^-	80 à 100	0,5
Y 15, X 2, X 93, X 99, X 74 (toutes Δ *Lac*)	F-Lac^-	80 à 100	0,25 à 0,5
Y 1, U 124, U 169 (toutes Δ *Lac*) Y 23, X 103, X 111 (toutes Δ *Lac-Pro*)	F-Lac^-	80 à 100	10^{-3} à 3.10^{-3}

chromosomiques permettent, selon la délétion portée, de distinguer deux classes. L'une transfère normalement à haute fréquence les marqueurs *T L*. L'autre (notamment toutes les souches dont les délétions couvrent *Pro*) ne transfèrent ces mêmes marqueurs qu'à basse fréquence. Les délétions *Lac* utilisées sont donc différentes, sans doute par leur étendue. Certains mutants conservent, de chaque côté de la délétion, un segment homologue des gènes *Lac* épisomiques assez étendu pour que l'appariement ait lieu. Les autres délétions ont une étendue telle que l'appariement avec le facteur *F-Lac*⁻, et, par suite, son intégration dans cette région, deviennent impossibles.

Si cette conclusion est exacte, on doit prévoir que le transfert chromosomique à basse fréquence observé est dû à l'intégration de l'épisome modifié *F-Lac*⁻ en différents sites du chromosome, à la manière d'un épisome sauvage F^+. Pour étudier plus précisément l'intégration du facteur *F-Lac*⁻, nous avons utilisé un mutant thermosensible de l'épisome (7) : la réplication autonome du facteur sexuel muté est normale à 30°, mais inhibée à 42°, alors que la réplication à l'état intégré dans les variants *Hfr* se fait aux deux températures. Il est donc facile d'isoler de la souche *F-Lac*⁻ des clones intégrés *Hfr* (4).

Un épisome mutant thermosensible (F_{t114} ou F_{t115}-Lac^-) a été transféré à des souches portant respectivement les délétions U 124 (Δ *Lac*), U 169 (Δ *Lac*), ou X 111 (Δ *Lac-Pro*). Dans les différents cas, des clones Lac^+ stables à haute température ont été isolés et pour chacun, la séquence chromosomique transférée a été déterminée.

On constate d'abord que la fréquence des clones *Hfr* est plus faible (environ 100 fois) chez les souches portant une grande délétion, que chez les souches portant une mutation Lac^- ponctuelle du chromosome.

En outre, les *Hfr* issus des souches à grandes délétions ne transfèrent jamais la séquence habituelle *O Lac Pro T L* ... *Gal Lac*, mais d'autres séquences qui varient suivant les clones; dans quatre clones étudiés, nous avons observé le transfert des séquences suivantes (l'ordre des marqueurs est établi d'après la fréquence relative des différentes classes

de recombinants, et d'après le temps d'entrée des différents gènes dans les zygotes, évalué par des croisements artificiellement interrompus) :

(I) *O T L Pro Try Tyr Me ...*,

(II) *O Tyr Try Pro T L* Arg_6 ...,

(III) *O His Tyr T L Pro Try ...*,

(IV) *O* Arg_6 *Tyr Try Pro T L ....*

Si les clones *Hfr* sont bien le résultat de l'incorporation de l'épisome *F-Lac*$^+$ en différentes régions du chromosome, on doit s'attendre à ce que, dans ces clones, la région *Lac* soit incorporée en des sites variables, différents du locus *Lac* habituel. C'est ce que vérifie l'expérience : lors de croisements de ces clones *Hfr* avec des bactéries F^- Lac^-, les gènes *Lac* sont transférés, soit en tête, soit en fin de séquence, sans les liaisons habituelles de la région *Lac*.

En conclusion, une délétion suffisamment étendue de la région *Lac* empêche l'appariement d'un épisome *F-Lac*$^+$, et, par suite, son intégration par recombinaison au site habituel. On peut distinguer ainsi différentes classes de délétions d'étendues différentes, suivant qu'elles sont, ou non, « reconnues » par l'épisome *F-Lac*$^+$. Chez les souches portant une délétion étendue, l'épisome s'apparie, et peut être intégré avec les gènes *Lac* qu'il porte, en d'autres sites du chromosome, produisant des clones *Hfr* qui diffèrent par l'origine et le sens des séquences transférées, ainsi que par la position des gènes *Lac* sur le chromosome.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique et du Fonds de Développement à la Recherche Scientifique et Technique.

(2) F. Jacob et E. A. Adelberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 189; E. A. Adelberg et S. N. Burns, *J. Bact.*, 79, 1960, p. 321.

(3) F. Jacob et E. L. Wollman, *Sexuality and the Genetics of Bacteria*, Academic Press, New York, 1961.

(4) F. Cuzin et F. Jacob, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 795.

(5) J. Scaife et J. D. Gross, *Genet. Res. Camb.*, 4, 1963, p. 328.

(6) Gènes de structure des enzymes de fermentation du galactose (*Gal*) et du lactose (*Lac*), ces derniers comprenant la β-galactosidase (*z*), la galactoside-perméase (*y*), le gène régulateur (*i*); gènes des enzymes de biosynthèse du tryptophane (*Try*), de la tyrosine (*Tyr*), de l'histidine (*His*), de la méthionine (*Me*), de l'arginine (Arg_6), de la thréonine (*T*), de la leucine (*L*), de la proline (*Pro*).

L'ordre de ces gènes sur le chromosome d'*Escherichia coli* est

... *Pro Lac Gal Try His Tyr* Arg_6 *Me T L ....*

Les gènes très voisins *T* et *L* sont considérés comme un seul marqueur.

Le symbole Δ est utilisé pour « Délétion ».

(7) F. Jacob, S. Brenner et F. Cuzin, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963 (sous presse).

(*Service de Génétique microbienne de l'Institut Pasteur, Paris.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 FÉVRIER 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean-Albert Gautier** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place d'Académicien libre vacante par la mort de M. *Camille Gutton*.

Le **Président** de la **Pacific Science Association** annonce que le 11e **Pacific Science Congress** aura lieu à Tokyo, en août-septembre 1966.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie « *Pascal* ». *Extraits des traités de l'équilibre des liqueurs et de la pesanteur de la masse de l'air*, présentés par Jacques Payen, ainsi que *Solvay : L'invention, l'homme, l'entreprise industrielle*, 1863-1963 et *L'entreprise industrielle*, 1963.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Robert Debré** : *Maladies allergiques*, par MM. Pasteur Vallery-Radot, R. Wolfromm, Jacques Charpin et Bernard N. Halpern.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Archives internationales d'histoire des sciences. *Une Note inédite de Lavoisier : « Sur une matière qui peut suppléer en partie au salpêtre dans la fabrication de la poudre »*, par René Fric.

2° Bulletin de la Société chimique de France : *Notice sur Jean-Lucien Andrieux*, 1887-1962, par André Chrétien.

3° Fundacion Charles Darwin Para Las Islas Galapagos : *Noticias de Galapagos* (*Nouvelles des Galapagos*).

4° University of Texas M. D. Anderson Hospital and Tumor Institute : *Viruses, Nucleic acids and cancer* (*a Collection of Papers Presented at the Seventeenth Annual Symposium on Fundamental Cancer Research*, 1963).

5° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Karélie. *Biologitcheskie osnovy organizatsii ratsional'nogo rybnogo khozjaïstva na sjamozerskoï grouppe ozer karel'skoï ASSR* (*Bases biologiques d'une organisation rationnelle de l'élevage des poissons*), par M. V. Balagourovna.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Pol Swings**, Associé étranger, qui assiste à la séance pour la première fois depuis son élection, le 20 janvier 1964. Il l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Jean Coulomb** signale la présence de M. **Harold C. Urey**, Professeur à l'Université de Californie, lauréat du Prix Nobel. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **René Willems**, à Bruxelles, est élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale en remplacement de M. *Erich Tschermak von Seysenegg*, décédé.

COMMISSIONS ACADÉMIQUES.

Par la majorité des suffrages, MM. **Jacques Bourcart**, **Maurice Ponte** pour la Division des Sciences mathématiques et physiques; **Georges Champetier**, **Robert Debré** pour la Division des Sciences chimiques et naturelles; **Jacques Duclaux** et **Alfred Fessard** pour la Section des Académiciens libres sont élus membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place d'Académicien libre vacante par la mort de M. *Camille Gutton.*

COMMISSIONS DE PRIX.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1964, ouvert en la séance du 27 janvier, est clos en celle du 3 février.

56 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Carrière.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet, R. Brard, N....

II. Mécanique : *Prix Montyon, Henri de Parville.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, H. Beghin, M. Roy, R. Garnier, J. Leray, A. Lichnerowicz.

III. Astronomie : *Prix Jules-César Janssen, La Caille, Deslandres.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Julia, G. Fayet, P. Montel, A. Danjon A. Couder, P. Tardi, J. Coulomb, A. Lallemand.

IV. Géographie : *Prix Binoux, Fondation Jacques Bourcart.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, J. Coulomb, A. Gougenheim.

V. Navigation : *Prix Plumey.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon, H. Beghin, G. Darrieus, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, A. Gougenheim, A. Lichnerowicz.

VI. Physique : *Prix L. La Caze, Hughes, du Général Ferrié.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Wyart, J. Lecomte, J. Laval, J. Coulomb, N....

VII. Chimie : *Prix Montyon des Arts insalubres, fondation Cahours, Prix Paul Marguerite de La Charlonie, médaille Berthelot.* — MM. M. Delépine, J. Duclaux, R. Courrier, P. Pascal, J. Tréfouël, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier, L. Velluz, J. Roche.

VIII. Géologie : *Prix Cuvier, Carrière, Fondation Paul Fallot.* — MM. F. Grandjean, R. Courrier, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, L. Moret, J. Wyart, C. Arambourg, J. Orcel, Th. Monod.

IX. Physique du Globe : *Fondation Fernand Holweck.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, R. Courrier, G. Darrieus, P. Tardi, A. Léauté, J. Lecomte, J. Coulomb, A. Gougenheim.

X. Botanique : *Prix Desmazières, Foulon.* — MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, P.-P. Grassé, H. Humbert, R. Dujarric de La Rivière, L. Plantefol, R. Gautheret, Th. Monod.

XI. Zoologie : *Prix Savigny, Foulon.* — MM. P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, Cl. Bressou, M. Fontaine, Em. Fauré-Fremiet, E. Wolff, J. Millot.

XII. Économie rurale : *Prix Foulon.* — MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, Cl. Bressou, M. Fontaine, R. Gautheret, A.-R. Prévot.

XIII. Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Bréant, Bellion, Charles Bouchard, Jean Dagnan-Bouveret.* — MM. Ed. Sergent, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, A. Lacassagne, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, R. Turpin, H. Bénard, G. Cordier.

XIV. Cancer et Tuberculose : *Prix Roberge, fondation Roy-Vaucouloux, prix Henriette Régnier.* — MM. L. Binet, R. Courrier, A. Lacassagne, F. de Gaudart d'Allaines, R. Gautheret, R. Debré, R. Turpin, É. Wolff.

XV. Physiologie : *Prix Montyon, Martin Damourette, Fanny Emden.* — MM. L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, R. Fabre, M. Fontaine, R. Gautheret, J. Roche.

XVI. Applications de la Science a l'Industrie : *Prix Trémont, Kastner-Boursault, Alfred Durand-Claye.* — MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, H. Parodi, R. Perrin, R. Brard, A. Léauté, L. Velluz, M. Ponte.

XVII. Statistique : *Prix Montyon.* — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

XVIII. Ouvrages de sciences : *Prix Henri de Parville, Jeanbernat-Doria.* — MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. P. Montel; L. Fage; J. Duclaux.

XIX. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier.

XX. *Prix Gegner, Thorlet, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Louis Bonneau, d'Aumale, Berthault, fonds des Laboratoires, Doistau-Émile Blutet, fondation Richard, fonds des Bourses, fonds d'Assistance.* — MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, L. Fage.

XXI. *Prix fondé par l'État* (Grand Prix des sciences mathématiques et physiques). — Le Secrétaire perpétuel et les Membres de la Division des sciences mathématiques et physiques; les Membres libres, non résidants et industriels considérés comme appartenant à cette Division : MM. Ch. Camichel, J. Duclaux, G. Darrieus, H. Parodi, G. Dupouy, P. Dassault, L. Néel, L. Escande, R. de Mallemann, A. Léauté, H. Milloux, J. Dufay, M. Ponte, Th. Monod.

XXII. *Prix Bordin* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Garnier, J. Leray, R. Brard.

XXIII. *Prix Vaillant* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Garnier, R. Brard.

XXIV. *Fondation Jérôme Ponti* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, R. Garnier, J. Leray, J. Lecomte.

XXV. *Prix Saintour* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Garnier, R. Brard.

XXVI. *Prix Général Muteau, Paul Gallet* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. G. Julia, L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, G. Darrieus, P. Dassault, P. Tardi.

XXVII. *Prix Lallemand.* — MM. L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, F. de Gaudart d'Allaines, M. Fontaine, E. Wolff, A. Fessard, A. Policard.

XXVIII. *Prix Maujean.* — MM. L. Fage, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, J. Lecomte, R. Debré.

XXIX. *Prix Petit d'Ormoy* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Delépine, L. Binet, R. Courrier, R. Heim, G. Chaudron, R. Fabre, M. Fontaine, J. Roche.

XXX. *Prix du Baron de Joest* (Sciences chimiques et naturelles). —MM. L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, M. Fontaine, J. Roche.

XXXI. *Prix Millet-Ronssin.* — MM. R. Courrier; P. Pruvost, J. Orcel, R. Souèges, R. Heim; L. Fage, É. Wolff.

XXXII. *Prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en 1940-1945.* — MM. M. Delépine, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé, M. Fontaine, L. Plantefol.

XXXIII. *Prix du Docteur et de Madame Henri Labbé.* — MM. L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, R. Fabre, P. Lépine.

XXXIV. *Prix André Policard - Lacassagne.* — MM. R. Courrier; J. Lecomte; J. Roche; R. Souèges; P.-P. Grassé; R. Fabre; L. Binet; J. Tréfouël; G. Dupouy.

XXXV. *Fondation Charles-Léopold Mayer.* — MM. R. Courrier; M. Delépine, G. Champetier; R. Souèges, R. Heim; P.-P. Grassé, E. Fauré-Fremiet; R. Fabre, M. Fontaine; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines; J. Duclaux, P. Lépine.

XXXVI. *Prix Jean-Jacques Berger.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, L. Fage, R. Courrier, R. Heim, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre.

XXXVII. *Prix Albert Ier de Monaco.* — MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier, et sept membres élus qui seront désignés à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXVIII. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. G. Poivilliers; L. de Broglie, R. Courrier; J.-J. Trillat, J. Lecomte; M. Delépine, J. Roche; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines.

XXXIX. *Prix Lamb.* — MM. L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Courrier, M. Roy, P. Dassault, F. Perrin, R. Brard.

XL. *Prix Cognacq-Jay* (*Samaritaine*). — MM. L. de Broglie, R. Courrier, et les membres qui seront désignés, s'il y a lieu à la suite d'une discussion préliminaire.

XLI. *Prix du centenaire du Crédit Lyonnais.* — MM. L. de Broglie, R. Courrier; G. Darrieus, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté, L. Velluz, M. Ponte et trois membres, qui seront désignés à la suite d'une discussion préliminaire.

XLII. *Fondation Jaffé.* — MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier, et les membres, qui seront désignés, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de deux candidats à chacun des trois postes d'astronomes titulaires vacants à l'Observatoire de Paris :

1er *poste* : pour la première ligne, M. *Jacques Lévy* obtient 28 suffrages contre 24 à Mme *Louis Herman.*

Pour la seconde ligne, Mme *Louis Herman* obtient 50 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.............. M. JACQUES LÉVY
En seconde ligne............... Mme LOUIS HERMAN

2e *poste* : pour la première ligne, M. *Gérard Wlérick* obtient 46 suffrages contre 5 à M. *Raymond Michard.*

Pour la seconde ligne, M. *Raymond Michard* obtient 52 suffrages, il y a un bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée par M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne............ M. GÉRARD WLÉRICK
En seconde ligne............. M. RAYMOND MICHARD

3e *poste* : pour la première ligne, M. *Émile-Jacques Blum* obtient 36 suffrages contre 14 à M. *Bernard Guinot.*

Pour la seconde ligne, M. *Bernard Guinot* obtient 45 suffrages, il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.......... M. ÉMILE-JACQUES BLUM
En seconde ligne........... M. BERNARD GUINOT

A 16 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de décembre 1963.

Mémoires de la Société d'Histoire naturelle d'Auvergne, n° 5, 1953. *Contribution à l'étude pétrographique des pépérites et du volcanisme tertiaire de la grande Limagne*, par Robert Michel. Clermont, G. de Bussac, 1958; 1 vol. 24 cm.

Les schistes cristallins des massifs du grand Paradis et de Sesia-Lanzo (Alpes franco-italiennes), par Robert Michel. Extrait de *Sciences de la Terre*, t. 1, n°s 3-4, Nancy, 1953; 1 vol. 28 cm.

La contribution de Tesla à la médecine, par Mirko Drazen Grmek, in *Archives internationales d'Histoire des sciences*, n° 62, janvier-mars 1963. Paris, Hermann; 1 fasc. 24 cm.

Considérations d'un médecin sur les fresques médiévales de Serbie et de Macédoine, par Mirko Drazen Grmek. Tirage à part du *Symposium Ciba*, vol. 11, n° 2, 1963; 1 fasc. 23 cm.

Actualités scientifiques et industrielles. 1203. Expéditions polaires françaises. Missions P.-E. Victor. IV. *Cryopédologie. Étude des sols gelés*, par André Cailleux et G. Taylor. Paris, Hermann, 1954; 1 vol. 25,5 cm.

Présentation du Groenland. Extrait de *Terre arctique*, par André Cailleux. Paris, Arthaud, s. d.; 1 fasc. 18,5 cm.

Zones phytogéographiques et morphoclimatiques au Quaternaire, au Brésil, par André Cailleux et J. Tricart, 1 extrait 24 cm.

Application à la Géographie des méthodes d'étude des sable et des galets, par André Cailleux. Rio-de-Janeiro, Universidade do Brasil, Faculdade nacional de filosofia, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Notice sur les travaux scientifiques de André Cailleux. Paris, 1962; 1 fasc. 22,5cm.

Forme des micas de l'estuaire de la Loire, par André Cailleux. Reprinted from *Sedimentology*, t. 2, 1963; 1 extrait 24 cm.

The Royal College of physicians of London. Portraits, edited by Gordon Wolstenholme. The portraits described by David Piper. London, J. and A. Churchill Ltd, 1964; 1 vol. 25,5 cm.

Zellen und Gewebe in G. Valentins Histiogenia comparata von 1835 *und* 1838, von Erich Hintzsche, in *Berner Beiträge zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften*, Nr. 20. Bern, Verlag Paul Haupt, 1963; 1 vol. 24 cm.

Rayonnement solaire et échanges radiatifs naturels, méthodes actinométriques, par Christian Perrin de Brichambaut. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

L'antibiogramme. Sensibilité et résistance des bactéries aux antibiotiques, par Y.-A. Chabbert, in Collection *Techniques de base*. Saint-Mandé, Éditions de la Tourelle 1963; 1 vol. 15,5 cm.

Documentation et information. *La classification décimale universelle. Manuel pratique d'utilisation*, par Raoul Dubuc. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 21 cm.

Utilisation des transistors, par G. Robert. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Principes et méthodes pour l'établissement des barèmes de stérilisation des conserves alimentaires, par Henri Cheftel et Georges Thomas. Bulletin n° 14. Paris, J.-J. Carnaud et Forges de Basse-Indre, Laboratoire de recherches, 1963; 1 fasc. 23 cm.

Les brûlés, par André Monsaingeon. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Albert Policard).

Chimie minérale, par André Michel et Jacques Bernard. Paris, Masson, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Pyrogénation du charbon du bassin d'Irkoutsk*, par Aleksandr L. Perepelitsa. Moscou, Académie des Sciences, 1963; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *Le sexe des plantes*, par Levan I. Djaparidze, t. I. Tiflis, 1963; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Morphogenèse expérimentale. I. Moscou, Université, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Méthode de calcul dans la dynamique des gaz, par G. S. Rosljakova et L. A. Tchoudova. Moscou, Université, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Méthode de recherche du mouvement thermique des molécules et de la structure des liquides, par Mikhail Ja I. Chakhparonov. Moscou, Université, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des Sciences du Turkmenistan. Institut Poustyn'. *Conditions naturelles, élevage et base fourragère des déserts*. Achkhabad, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Esquisse du travail de la station d'étude du sable et du désert de Repetek*. Achkhabad, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Le désert de Kara-Koum*, par Agadjan G. Babaev. Achkhabad, 1963; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *Les ressources en eau et en terre des déserts et leur exploitation*. Achkhabad, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. Institut de Botanique. *Rôle de quelques vitamines dans le métabolisme du cotonnier à fibres minces*, par L. A. Poljanskaja, A. K. Nosov i K. E. Ovtcharov. Achkhabad, 1963; 1 fasc. 21 cm (en langue russe).

Id. *Biologie et culture des Ferula et Dorema au Turkmenistan*, par Nina T. Netchaeva, i Sergeï J. Prikhod'ko. Achkhabad, 1963; 1 fasc. 21 cm (en langue russe).

Id. Institut Vodnykh problem i gidrotekhniki. *Canal du Karakoum*, par Lev M. Grinberg. Achkhabad, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. Institut zoologii i parazitologii. *Problème de l'utilisation en pisciculture des poissons phytophages des bassins de l'U. R. S. S.* Achkhabad, 1963; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Kol'skifilial S. M. Kirova. *Questions de technique dans l'exploitation de gisements miniers dans la presqu'île de Kol'skogo*. Moscou, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. Filiale de Iakoutsk. *Les gisements diamantifères de la région de Malo-Botouobinsk*, par Ivan S. Rojkov, Gaïpetrovitch Mikhalev i Leonid M. Zaretskiï. Moscou, 1963; 1 vol. 25,6 cm (en langue russe).

Id. Institut de Géologie et de Géophysique. *Les tabulata du Primaire sibérien. Les tabulata de l'Ordovicien et du Silurien de la Sibérie orientale*, par Boris S. Sokolov i Iourii I. Tesakov. Moscou, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Biogéographie, par Anatoliï G. Voronov. Moscou, Université, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Court traité de Géologie marine, par Oleg K. Leontev. Moscou, Université, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de Kirghizie. Institut de Chimie organique. *Méthodes physiques d'étude de la composition des molécules organiques*, par Vitaliï A. Afanas'ev. Frounze, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *Temps de travail et productivité du travail*, par Vadim I. Zanin. Novosibirsk, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Bibliographie sur la parasitologie turkmène, par Emil' B. Kerbabaev. Achkhabad, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Mission Robert Ph. Dollfus en Égypte (décembre 1927-mars 1929). S. S. « Al Sayad ». *Résultats scientifiques*, 3e partie (XXIII-XXXIV). Paris, Centre national de la Recherche scientifique, 1959; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Pierre-P. Grassé).

Comité international des Poids et Mesures. *Procès-Verbaux des séances*, 2e série, t. 30, 51e session, 1962. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 22 cm (présenté par M. Pierre Tardi).

Sur le comportement des chromosomes surnuméraires hétérochromatiques à la méiose. II. Chromosomes courts hétérobrachiaux et isobrachiaux, par Abilio Fernandes et J. F. Mesquita. Separata de *Portugaliæ acta biologica*, série A, vol. VII, nos 1-2. Lisboa, 1963; 1 fasc. 24,5 cm.

Contribuição para o conhecimento das Cucurbitaceæ *de Angola*, por Rosette Fernandes et Abilio Fernandes. Lisboa, Junta de investigaçoes do Ultramar, 1962; 1 vol. 25,5 cm.

Contribuição para o conhecimento das Turneraceæ *de Moçambique*, por Abilio Fernandes et Rosette Fernandes. Lisboa, Junta de investigaçoes do Ultramar, 1962; 1 fasc. 25 cm.

Connaissance des temps ou des mouvements célestes pour l'an 1964 *à l'usage des astronomes et des navigateurs*, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Centre national d'Études spatiales. *Rapport d'activité*, 1er septembre 1962-1er septembre 1963. Paris; 1 fasc. 27 cm.

Manuel de russe à l'usage des scientifiques, par Y. Gentilhomme. Préface de M. J. Train. Paris, Dunod, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Ciba Foundation symposium. *Lysosomes*, by A. V. S. de Reuck and Margaret P. Cameron. London, J. and A. Churchill, 1963; 1 vol. 20,5 cm.

Colloque franco-soviétique. *Quelques problèmes posés par la cellule cancéreuse*. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Correspondance scientifique de J. E. Purkyne, par Vladislav Kruta, in *Scripta medica*, t. 29, fasc. 5, 1956; 1 fasc. 20 cm.

J.-E. Purkyne als physiologie, von Vladislav Kruta, in *Nova Acta Leopoldina*, Bd. 24, Nr. 151, 1961; 1 extrait 25 cm (en langue allemande).

Briefe von Johannes Müller an C. A. Rudolphi und an J. E. Purkyne, von Vladislav Kruta, in *Nova Acta Leopoldina*, Bd. 24, Nr. 151, 1961; 1 extrait 25 cm.

Prof. David Keilin, by T. Mann, in *Nature*, vol. 198, No. 4.882, 1963; 1 extrait 21 cm présenté par M. Emmanuel Fauré-Fremiet).

Obituary notice David Keilin (1887-1963), by E. F. Hartree, in *Biochemistry J.*, vol. 89, No. 1, 1963; 1 extrait 25,5 cm (présenté par M. Emmanuel Fauré-Fremiet).

Définition de la lignine des gymnospermes d'après des marques microscopiques, par P. Gregouch. Moscou, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Le ghiandole del guscio dell'Artemia salina Leach. (*Ricerche morfologiche e citochimiche*), di Caterina Abbate. Estratto dai *Rendiconti dell'Accademia nazionale dei XL*, serie IV, vol. XIII (85e dalla fondazioni). Roma, Accademia nazionale dei XL, 1963; 1 fasc. 31,5 cm.

La Paléogéographie. Essai sur l'évolution des continents et des océans, par Raymond Furon. Paris, Payot, 1959; 1 vol. 22,5 cm.

Le problème de l'eau dans le monde, par Raymond Furon. Paris, Payot, 1963; 1 vol. 22,5 cm.

Rankrasciu rinkiniai. Vilnus, Lietuvos T. S. R. Mokslu Akademija centrine Biblioteka, 1963; 1 vol. 20 cm.

Vedecké Kniznice Slovensky Akademie Vied scientific libraries of the Slovak Academy of Sciences, de Josef Boldis. Bratislava, 1963; 1 vol. 20,5 cm.

Hommage à Henri Moureu. Paris, 23 mars 1963; 1 fasc. 26 cm.

Sir Hans Sloane and the British Museum, by Gavin R. de Beer. London, Oxford University Press, 1953; 1 vol. 22 cm.

Voltaire, by Gavin R. de Beer. Reprinted from *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 8, No. 2, 1951; 1 extrait 25,5 cm.

International Union of theoretical and afflied mechanics. *Kreiselprobleme*, gyrodynamics. Symposium Celerina, August 20-23, 1962. Herausgegeber. Editor Hans Ziegler. Berlin, Springer-Verlag, 1963; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Maurice Roy).

Polish Research Guide 1964. P. W. N.-Polish Scientific Publishers, Warszawa; 1 vol. 20,5 cm.

France-Afrique. Madagascar. Un bilan culturel. Paris, Ministère de la Coopération; 1 vol. 22 cm.

Nouveau traité de Chimie minérale, sous la direction de Paul Pascal. Tome II, fasc. II. *Potassium*, par André Chrétien, J. Lang, Paul Pascal et A.-P. Rollet. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 25,5 cm (présenté par M. Paul Pascal).

Minéralogie des argiles, par Simonne Caillère et Stéphane Hénin. Préface de M. Jean Orcel. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Jean Orcel).

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Fragments du calcul propositionnel bivalent à foncteurs variables*. Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Henkin a donné [1] une méthode générale pour formaliser les calculs propositionnels bivalents dont les foncteurs primitifs sont tels que l'implication matérielle peut se définir en fonction d'eux. L'objet de cette Note est de donner une méthode correspondante pour les calculs propositionnels à foncteurs variables dont les foncteurs primitifs satisfont à la condition citée plus haut.

Prenons, comme foncteurs primitifs, les foncteurs $F_1, \ldots, F_b$ à $n_1, \ldots, n_b$ arguments respectivement en omettant l'implication si celle-ci est un foncteur primitif et soit $\Psi_i(p_1, \ldots, p_{n_i})$ une formule qui ne contient pas d'autres foncteurs que C et N et telle que

$$F_i p_1 \ldots p_{n_i} =_T \Psi_i p_1, \ldots, p_{n_i} \qquad (i = 1, \ldots, b).$$

Il doit exister une telle formule puisque le calcul propositionnel bivalent ayant C et N comme foncteurs primitifs est fonctionnellement saturé.

Remplaçons, dans $\Psi_i(p_1, \ldots, p_{n_i})$ chaque sous-formule ayant la forme NP, en partant du fond, par CPq ($i = 1, \ldots, b$), et soit $\Lambda_i(p_1, \ldots, p_{n_i}, q)$ la formule ainsi construite.

Nous allons démontrer qu'une formalisation saturée sera donnée par les axiomes :

A1 $C\delta p\delta\delta Cqq$;

A $(i+1)$ $CCC\delta\Lambda_i(p_1, \ldots, p_{n_i}, q)\,\delta F_i p_1 \ldots p_{n_i} qq$ $(i = 1, \ldots, b)$,

avec les règles de substitution et du *modus ponens*.

Ainsi, par exemple, si les foncteurs primitifs étaient C et K on se servirait de deux axiomes et nous aurions, pour A 2

$$CCC\delta CCp_1Cp_2qq\,\delta Kp_1p_2qq.$$

Meredith a démontré [2] que ces règles, avec A 1, fournissent une formalisation saturée pour le cas où C est le seul foncteur primitif. C'est ainsi que se laissent dériver les formules

F 1 $CCCCpqrrCCCprrCCqrr$;

F 2 $CCCpppp$.

Supposons que les variables syntactiques $P_1, \ldots, P_n$ dénotent des variables propositionnelles et soit $\Phi(P_1, \ldots, P_n)$ une tautologie de notre système où se rencontrent $P_1, \ldots, P_n$ et aucune autre variable propositionnelle. Soit Q une variable propositionnelle autre que $P_1, \ldots, P_n$. Remplaçons, dans $\Phi(P_1, \ldots, P_n)$, chaque sous-formule ayant la forme $F_i R_1 \ldots R_{n_i}$, en partant du fond, par $A_i(R_1, \ldots, R_{n_i}, Q)$ $(i = 1, \ldots, b)$ et soit $\Omega(P_1, \ldots, P_n, Q)$ la formule ainsi construite. Si Q prend la valeur F, alors

$$A_i(R_1, \ldots, R_{n_i}, Q) =_T F_i R_1 \ldots R_{n_i} \quad (i = 1, \ldots, b)$$

et $CC\Omega(P_1, \ldots, P_n, Q)QQ$ prend la valeur T. Si Q prend la valeur T, il s'ensuit aussitôt que $CC\Omega(P_1, \ldots, P_n, Q)QQ$ prend la valeur T. La formule $CC\Omega(P_1, \ldots, P_n, Q)QQ$ est donc une tautologie, et il s'ensuit aussitôt du résultat de Meredith cité plus haut qu'elle est démontrable.

Supposons que les formules $\Theta_j(P_1, \ldots, P_n, Q)$ $(j = 1, \ldots, \alpha)$ soient telles que $\Theta_1(P_1, \ldots, P_n, Q)$ soit $\Omega(P_1, \ldots, P_n, Q)$, que $\Theta_\alpha(P_1, \ldots, P_n, Q)$ soit $\Phi(P_1, \ldots, P_n)$ et qu'on tire $\Theta_{j+1}(P_1, \ldots, P_n, Q)$ de $\Theta_j(P_1, \ldots, P_n, Q)$ en remplaçant une sous-formule ayant la forme $A_i(R_1, \ldots, R_{n_i}, Q)$ par $F_i R_1 \ldots R_{n_i}$ $(j = 1, \ldots, \alpha - 1)$.

Nous allons démontrer que les formules

$$CCC\Theta_j(P_1, \ldots, P_n, Q)QQCC\Theta_{j+1}(P_1, \ldots, P_n, Q)QQ \quad (j = 1, \ldots, \alpha - 1)$$

sont démontrables. En vertu de A $(i + 1)$ et de la règle de substitution, nous déduisons les formules

$$CCC\Theta_j(P_1, \ldots, P_n, Q)\Theta_{j+1}(P_1, \ldots, P_n, Q)QQ \quad (j = 1, \ldots, \alpha - 1).$$

En appliquant la règle de substitution à F 1, on tire

$$CCCC\Theta_j(P_1, \ldots, P_n, Q)\Theta_{j+1} \times (P_1, \ldots, P_n, Q)QQCCC\Theta_j(P_1, \ldots, P_n, Q)QQCC\Theta_{j+1}(P_1, \ldots, P_n, Q)QQ.$$

Si l'on applique le *modus ponens* aux deux dernières formules, le résultat s'ensuit aussitôt.

Puisque la formule $CC\Theta_1(P_1, \ldots, P_n, Q)QQ$ est démontrable, il s'ensuit, grâce à l'emploi répété du *modus ponens*, que les formules

$$CC\Theta_j(P_1, \ldots, P_n, Q)QQ \quad (j = 1, \ldots, \alpha)$$

sont démontrables. En particulier, la formule

$$CC\Phi(P_1, \ldots, P_n)QQ$$

est démontrable. En appliquant la règle de substitution à cette formule et à F 2, on tire les formules

$$CC\Phi(P_1, \ldots, P_n)\Phi(P_1, \ldots, P_n)\Phi(P_1, \ldots, P_n),$$
$$CCC\Phi(P_1, \ldots, P_n)\Phi(P_1, \ldots, P_n)\Phi(P_1, \ldots, P_n)\Phi(P_1, \ldots, P_n).$$

En appliquant le *modus ponens* on tire la formule $\Phi(P_1, \ldots, P_n)$. La formalisation est donc saturée.

(*) Séance du 27 janvier 1964.
(1) *J. Symbol. Log.*, 14, 1949, p. 42.
(2) *Proc. Royal Irish Acad.*, 54, A, nº 3, 1951, p. 37.

(The University, Moningham, Angleterre.)

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Calculs de descriptions pour les systèmes formels inconsistants*. Note (*) de M. **Newton C. A. da Costa**, présentée par M. René Garnier.

Construction de calculs de descriptions qui peuvent servir de base pour les systèmes formels inconsistants.

1. L'objet de la présente Note est la construction de calculs de descriptions pour les systèmes formels inconsistants, en correspondance avec les calculs $\mathcal{C}_1^=$, $\mathcal{C}_2^=$, ..., $\mathcal{C}_n^=$, ..., $\mathcal{C}_\omega^=$ (1), et qui seront notés $\mathcal{D}_1$, $\mathcal{D}_2$, ..., $\mathcal{D}_n$, ..., $\mathcal{D}_\omega$. Le calcul de descriptions classique (2) sera ici nommé $\mathcal{D}_0$.

Pour obtenir $\mathcal{D}_n$, $1 \leqq n \leqq \omega$, on ajoute à $\mathcal{C}_n^=$ un nouveau symbole ι (le *descripteur*) et les postulats suivants (3) :

(D1) $$\forall x\, F(x) \supset F(\iota y\, Q(y)),$$

(D2) $$\forall x\, (P(x) \sim Q(x)) \supset \iota x\, P(x) = \iota x\, Q(x),$$

(D3) $$\iota x\, F(x) = \iota y\, F(y),$$

(D4) $$P(\iota y\, Q(y)) \supset \exists x\, P(x),$$

(D5) $$\exists !\, x\, P(x) \supset \forall x\, (\iota x\, P(x) = x \sim P(x)).$$

2. *Le calcul* $\mathcal{D}_1$. — Pour ce calcul on a :

Théorème 1. — *Si* $\iota x\, F(x)$ *est libre pour* x *dans* $F(x)$, *on a*

$$\vdash \exists !\, x\, F(x) \supset F(\iota x\, F(x)).$$

Théorème 2 :

$$\vdash \iota x\, F(x) = \iota x\, F(x) \qquad \text{et} \qquad \vdash \forall y\, (\iota x\, (x = y) = y).$$

Théorème 3. — *Sont valables en* $\mathcal{D}_1$ *les schémas* :

$$\forall y\, (\iota x\, P(x) = y \sim y = \iota x\, P(x)),$$
$$\forall y\, \forall z\, (\iota x\, P(x) = y\, \&\, y = z \supset \iota x\, P(x) = z),$$
$$\forall x\, \forall z\, (x = \iota y\, Q(y)\, \&\, \iota y\, Q(y) = z \supset x = z),$$
$$\forall z\, (\iota x\, P(x) = \iota y\, Q(y)\, \&\, \iota y\, Q(y) = z \supset x\, P(x) = z),$$
$$\forall y\, (\iota x\, P(x) = y\, \&\, y = \iota z\, R(z) \supset \iota x\, P(x) = \iota z\, R(z)),$$
$$\iota x\, P(x) = \iota y\, Q(y) \sim \iota y\, Q(y) = \iota x\, P(x),$$
$$\iota x\, P(x) = \iota y\, Q(y)\, \&\, \iota y\, Q(y) = \iota z\, R(z) \supset \iota x\, P(x) = \iota z\, R(z),$$
$$F(\iota x\, P(x)) \sim \exists x\, (x = \iota x\, P(x)\, \&\, F(x)),$$
$$F(\iota x\, P(x)) \sim \forall x\, (x = \iota x\, P(x) \supset F(x)),$$
$$\iota x\, P(x) = \iota y\, Q(y)\, \&\, \iota z\, Q(z) = \iota t\, K(t) \supset \iota x\, P(x) = \iota t\, K(t).$$

Théorème 4. — *Si* $F(x)$ *est une formule et si* u, v *sont deux termes (variables ou descriptions) libres pour* x *dans* $F(x)$, *on a*

$$u = v \supset (F(u) \supset F(v)).$$

Théorème 5. — *Si la variable y n'est pas libre dans la formule* $P(x)$ *et si* $\iota x\, P(x)$ *est libre pour* x *dans* $P(x)$, *on a*

$$\vdash \exists! x\, P(x) \supset (F(\iota x\, P(x)) \sim \exists y (F(y) \;\&\; \forall x (x = y \sim P(x)))).$$

Théorème 6. — *Supposons que* $A_1, A_2, \ldots, A_n$ *sont les seules formules premières figurant dans les formules* Γ *et dans la formule* F. *Alors, si* $\Gamma \vdash F$ *en* $\mathcal{D}_0$, $A_1^{\circ}, A_2^{\circ}, \ldots, A_n^{\circ}, \Gamma \vdash F$ *en* $\mathcal{D}_1$, *et réciproquement.*

Théorème 7. — *Si* $\vdash F$ *en* $\mathcal{D}_1$ *et si* F *ne contient pas les symboles* $=$ *et* ι, *alors* $\vdash F$ *en* $\mathcal{C}_1^*$.

Remarque. — Le théorème précédent implique qu'en $\mathcal{D}_1$ ne sont pas valables, par exemple, les schémas $\neg(A \;\&\; \neg A)$, $A \;\&\; \neg A \supset B$ et $\forall x \neg (A(x) \;\&\; \neg A(x))$.

3. *Les calculs* $\mathcal{D}_n$, $0 \leq n \leq \omega$. — Pour ces calculs, sont vrais, entre autres, les théorèmes suivants :

Théorème 8. — *Les théorèmes* 1.5 *valent pour n'importe quel calcul* $\mathcal{D}_n$, $0 \leq n \leq \omega$.

Théorème 9. — *Si* $\vdash F$ *en* $\mathcal{D}_0$ *et si* F *ne contient pas le symbole* ι, *alors* $\vdash F$ *en* $\mathcal{C}_0^=$.

Théorème 10. — *Si* $\vdash F$ *en* $\mathcal{D}_n$, $1 \leq n \leq \omega$, *et si* F *ne contient pas les symboles* ι *et* $=$, *alors* $\vdash F$ *en* $\mathcal{C}_n^*$.

Théorème 11. — *Les calculs* $\mathcal{D}_n$, $0 \leq n < \omega$ *sont indécidables. Chacun des calculs* $\mathcal{D}_0, \mathcal{D}_1, \ldots, \mathcal{D}_n, \ldots, \mathcal{D}_\omega$ *est strictement plus fort que ceux qui le suivent.*

Théorème 12. — $\mathcal{D}_n$, $0 \leq n < \omega$, *est finiment trivialisable.* $\mathcal{D}_\omega$ *n'est pas finement trivialisable.*

Remarque. — Pour $\mathcal{D}_n$, $1 < n < \omega$, vaut un résultat semblable au théorème 6. De plus, tous les calculs $\mathcal{D}_n$ sont simplement consistants.

4. Nous allons, maintenant, donner une application de nos calculs $\mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2, \ldots, \mathcal{D}_n, \ldots, \mathcal{D}_\omega$, à l'étude de certains aspects du postulat de séparation.

Considérons un système formel $\mathcal{T}_n$ construit sur $\mathcal{D}_n$ et possédant seulement une lettre prédicative de deuxième ordre qui, associée aux variables x et y, s'écrira $x \in y$. Le seul postulat spécifique de $\mathcal{T}_n$ est

$$(1) \qquad \exists y \forall x (x \in y \sim F(x)),$$

où $F(x)$ est une formule de $\mathcal{T}_n$ qui ne contient pas d'occurrence libre de y (postulat de séparation).

Théorème 13. — $\mathcal{T}_0$ et $\mathcal{T}_1$ *sont triviaux. En rajoutant à* $\mathcal{T}_n$, $1 < n < \omega$, *le schéma*

$$(2) \qquad \neg(A \;\&\; B) \supset \neg A \vee \neg B,$$

on obtient un système trivial.

Démonstration pour $\mathcal{T}_1$. — La formule

$$\exists y \forall x (x \in y \sim x \notin x \,\&\, (x \in x)^0),$$

cas particulier de (1), trivialise $\mathcal{T}_1$, comme on peut le voir sans difficulté. (Si au lieu de $\mathcal{D}_n$ on prend $\mathcal{C}_n^*$, ce théorème est encore vrai).

Remarques. — 1° Le théorème 13 est très curieux, puisqu'il met en évidence que n'importe quelle forme raisonnablement forte de négation est incompatible avec (1), en ce sens qu'un système comme $\mathcal{T}_n$, $n < \omega$, est trivial [dans le cas $n > 1$, il semble nécessaire d'ajouter à $\mathcal{T}_n$ le schéma (2) comme postulat]. 2° En apparence, $\mathcal{T}_\omega$ n'est pas trivial, parce que $\mathcal{D}_\omega$ est trop faible (peut-être parce que $\mathcal{D}_\omega$ n'est pas finiment trivialisable).

Dénotons par $\mathcal{T}$ un système formel obtenu en ajoutant à $\mathcal{D}_\omega$ le symbole $\in$, déjà considéré, l'axiome d'extensionalité et un nombre fini de cas particuliers du postulat de séparation, parmi lesquels se trouve la formule

$$\exists y \forall x (x \in y \sim x \notin x).$$

THÉORÈME 14. — $\mathcal{T}$ *est inconsistant, mais n'est pas trivial.*

Démonstration. — Le paradoxe de Russell est dérivable en $\mathcal{T}$; toutefois $\mathcal{T}$ n'est pas trivial, puisque $\mathcal{D}_\omega$ n'est pas finiment trivialisable.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) Cette Note est la suite d'une précédente, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 27. Les notations, conventions, etc., sont celles de la Note mentionnée et du livre de S. C. KLEENE, *Introduction to metamathematics*, 1952, avec des adaptations évidentes. Nous utiliserons, aussi, certaines conventions du livre de ROSSER, *Logic for mathematicians*, 1953.

(2) Par calcul de descriptions classique, nous comprenons la théorie de descriptions de Rosser, exposée dans le livre déjà mentionné.

(3) Dans les postulats (D_1)-(D_5) et en divers autres passages nous n'explicitons pas certaines restrictions, qui sont celles de la théorie de Rosser.

(*Universidade do Parana, Curitiba, Brasil.*)

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Quelques propriétés des systèmes déterminants d'ensembles et de leurs noyaux.* Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $\mathcal{E}$ un espace ponctuel. A tout système fini de nombres naturels k, n_1, ..., n_k faisons correspondre un ensemble $E_{n_1 \ldots n_k}$ de points de $\mathcal{E}$. L'ensemble $D = \{E_{n_1 \ldots n_k}\}$ est appelé, comme on sait, le système déterminant de l'ensemble $N = \bigcup_{n_1, n_2, \ldots} \bigcap_{k=1}^{\infty} E_{n_1 \ldots n_k} = \mathrm{N}(D)$ qui est le noyau de D. D est dit régulier si $E_{n_1 \ldots n_k} \supset E_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$ quels que soient les nombres naturels k, n_1, ..., n_k. Soit [1] $E^0_{n_1 \ldots n_k} = E_{n_1 \ldots n_k}$ et soit, pour tout nombre ordinal α ($0 < \alpha < \Omega$),

$$E^{\alpha}_{n_1 \ldots n_k} = E^{\alpha^*}_{n_1 \ldots n_k} \cap \bigcup_{n_{k+1}=1}^{\infty} E^{\alpha^*}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} \qquad \text{si} \quad \alpha = \alpha^* + 1$$

et

$$E^{\alpha}_{n_1 \ldots n_k} = \bigcap_{0 \leqq \xi < \alpha} E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k}$$

si α n'est pas de la forme $\alpha^* + 1$.

L'ensemble $D^{\alpha} = \{E^{\alpha}_{n_1 \ldots n_k}\}$ est appelé le système déterminant dérivé d'ordre α de D. On a $\mathrm{N}(D^{\alpha}) = \mathrm{N}(D)$, $0 \leqq \alpha < \Omega$. Soit [1]

$$S^{\alpha} = \bigcup_{n_1=1}^{\infty} E_{n_1}, \qquad T^{\alpha} = \bigcup_{k, n_1, \ldots, n_k} (E^{\alpha}_{n_1 \ldots n_k} - E^{\alpha+1}_{n_1 \ldots n_k}), \qquad U^{\alpha} = S^{\alpha} - T^{\alpha}, \qquad 0 \leqq \alpha < \Omega.$$

Posons

$$\mathcal{N} = \mathcal{E} - N, \qquad N_0 = U^0, \qquad \mathcal{N}_0 = \mathcal{E} - S^0,$$

$$N_{\alpha} = U^{\alpha} - \bigcup_{0 \leqq \xi < \alpha} U^{\xi}, \qquad \mathcal{N}_{\alpha} = \bigcap_{0 \leqq \xi < \alpha} S^{\xi} - S^{\alpha}, \qquad 0 < \alpha < \Omega.$$

L'ensemble N ($\mathcal{N}$) est décomposé en constituantes N_{α} ($\mathcal{N}_{\alpha}$), disjointes deux à deux. Les systèmes déterminants généraux ont été étudiés par M. W. Sierpinski [1].

Montrons que, quels que soient les nombres ordinaux α et β ($0 \leqq \alpha < \beta < \Omega$) on a l'inclusion $T^{\alpha} \supset T^{\beta}$. Établissons d'abord l'inclusion $T^1 \subset T^0$. Par définition,

$$T^1 = \bigcup_{k, n_1, \ldots, n_k} (E^1_{n_1 \ldots n_k} - E^2_{n_1 \ldots n_k}) = \bigcup_{k, n_1, \ldots, n_k} \left(E^1_{n_1 \ldots n_k} - E^1_{n_1 \ldots n_k} \cap \bigcup_{n_{k+1}=1}^{\infty} E^1_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} \right).$$

Donc, quel que soit l'élément x de T^1, il existe un système de nombres naturels k, n_1, ..., n_k, tels que $x \in E^1_{n_1 \ldots n_k}$, alors que $x \notin E^1_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$, quel que soit l'indice $n_{k+1} = 1, 2, \ldots$. Or, on a l'inclusion $E^1_{n_1 \ldots n_k} \subset E^0_{n_1 \ldots n_k}$, de sorte

que $x \in E^0_{n_1\ldots n_k}$, et comme T^0 contient, par définition, l'ensemble

$$E^0_{n_1\ldots n_k} - E^0_{n_1\ldots n_k} \cap \bigcup_{n_{k+1}=1}^{\infty} E^0_{n_1\ldots n_k n_{k+1}},$$

si x ne faisait pas partie de T^0, il existerait un indice n_{k+1}, tel que $x \in E^0_{n_1\ldots n_k n_{k+1}}$. Or

$$E^1_{n_1\ldots n_k n_{k+1}} = E^0_{n_1\ldots n_k n_{k+1}} \cap \bigcup_{n_{k+2}=1}^{\infty} E^0_{n_1\ldots n_k n_{k+1} n_{k+2}};$$

et comme $x \in E^0_{n_1\ldots n_k n_{k+1}}$, mais $x \notin E^1_{n_1\ldots n_k n_{k+1}}$, on a

$$x \notin E^0_{n_1\ldots n_k n_{k+1} n_{k+2}}, \quad \text{quel que soit } n_{k+2} = 1, 2, \ldots.$$

Mais alors

$$x \in E^0_{n_1\ldots n_k n_{k+1}} - E^0_{n_1\ldots n_k n_{k+1}} \cap \bigcup_{n_{k+2}=1}^{\infty} E^0_{n_1\ldots n_k n_{k+1} n_{k+2}} \subset T^0.$$

On est ainsi conduit à une contradiction avec la supposition que $x \notin T^0$. Cela étant quel que soit l'élément x de T^1, on a bien l'inclusion $T^1 \subset T^0$.

Soit, à présent, β un nombre ordinal quelconque > 1 et $< \Omega$ et supposons que nous ayons déjà démontré que $T^\alpha \supset T^\xi$ quels que soient les nombres ordinaux α et ξ, tels que $0 \leqq \alpha < \xi < \beta$ et montrons que $T^\alpha \supset T^\beta$, $0 \leqq \alpha < \beta$. Si le nombre $\beta = \beta^* + 1$, c'est-à-dire s'il est de première espèce, soit x un élément quelconque de l'ensemble

$$T^\beta = \bigcup_{k, n_1, \ldots, n_k} (E^\beta_{n_1\ldots n_k} - E^{\beta+1}_{n_1\ldots n_k}) = \bigcup_{k, n_1, \ldots, n_k} (E^\beta_{n_1\ldots n_k} - E^\beta_{n_1\ldots n_k} \cap \bigcup_{n_{k+1}=1}^{\infty} E^\beta_{n_1\ldots n_k n_{k+1}}).$$

Il existe donc un système de nombres naturels $k, n_1, \ldots, n_k$, tels que $x \in E^\beta_{n_1\ldots n_k}$, mais que $x \notin E^\beta_{n_1\ldots n_k n_{k+1}}$, quel que soit $n_{k+1} = 1, 2, \ldots$. Or, par définition,

$$T^{\beta^*} = \bigcup_{k, n_1, \ldots, n_k} \left(E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k} - E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k} \cap \bigcup_{n_{k+1}=1}^{\infty} E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k n_{k+1}}\right).$$

Comme on a l'inclusion $E^\beta_{n_1\ldots n_k} \subset E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k}$, on a $x \in E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k}$. Si donc x ne faisait pas partie de l'ensemble T^{β^*}, il devrait exister un indice n_{k+1}, tel que $x \in E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k n_{k+1}}$. Or

$$E^\beta_{n_1\ldots n_k n_{k+1}} = E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k n_{k+1}} \cap \bigcup_{n_{k+1}=1}^{\infty} E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k n_{k+1} n_{k+2}}$$

et comme $x \in E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k n_{k+1}}$, mais

$$x \notin E^\beta_{n_1\ldots n_k n_{k+1}}, \quad \text{on a} \quad x \notin E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k n_{k+1} n_{k+2}} \quad \text{quel que soit } n_{k+2} = 1, 2, \ldots.$$

Donc $x \in T^{\beta^*}$, puisque

$$T^{\beta^*} \supset E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k n_{k+1}} - E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k n_{k+1}} \cap \bigcup_{n_{k+2}=1}^{\infty} E^{\beta^*}_{n_1\ldots n_k n_{k+1} n_{k+2}}.$$

On est ainsi conduit à une contradiction, ce qui prouve que $x \in T^{\beta^*}$. Cela étant quel que soit l'élément x de T^β, on a l'inclusion $T^{\beta^*} \supset T^\beta$. Et comme,

par hypothèse d'induction, $T^{\xi} \supset T^{\beta^*}$, $0 \leqq \xi < \beta^*$, on a aussi l'inclusion $T^{\xi} \supset T^{\beta}$ quel que soit le nombre ordinal ξ compris entre 0 et β. Supposons maintenant que β est de seconde espèce et soit α un nombre ordinal quelconque qui satisfait les inégalités $0 \leqq \alpha < \beta$. On a, par définition,

$$T^{\beta} = \bigcup_{k, n_1, \ldots, n_k} (E^{\beta}_{n_1 \ldots n_k} - E^{\beta+1}_{n_1 \ldots n_k}) = \bigcup_{k, n_1, \ldots, n_k} \left(E^{\beta}_{n_1 \ldots n_k} - E^{\beta}_{n_1 \ldots n_k} \cap \bigcup_{n_{k+1}=1}^{\infty} E^{\beta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} \right).$$

Soit x un élément quelconque de l'ensemble T^{β}. Il existe donc un système de nombres naturels k, n_1, $\ldots$, n_k, tel que $x \in E^{\beta}_{n_1 \ldots n_k}$, mais

$$(+)\ x \notin E^{\beta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} \quad \text{quel que soit } n_{k+1} = 1, 2, \ldots.$$

Supposons que $x \notin T^{\alpha}$. Alors $x \notin T^{\xi}$ quel que soit le nombre ordinal ξ, $\alpha < \xi < \beta$, puisque, par hypothèse d'induction, $T^{\xi} \subset T^{\alpha}$. Par définition, β étant de seconde espèce, on a

$$E^{\beta}_{n_1 \ldots n_k} = \bigcap_{0 \leqq \xi < \beta} E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k}$$

et comme $x \in E^{\beta}_{n_1 \ldots n_k}$, on a aussi

$$x \in E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k}; \qquad 0 \leqq \xi < \beta.$$

Donc, en particulier, $x \in E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k}$, $\alpha \leqq \xi < \beta$. Supposons qu'il existe un nombre ordinal ξ, $\alpha \leqq \xi < \beta$, et un nombre naturel n_{k+1}, tels que $x \in E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$. Comme $x \in E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k}$, mais $x \notin T^{\xi}$ et que

$$T^{\xi} \supset E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} - E^{\xi+1}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}},$$

on doit avoir $x \in E^{\xi+1}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$. Soit à présent η un nombre ordinal quelconque $> \xi$ et $< \beta$ et supposons que nous ayons déjà démontré que $x \in E^{\zeta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$, quel que soit le nombre ordinal ζ ($\xi < \zeta < \eta$). Montrons que $x \in E^{\eta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$. En effet, supposons d'abord que le nombre η est de première espèce : $\eta = \eta^* + 1$. Par hypothèse d'induction, $x \in E^{\eta^*}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$, mais $x \notin T^{\eta^*}$ puisqu'on a supposé que $x \notin T^{\alpha}$ et que $\alpha \leqq \eta^* < \beta$. Or, $T^{\eta^*} \supset E^{\eta^*}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} - E^{\eta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$ et par conséquent, $x \in E^{\eta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$. Et, si η est de seconde espèce, on a par définition,

$$E^{\eta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} = \bigcap_{0 \leqq \zeta < \eta} E^{\zeta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}.$$

D'après l'hypothèse d'induction, $x \in E^{\zeta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$ quel que soit le nombre ordinal ζ vérifiant les inégalités $\xi \leqq \zeta < \eta$. D'autre part, comme on a l'inclusion

$$E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} \subset E^{\zeta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}, \qquad 0 \leqq \zeta < \xi,$$

selon la définition des ensembles $E^{\lambda}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$, on voit que $x \in E^{\zeta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$ quel que soit le nombre ordinal ζ ($0 \leqq \zeta < \eta$). On a donc aussi $x \in E^{\eta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$. On voit donc que si $x \in E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$ pour un certain ξ ($\alpha \leqq \xi < \beta$) et un

nombre naturel fixe n_{k+1}, alors $x \in E^{\eta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$, $0 \leqq \eta < \beta$. Or

$$E^{\beta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} = \bigcap_{0 \leqq \eta < \beta} E^{\eta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} \quad \text{et, par suite,} \quad x \in E^{\beta}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}},$$

ce qui est en contradiction avec (+). Donc, quel que soit le nombre ordinal ξ ($\alpha \leqq \xi < \beta$),

$$x \notin E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} \quad (n_{k+1} = 1, 2, \ldots) \quad \text{et, par suite,} \quad x \notin E^{\xi+1}_{n_1 \ldots n_k}.$$

Mais alors, comme $x \in E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k}$ et que $T^{\xi} \supset E^{\xi}_{n_1 \ldots n_k} - E^{\xi+1}_{n_1 \ldots n_k}$, on doit avoir $x \in T^{\xi}$, ce qui est impossible puisque $\alpha \leqq \xi < \beta$ et que, par hypothèse, $x \notin T^{\alpha}$, donc aussi $x \notin T^{\xi}$, $\alpha \leqq \xi < \beta$. L'hypothèse que $x \notin T^{\alpha}$ nous a donc conduit à une contradiction et, par suite, on a $x \in T^{\alpha}$. Cela étant, quel que soit l'élément x de T^{β}, on a l'inclusion $T^{\alpha} \supset T^{\beta}$.

C. Q. F. D.

Citons encore les résultats suivants. Quels que soient les nombres ordinaux α et β ($0 \leqq \alpha < \Omega$, $0 \leqq \beta < \Omega$), on a $U^{\alpha} \subset S^{\beta}$. D'autre part, $U^{\alpha} \subset U^{\beta}$ ($0 \leqq \alpha < \beta < \Omega$). Si un élément x de l'ensemble $E^{\alpha}_{n_1 \ldots n_k}$ ne fait pas partie de T^{α}, il existe une suite de nombres naturels n_{k+1}, n_{k+2}, ..., telle que $x \in E_{n_1 \ldots n_t}$ ($t = k, k+1, \ldots$). Soit $n_1, n_2, \ldots$ une suite de nombres naturels et soit k un entier $\geqq 1$. Si un élément x fait partie de l'ensemble $E_{n_1 \ldots n_t}$, quel que soit $t = k, k+1, \ldots$, x fait partie de l'ensemble $E^{\gamma}_{n_1 \ldots n_t}$, quel que soit le nombre ordinal γ ($0 \leqq \gamma < \Omega$) et quel que soit l'entier $t \geqq 1$.

On sait ([2]) que tout ensemble de Souslin linéaire peut être criblé au moyen d'un crible plan élémentaire C formé d'une infinité dénombrable de segments parallèles, qu'il est le noyau d'un système déterminant D formé d'une infinité dénombrable de segments et qu'il est décomposé, de même que son complémentaire par rapport à son support, en constituantes mesurables B aussi bien par C que par D. A tout crible plan élémentaire C d'un ensemble de Souslin linéaire E on peut faire correspondre un système déterminant régulier D, dont E est le noyau et tel que E aussi bien que son complémentaire $\mathcal{E}$ par rapport à la droite-support de E sont décomposés en les mêmes constituantes par C et par D. Tout ensemble de Souslin linéaire E peut être décomposé, en même temps que son complémentaire $\mathcal{E}$, en constituantes mesurables B de façon que toutes les constituantes dont le rang est un nombre ordinal de seconde espèce soient vides. Un ensemble de Souslin linéaire E peut posséder deux cribles plans C et C^*, tels que pour un ensemble infini de nombres ordinaux α ($0 \leqq \alpha < \Omega$), la constituante E_{α} de E définie à partir du crible C, est un ensemble non vide, alors que la constituante E^*_{α} de E, définie à partir du crible C^* est vide.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) W. Sierpinski, *Fund. Math.*, 7, 1926, p. 362-369.

([2]) *Voir*, par exemple, N. Lusin, *Leçons sur les ensembles analytiques et leurs applications*, Gauthier-Villars, Paris, 1930.

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Partages d'ensembles de parties et de produits d'ensembles; applications à la théorie des relations.* Note (*) de M. **Claude Frasnay**, présentée par M. Henri Villat.

On présente une variante du théorème de Ramsey concernant les k-partages des produits d'ensembles $E_1 \times E_2 \times \ldots \times E_m$. Puis on précise les $\nu(m)$-partages de E^m associés aux ordres totaux sur E et, plus généralement, à certaines relations m-aires de base E dites ordonnables ([6]). En partageant simultanément les ensembles de parties $\mathfrak{P}_n(E)$ pour $1 \leq n \leq m$, on améliore un résultat sur les restrictions ordonnables d'une relation m-aire quelconque. On énonce enfin quelques propositions concernant les relations monotypes ([3]).

1. Théorème de Ramsey, et variante concernant les produits d'ensembles. — Soient m, k deux entiers ≥ 1. Pour tout ensemble E, nous notons $\mathfrak{P}_m(E)$ l'ensemble des *m-parties* de E (parties possédant m éléments). Lorsque k ensembles $A_1, A_2, \ldots, A_k$ (de réunion A) sont deux à deux disjoints, nous disons que la suite $\alpha = (A_1, A_2, \ldots, A_k)$ est un *k-partage* de A. Dans le cas $A = E$ [resp. $A = \mathfrak{P}_m(E)$], nous disons qu'une partie F de E est *isochrome* pour α s'il existe un indice h $(1 \leq h \leq k)$ tel que $F \subset A_h$ [resp. $\mathfrak{P}_m(F) \subset A_h$].

1.1. Le théorème de Ramsey ([1]) concerne les k-partages des ensembles de parties $\mathfrak{P}_m(E)$. Pour tout entier $n \geq 1$, il affirme l'existence d'un entier minimal $\varphi_m^k(n)$ tel que :

« *Pour tout ensemble* E *vérifiant* $\mathrm{Card}(E) \geq \varphi_m^k(n)$ *et tout k-partage* α *de* $\mathfrak{P}_m(E)$, *il existe un ensemble* $F \in \mathfrak{P}_n(E)$ *qui est isochrome pour* α. »

Remarque. — Pour $1 < k$, $1 < m < n$, les seules valeurs de $\varphi_m^k(n)$ actuellement connues sont : $\varphi_2^2(3) = 6$ ([1]), $\varphi_2^3(3) = 17$ et $\varphi_2^2(4) = 18$ ([4]), $\varphi_2^4(3) = 65$ (Szalai, résultat non encore publié).

1.2. Voici une variante du théorème de Ramsey (obtenue par récurrence sur m) concernant les k-partages des produits d'ensembles $E_1 \times E_2 \times \ldots \times E_m$:

Proposition. — *Pour tout entier* $n \geq 1$, *il existe un entier minimal* $\theta_m^k(n)$ *tel que : « Pour tout produit d'ensembles* $E = E_1 \times E_2 \times \ldots \times E_m$ *vérifiant* $\mathrm{Card}(E_i) \geq \theta_m^k(n)$ $(1 \leq i \leq m)$ *et tout k-partage* α *de* E, *il existe* m *ensembles* $F_i \in \mathfrak{P}_n(E_i)$ *pour lesquels* $F = F_1 \times F_2 \times \ldots \times F_m$ *est isochrome pour* α ».

Nous avons obtenu $\theta_{m+1}^k(n+1) \leq \overbrace{\theta_m^k}^{1+nk}(n+1)$ (valeur, pour $n+1$, de la composée de $1 + nk$ fonctions θ_m^k). De $\theta_1^k(n+1) = 1 + nk$, il résulte alors

$$\theta_2^k(n+1) \leq 1 + nk^{1+nk}$$

[trop large, puisque $\theta_2^2(2) = 5$].

Remarque. — Certains résultats de P. Erdös et R. Rado ([2]) peuvent s'interpréter comme théorèmes d'existence de $\varphi_m^k(\mathfrak{a})$ et $\theta_m^k(\mathfrak{a})$ pour tout cardinal infini $\mathfrak{a}$. Ainsi :

$$\varphi_m^k(\aleph_0) = \aleph_0 \quad ({}^1)$$

et (en admettant l'axiome $2^{\aleph_\nu} = \aleph_{\nu+1}$ pour $\nu = 0$, $\nu = 1$)

$$\varphi_2^2(\aleph_1) = \aleph_2, \qquad \theta_2^2(\aleph_0) = \aleph_1 \quad (^2).$$

2. Numérotages dans E^m, relations ordonnables.

2.1. Soit Φ_m^n l'ensemble des applications de $[1, m]$ sur $[1, n]$ (intervalles d'entiers), et soit

$$\Phi_m = \bigcup_{1 \leq n \leq m} \Phi_m^n.$$

De $(1/n\,!)\,\text{Card}\,(\Phi_m^n) = S\,(m, n)$ (entier de Stirling) il résulte que les coefficients $\nu\,(m) = \text{Card}\,(\Phi_m)$ ont comme fonction génératrice

$$\sum_{m=0}^{\infty} \nu\,(m)\,\frac{x^m}{m\,!} = (2 - e^x)^{-1}.$$

D'où la formule de récurrence

$$\nu\,(m) = \sum_{0 \leq p < m} \binom{m}{p} \nu\,(p).$$

2.2. Soit J une *chaîne* (ou relation d'ordre total) de base E. Pour $1 \leq n \leq m$, soit $\{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$ une n-partie de E telle que $x_1 < x_2 < \ldots < x_n$ (pour la chaîne J). Pour toute fonction $\sigma \in \Phi_m^n$, nous disons que le m-uple $X = (x_{\sigma(1)}, x_{\sigma(2)}, \ldots, x_{\sigma(m)})$ admet le J-*numérotage* : $\hat{J}\,(X) = \sigma$. La formule $\hat{J}\,(X) = \hat{J}\,(Y)$ définit alors une relation d'équivalence de base E^m, dont le nombre des classes est $\nu\,(m)$ [pourvu que Card (E) $\geq m$].

Une relation m-aire R de base E est dite *ordonnable* par J ([6]) si, pour tout entier p tel que $1 \leq p \leq$ Card (E) et tout couple (A, B) de p-parties de E, l'application croissante de A sur B (ordonnées par J) est un isomorphisme entre les restrictions R | A et R | B. En écrivant, pour abréger,

$$R\,(x_1, x_2, \ldots, x_m) = R\,(X) \qquad \text{pour tout} \quad X = (x_1, x_2, \ldots, x_m) \text{ de } E^m,$$

cette condition équivaut à

$$\hat{J}\,(X) = \hat{J}\,(Y) \;\Rightarrow\; R\,(X) = R\,(Y).$$

D'où :

Proposition. — *Soit* J *une chaîne de base* E *telle que* Card (E) $\geq m$. *Il existe alors une correspondance bijective* $R \to r$ *entre les relations m-aires* R (*de base* E) *ordonnables par* J *et les relations* 1-*aires r de base* Φ_m, *telle que*

$$R\,(X) = r(\hat{J}\,(X)) \qquad \text{pour tout} \quad X \in E^m.$$

Corollaire. — *Pour toute chaîne* J *de base* E *telle que* Card (E) $\geq m$, *le nombre des relations m-aires* (*de base* E) *ordonnables par* J *est* $2^{\nu(m)}$.

D'après 2.1 :

$$\nu(1) = 1, \qquad \nu(2) = 3, \qquad \nu(3) = 13, \qquad \nu(4) = 75, \qquad \ldots.$$

2.3. Pour $m \geq 2$, appelons J-*comparaisons* entre $x_1, x_2, \ldots, x_m$, les $[3\,m\,(m-1)]/2$ formules : $x_i = x_j$, $x_i < x_j$ (pour la chaîne J), et introduisons les *connecteurs* $\bigvee$ (ou), $\bigwedge$ (et). On obtient :

PROPOSITION. — *Pour qu'une relation m-aire* $R(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ *de base* E *soit ordonnable par une chaîne* J (*de base* E), *il faut et il suffit que* R *puisse être définie par une formule*

$$\bigvee_{1 \leqq h \leqq p} \Big(\bigwedge_{1 \leqq k \leqq q(h)} F_h^k \Big)$$

faisant intervenir $q(1) + q(2) + \ldots + q(p)$ *formules* F_h^k *de* J-*comparaison entre* $x_1, x_2, \ldots, x_m$.

3. RESTRICTIONS ORDONNABLES D'UNE RELATION QUELCONQUE.

3.1. En procédant comme en (5), avec

$$\mathrm{Card}(E) \geqq \varphi_m^k(\mathfrak{a}) \qquad \text{pour } k = 2^{(m^m)},$$

nous obtenons :

PROPOSITION. — *Pour m entier* $\geqq 1$ *et tout cardinal* $\mathfrak{a} \geqq 1$, *il existe un cardinal minimal* $\rho_m(\mathfrak{a})$ *tel que : « Pour toute relation m-aire* R *et toute chaîne* J *de même base* E *telle que* $\mathrm{Card}(E) \geqq \rho_m(\mathfrak{a})$, *il existe une restriction* R | F *de* R, *ordonnable par* J | F, *telle que* $\mathrm{Card}(F) = \mathfrak{a}$ ».

Ainsi $\rho_m(\aleph_0) = \aleph_0$. Pour n entier $\geqq 1$, nous allons améliorer la majoration de l'entier $\rho_m(n)$ donnée en (5).

3.2. Soit J une chaîne de base E, et soit h entier tel que $1 \leqq h \leqq m$. Pour toute h-partie $X = \{x_1, x_2, \ldots, x_h\}$ de E telle que $x_1 < x_2 < \ldots < x_h$ (pour J), et toute fonction $\sigma \in \Phi_m^h$, posons

$$R(x_{\sigma(1)}, x_{\sigma(2)}, \ldots, x_{\sigma(m)}) = r_X(\sigma)$$

(ce qui définit une relation 1-aire r_X de base Φ_m^h). La formule $r_X = r_Y$ définit alors une relation d'équivalence de base $\mathfrak{P}_h(E)$, dont le nombre des classes est $\leqq k(h)$ pour :

$$k(h) = 2^{h!\,S(m,h)}.$$

Pour appliquer le théorème de Ramsey aux partages de $\mathfrak{P}_1(E)$, $\mathfrak{P}_2(E)$, ..., $\mathfrak{P}_m(E)$ simultanément obtenus, on introduit la fonction suivante ξ_m (composée de m fonctions de Ramsey)

$$\xi_m = \varphi_1^{k(1)} \circ \varphi_2^{k(2)} \circ \ldots \circ \varphi_m^{k(m)}.$$

Nous obtenons ainsi la majoration

$$\boxed{\rho_m(n) \leqq \xi_m(n)} \qquad \text{pour tout entier } n \geqq 1.$$

Il est trivial que $\rho_1(n) = \xi_1(n) = 2n - 1$. Nous avons également obtenu :

$$\rho_2(n) = \xi_2(n) = 2\varphi_2^4(n) - 1$$

et, en particulier, $\rho_2(3) = 129$.

4. RELATIONS MONOTYPES.

4.1. Une relation m-aire R de base E est dite *monotype* (3) si, pour tout entier n tel que $1 \leqq n \leqq \mathrm{Card}(E)$ et tout couple (A, B) de n-parties de E, les restrictions R | A et R | B sont isomorphes. Si l'on note $G_X(R)$, pour

tout $X \in \mathfrak{P}_n(E)$, le groupe des *automorphismes* de la relation $R \mid X$, il existe alors une bijection f (de A sur B) telle que

$$G_B(R) = f \circ G_A(R) \circ \overset{-1}{f}.$$

A cette transmutation près, on peut donc parler du groupe $G_n(R)$ des automorphismes d'une n-restriction de R. Si ces groupes $G_n(R)$ ne sont pas tous d'ordre 1, il existe un entier minimal p pour lequel $G_p(R)$ ne se réduit pas à l'identité. Nous avons obtenu :

PROPOSITION. — *L'entier minimal p (ainsi associé à la relation monotype* R) *est premier, et le groupe* $G_p(R)$ *est engendré par une permutation circulaire.*

4.2. En utilisant la fonction ρ_m du paragraphe 3, nous avons obtenu :

PROPOSITION. — *Pour* $n \geq 2$, *soit* R *une relation m-aire monotype de base* E *telle que* $G_n(R)$ *soit d'ordre* 1. *Dès lors, pour* Card (E) $\geq \mu_m(n)$ (*entier minimal convenable*), *la relation* R *est ordonnable et* $G_q(R)$ *est d'ordre* 1 *pour tout* $q \geq n$.

Ainsi :

$$\mu_m(2) \leq \rho_m(3) \quad \text{et} \quad \mu_m(n+1) \leq \rho_m(2n) \quad \text{pour tout } n \geq 2.$$

4.3. Pour aller plus loin, il faut utiliser la fonction ρ_m et la théorie des « chaînes permutées » ([6]). On montre alors l'existence d'un entier minimal α_m tel que :

« *Toute relation m-aire monotype de base* E, *telle que* Card (E) $\geq \alpha_m$, *est ordonnable.* »

4.4. Pour n entier ≥ 1 et deux relations m-aires R, S de même base E, notons $R \underset{n}{\leq} S$ la condition : « Card (E) $\geq n$ et toute n-restriction de R est isomorphe à une n-restriction de S ». Nous avons obtenu :

PROPOSITION. — *Pour tout entier* $m \geq 1$, *il existe un entier minimal* $q(m)$ *tel que : « Pour tout couple* (R, S) *de relations m-aires de même base finie*

$$R \underset{q(m)}{\leq} S \quad \text{et } S \textit{ monotype} \Rightarrow R \textit{ et } S \textit{ sont isomorphes} \text{ ».}$$

Ainsi : $q(1) = 1$, $q(2) = 3$.

Pour Card (E) $= p$, notons $\tau_m(p)$ le nombre des classes d'isomorphie de l'ensemble des relations m-aires monotypes de base E. La proposition 4.4 montre que la suite : $\tau_m(1), \tau_m(2), \ldots, \tau_m(p), \ldots$ est *stationnaire*. Ainsi :

$$\tau_1(p) = 2 \quad \text{pour tout } p \geq 1,$$

$$\tau_2(1) = 2, \quad \tau_2(2) = 6, \quad \tau_2(3) = 8, \quad \tau_2(p) = 6 \quad \text{pour tout } p \geq 4.$$

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) F. P. RAMSEY, *Proc. London Math. Soc.*, 30, 1930, p. 264-286.
([2]) P. ERDÖS et R. RADÓ, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 62, 1956, p. 427-489.
([3]) R. FRAÏSSÉ, *Alger-Math.*, 1, 1954, p. 35-182.
([4]) R. E. GREENWOOD et A. M. CLEASON, *Canad. J. Math.*, 7, 1955, p. 1-7.
([5]) C. FRASNAY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1825.
([6]) C. FRASNAY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2944.

(7, *avenue du Vercors, Montfleury, Isère.*)

ALGÈBRE. — *Éléments injectifs (ou compléments) dans les treillis modulaires.* Note (*) de M. **Jacques Fort**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons, dans ce travail, de définir et d'étudier la notion d'élément complément dans les treillis modulaires, à l'exemple de celle de sous-module complément développée par L. Lesieur et R. Croisot dans (5), et étudiée par G. Renault dans (7). Le principal objectif de cette étude sera de conduire à la notion d'élément isotypique dans les ($\mathfrak{T}$)-algèbres modulaires (cette application fera l'objet d'une publication très prochaine).

Soit (L) un treillis modulaire, complet, $\cap$-continu [pour ces définitions, *voir* (2) et (3)]. O et U sont respectivement l'élément nul et l'élément universel de (L).

Définition 1. — A *et* B *étant deux éléments de* (L) *tels que* $A \leqq B$, *nous dirons que* B *est* extension essentielle *de* A *dans* (L) *si*, X *étant un élément de* (L) *inférieur ou égal à* B, *la relation* $A \cap X = O$ *implique* $X = O$.

Si trois éléments A, B, C, de (L) sont tels que $A \leqq B \leqq C$, pour que C soit extension essentielle de A, il faut et il suffit que C soit extension essentielle de B et que B soit extension essentielle de A.

Définition 2. — *Un élément* Q *de* (L) *est dit* injectif *s'il ne possède pas d'extension essentielle propre dans* (L). (O *et* U *sont des éléments injectifs particuliers.*)

Cette définition est équivalente à :

$$A \in (L),\quad Q < A \;\Rightarrow\; \exists X,\ X \in (L),\qquad O < X \leqq A,\qquad Q \cap X = O.$$

Un élément S de (L) qui possède l'élément universel U de (L) comme extension essentielle est dit *élément singulier* de (L). En utilisant le fait que (L) est $\cap$-continu et complet, nous montrons :

Théorème 1. — *Tout élément* non singulier A *de* (L) *est inférieur ou égal à un élément* injectif *de* (L), *distinct de* U, *et qui est une* extension essentielle (*maximale*) *de* A *dans* (L).

Cette notion d'élément injectif est étroitement liée à celle d'élément complément de (L) :

Définition 3. — *Soit* A *un élément de* (L); *tout élément* K *de* (L) *maximal dans l'ensemble des* X *de* (L) *tels que* $X \cap A = O$, *est appelé* complément relatif (*ou plus simplement complément*) *de* A *dans* (L). *Un élément* complément *dans* (L) *est un élément* K *pour lequel il existe* $A \in (L)$ *dont* K *soit un complément relatif.*

Tout élément A de (L) admet au moins un complément dans (L). Le caractère modulaire de (L) permet de montrer :

Théorème 2. — *Pour que* A *soit élément* injectif *de* (L), *il faut et il suffit que* A *soit élément* complément *de* (L).

Les caractérisations des sous-modules compléments données par G. Renault [*cf.* théorème 1 et proposition 1 de ([7])], s'étendent aux éléments compléments de (L), de la manière suivante :

Théorème 3. — *Soit* E *une extension essentielle de* A *dans* (L); *pour que* X *soit un élément* complément *dans le quotient* A/O, *il faut et il suffit que* $X = K \cap A$, *où* K *est un élément complément* (*ou injectif*) *du quotient* E/O.

Théorème 4. — *Les propriétés suivantes sont équivalentes dans* (L) :

a. X *est un élément complément de* (L);

b. quels que soient E *et* A *de* (L) *supérieurs ou égaux à* X, *avec* E *extension essentielle de* A *dans* (L), *alors* E *est extension essentielle de* A *dans le quotient* U/X.

Les résultats qui suivent établissent l'existence « d'enveloppes injectives » d'un élément donné de (L), caractérisées par des énoncés de même forme que ceux portant sur les enveloppes injectives d'un module [*cf.* Eckmann et Schopf ([4])], à l'exception cependant de leur unicité (à un isomorphisme près) :

Proposition 1. — Q *étant un élément* injectif *supérieur ou égal à un élément donné* A *de* (L), *il existe une extension* essentielle *de* A *inférieure ou égale à* Q, *qui est élément injectif de* (L).

Théorème 5. — A *étant un élément donné de* (L), *il* existe *au moins un élément* E *de* (L), $E \geq A$, *ayant les propriétés* équivalentes *suivantes :*

a. E *est* maximal *dans l'ensemble des extensions essentielles de* A *dans* (L);

b. E *est extension* essentielle *de* A *dans* (L), *et* E *est élément* complément *dans tout quotient* E'/O, E' *étant un élément arbitraire de* (L) *tel que* $E' \geq E$;

c. E *est extension* essentielle *de* A *dans* (L), *et est élément* injectif *de* (L);

d. E *est* minimal *dans l'ensemble des injectifs de* (L) *supérieurs ou égaux à* A.

Un tel élément E est dit être *une enveloppe injective* de A dans (L).

Rappelons qu'un élément A de (L), $A \neq O$, est dit *co-irréductible* lorsque O est $\cap$-irréductible dans le quotient A/O. A l'exemple des résultats de E. Matlis [*cf.* ([6])] touchant les sous-modules co-irréductibles :

Proposition 2. — $\mathcal{E}$ (A) *étant l'ensemble des enveloppes injectives de* A, *les propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. A *est* co-irréductible;

b. Tout *élément de* $\mathcal{E}$ (A) *est* injectif minimal ($\neq$ O) *de* (L);

c. Tout $E \in \mathcal{E}$ (A) *est une enveloppe injective de tous les éléments non nuls du quotient* E/O;

d. $\mathcal{E}$ (A) *contient au moins* un *élément* E *ayant l'*une *des trois propriétés :* E *est co-irréductible*, E *est injectif minimal de* (L), E *est enveloppe injective de tous les éléments non nuls de* E/O.

Un *injectif* (ou complément) *maximal* de (L) est un élément maximal de l'ensemble des injectifs de (L) distincts de U. Un élément K de (L) est dit *complément universel* dans (L), s'il n'est pas singulier, et s'il est complément de tout élément Z de (L) satisfaisant à : $Z > O$ et $Z \cap K = O$.

L'étude des injectifs extrêmaux de (L) nous a conduit aux résultats suivants :

THÉORÈME 6. — *Soit* A *un élément de* (L); *les propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. A *est élément* co-irréductible maximal;

b. A *est élément* injectif (*ou complément*) minimal;

c. A *est élément* injectif *et* co-irréductible.

THÉORÈME 7. — *Soit* A *un élément de* (L); *les propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. A *est* $\cap$-irréductible *et* non singulier;

b. A *est élément* injectif (*ou complément*) maximal;

c. A *est* maximal *dans l'ensemble des éléments* non singuliers *de* (L);

d. A *est* complément universel.

De plus, lorsque l'une des conditions précédentes est réalisée, A *est alors* minimal *dans l'ensemble des* $\cap$-irréductibles *de* (L).

PROPOSITION 3. — *Pour un élément* non singulier A *de* (L), *les conditions suivantes sont équivalentes :*

a. A *est* co-irréductible;

b. Tous les compléments de A *sont des injectifs* maximaux *de* (L);

c. A *possède un complément qui est injectif* maximal *de* (L).

PROPOSITION 4. — *Pour un élément* non singulier A *de* (L), *les conditions suivantes sont équivalentes :*

a. A *est* $\cap$-irréductible;

b. A *est* injectif *et tous ses compléments sont des injectifs* minimaux;

c. A *est* injectif *et possède un complément qui est injectif* minimal.

L'ensemble de ces propriétés nous a permis d'étendre un résultat de G. Azumaya [*cf.* (1)] à une classe particulière de treillis (L); de donner une caractérisation des A-modules *injectifs* dans la catégorie des A-modules, ne mettant en jeu que des propriétés de treillis de sous-modules; et d'établir le théorème :

THÉORÈME 8. — *Si* (L) *est* nœthérien (*ou* artinien), *tout élément* complément K *de* (L), *distinct de* U, *est* l'intersection réduite *d'un nombre* fini n *de compléments* maximaux *de* (L); *et cet entier* n ($n \geq 1$) *ne dépend que de* K.

Les démonstrations et les détails seront publiés prochainement.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) G. AZUMAYA, *Nagoya Math. J.*, 1, 1950, p. 117-124.

(2) G. BIRKHOFF, *Lattice Theory*, *Amer. Math. Soc.*, New-York, 1948.

(3) M.-L. DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Leçons sur la théorie des treillis, des structures algébriques ordonnées et des treillis géométriques* (*Cahiers scientifiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1953).

(4) B. ECKMANN et A. SCHOPF, *Arch. Math.*, 4, 1953, p. 75-78.

(5) L. LESIEUR et R. CROISOT, *Cœur d'un module*. I (*Séminaire Dubreil-Pisot*, 14 novembre 1960) et II (*Ibid.*, 10 avril 1961); L. LESIEUR et R. CROISOT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 52; *J. Math. pures et appl.* (sous presse).

(6) E. MATLIS, *Pac. J. Math.*, 8, n° 3, 1958, p. 511-528.

(7) G. RENAULT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3222.

(13, *rue Louis-Vierne, Poitiers.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Analyse spectrale de pseudomesures. Sur les mesures préhausdorffiennes dans l'analyse harmonique.* Note (*) de M. **Arne Beurling**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Suite aux deux Notes précédentes [(1), (2)] dont nous conservons les notations.

7. Si E est un ensemble compact sur la droite on désigne par $h_{\alpha,\varepsilon}(E)$, $(0 < \varepsilon,\ 0 < \alpha \leqq 1)$, la borne inférieure de $\Sigma\, \delta_\nu^\alpha$, où les δ_ν sont les longueurs $\leqq \varepsilon$ d'un ensemble d'intervalles couvrant E. La mesure de Hausdorff classique $H_\alpha(E)$ est la limite de $h_{\alpha,\varepsilon}(E)$ pour $\varepsilon \searrow 0$. Pour ε fixe, $h_{\alpha,\varepsilon}$ est une fonction d'ensemble (non additive !) que nous allons appeler préhausdorffienne. Plus généralement, nous introduisons les fonctions $h_{\alpha,p,\varepsilon}$ $(1 < p < \infty)$, définies comme suit

$$(13)\qquad h_{\alpha,p,\varepsilon}(E) = \sup_f \left(\int df\right)^q, \qquad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1,$$

quand la mesure f est positive, portée par E et telle que

$$(14)\qquad \int_{-\infty}^{\infty} (f(t+\tau) - f(t))^p\, dt \leqq \tau^{1+\alpha(p-1)} \qquad (0 < \tau \leqq \varepsilon).$$

Soit $H_{\alpha,p}(E)$ la limite de $h_{\alpha,p,\varepsilon}(E)$ pour $\varepsilon \searrow 0$. Si $p = \infty$, $H_{\alpha,p}$ coïncide, par définition, avec H_α. Les propriétés suivantes sont aisément vérifiées :

$$(a)\qquad h_{\alpha,p,\varepsilon}(E) \geqq h_{\alpha,\varepsilon}(E) \qquad (\varepsilon > 0,\ p > 1);$$

$$(b)\qquad H_{\alpha,p}(kE) = k^\alpha H_{\alpha,p}(E) \qquad (p > 1),$$

kE étant l'image de E par l'homothétie $t \to kt$;
(c) pour $\alpha = 1$, toutes les fonctions $h_{\alpha,p,\varepsilon}$ coïncident avec la mesure de Lebesgue.

Si ε est fixé $= 1$, nous écrivons $h_{\alpha,p}(E)$ et appelons cette fonction d'ensemble *la mesure préhausdorffienne de dimension* α *et d'ordre* p.

8. Théorème II. — *Soit* B_α $(0 \leqq \alpha \leqq 1)$, *l'espace de Banach des fonctions* $F(x)$ *localement de carré sommable sur la droite et muni de la norme*

$$(15)\qquad \| F \| = \sup_{T \geqq 1} \left\{ \frac{1}{2T^\alpha} \int_{-T}^{T} |F(x)|^2\, dx \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Pour qu'il existe dans B_α *une* $F \neq 0$ *ayant pour transformée de Fourier une distribution (pseudomesure) portée par un compact donné* E, *il faut et il suffit que* $h_{1-\alpha,2}(E) > 0$.

Si $\alpha = 0$, on aura $B_\alpha = L^2$, $h_{1-\alpha,2} =$ la mesure de Lebesgue et le théorème est classique. Pour $\alpha = 1$ l'espace $\hat{B}_1$ contient toute mesure de Dirac, et $h_{0,2}(E)$ est positive pour $E \neq \{0\}$, et le théorème est donc trivial. Dans

le cas général $0 < \alpha < 1$ on a par définition

$$f(t+\tau) - f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x)\,(e^{-ix\tau} - 1)\,e^{-ixt}\frac{dx}{x},$$

où l'intégrale converge absolument. Par la relation de Parseval

$$m_2(f, \tau) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} |f(t+\tau) - f(t)|^2\,dt = 8\pi \int_{-\infty}^{\infty} |F(x)|^2 \frac{\sin^2 \frac{x\tau}{2}\,dx}{x^2}.$$

En estimant séparément les intégrales étendues aux domaines $|x| \leq 1/\tau$ et $|x| > 1/\tau$, on obtient pour $\tau \leq 1$,

$$c_1\tau^2 \int_{|x|\leq \frac{1}{\tau}} |F(x)|^2\,dx \leq m_2(f, \tau) \leq c_2 \|F\|^2 \tau^{2-\alpha},$$

où c_1 est une constante absolue et où c_2 dépend seulement de α. En posant $\beta = 1 - \alpha$ on aura

$$2c_1 \|F\|^2 \leq \sup_{0<\tau\leq 1} \frac{m_2(f, \tau)}{\tau^{1+\beta}} \leq c_2 \|F\|^2.$$

La racine carré du membre central est donc une norme équivalente à $\|F|$ dans l'espace $\hat{B}_\alpha$ des pseudomesures f transformées des $F \in B_\alpha$. Le théorème II est maintenant une conséquence immédiate de la définition de $h_{3,2}$ (E) et du corollaire du théorème I [1] en y prenant pour M l'ensemble des moyennes quadratiques $m_2(f, \tau)$, $0 < \tau \leq 1$. Les problèmes 1 et 2 de la Note citée sont ainsi résolus pour $\hat{B}_\alpha$. Outre des cas triviaux, $\hat{B}_\alpha$, $0 < \alpha < 1$, fournit le premier exemple d'un espace non hilbertien où ces deux problèmes admettent une résolution complète.

9. L'analyse précédente s'étend aisément à des cas plus généraux. Soit $\varphi(x)$ une fonction positive croissante sur $[1, \infty)$ et satisfaisant à la condition de « régularité faible » :

$$(16) \qquad \int_x^{\infty} \frac{\varphi(x)}{x^3}\,dx \leq c\,\frac{\varphi(x)}{x^2}, \qquad x \geq 1,$$

où c est une constante. On observe que (16) est vérifiée si $x^{-k}\varphi(x)$ est décroissante pour un k fixe < 2. Par B_φ on désigne l'espace analogue à B_α et muni de la norme

$$(17) \qquad \sup_{T\geq 1} \left\{ \frac{1}{2\varphi(T)} \int_{-T}^{T} |F(x)|^2\,dx \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

A la fonction $\varphi(x)$ on associe pour $0 < \tau \leq 1$, la fonction $\psi(\tau) = \tau\varphi(1/\tau)$ et l'on définit la mesure préhausdorffienne $h_{\psi,p}$ (E) comme la borne supérieure de $\left(\int df\right)^q$ pour les mesures positives f portées par E et telles que

$$(18) \qquad \int_{-\infty}^{\infty} (f(t+\tau) - f(t))^p\,dt \leq \tau(\psi(\tau))^{p-1}, \qquad 0 < \tau \leq 1.$$

Cela posé, la démonstration du théorème II reste valable et donne comme résultat :

THÉORÈME III. — *Pour qu'un compact donné* E *porte une pseudomesure* $0 \neq f \in \hat{B}_\varphi$, *il faut et il suffit qu'on ait* $h_{\psi, 2}(E) > 0$.

On doit observer que parmi nos trois problèmes principaux, les deux premiers sont triviaux si $\varphi(x) \geq cx$, $c > 0$.

10. Par un procédé ingénieux M. Piatetski-Šapiro [3] a établi l'existence d'un compact E qui porte une pseudomesure $g \neq 0$ ayant une transformée $\hat{g}$ s'annulant à l'infini, sans que E ne porte aucune mesure possédant la même propriété. Ce résultat qui n'est point contradictoire avec le théorème I met en évidence la complexité des relations entre g et l'allure à l'infini de sa transformée $\hat{g}$. La remarque suivante mérite donc attention.

Pour les pseudomesures réelles on peut étendre l'espace $\mathfrak{M}$ de moyennes à $\mathfrak{M}^*$, en admettant dans la définition de m toute fonction convexe $\Phi(x) \geq 0$ (asymétrique) qui s'annule à l'origine. On observe que le lemme IV repose exclusivement sur le fait que $\Phi'(x)$ est non-décroissante, et reste donc valable pour les moyennes asymétriques. Désignant par $\mathfrak{M}_1^*$ l'ensemble de toutes les moyennes $\in \mathfrak{M}^*$ à étalons $\tau \leq 1$, on arrive pour les pseudomesures réelles à cette conclusion : *Si* $g \neq 0$ *et à support compact, l'ensemble* $P_g = \{f;\ \mathfrak{M}_1^*(f) \leqslant \mathfrak{M}_1^*(g)\}$ *contient toujours des mesures positives* $f = 0$.

On reconnaît deux points d'intérêt : 1° P_g est essentiellement le plus petit ensemble convexe qu'on peut former à l'aide des moyennes et qui contient à la fois g et mesures positives; 2° la propriété $\mathfrak{M}_1^*(f) < \mathfrak{M}_1^*(g)$ admet une interprétation explicite assez simple. En effet, pour que $\mathfrak{M}_1^*(f) < \mathfrak{M}_1^*(g)$ il faut et il suffit qu'on ait

$$m(\tau, \lambda, f) \leq m(\tau, \lambda, g), \qquad \lambda \gtrless 0, \qquad 0 < \tau \leq 1, \tag{19}$$

où $m(\tau, \lambda, g)$ désigne la moyenne définie par la fonction

$$\Phi(x, \lambda) = \max(0, \lambda - x) \quad \text{si} \quad \lambda > 0,$$

et par

$$\Phi(x, f) = \max(0, x - \lambda) \quad \text{si} \quad \lambda < 0.$$

On voit que (19) s'exprime en termes de la mesure linéaire $|E|$ des ensembles $E(\tau, \lambda, f)$ et

$$E(\tau, \lambda, g) = \{t;\ (g(t+\tau) - g(t)) \operatorname{sgn} \lambda > |\lambda|\},$$

à savoir :

$$\int_{\lambda_0}^{\infty} |E(\tau, \lambda, f)|\, d\lambda \leq \int_{\lambda_0}^{\infty} |E(\tau, \lambda, g)|\, d\lambda, \qquad \lambda_0 > 0, \tag{20}$$

$$\int_{-\infty}^{\lambda_0} |E(\tau, \lambda, f)|\, d\lambda \leq \int_{\infty}^{\lambda_0} |E(\tau, \lambda, g)|\, d\lambda, \qquad \lambda_0 < 0. \tag{21}$$

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 406.

(2) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 782.

(3) *Učenye Zapiski Mokovskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 165, n° 7, 1954, p. 78-97.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Étude de la loi de probabilité du nombre de triples qui sont dans une relation orthoïde ou pré-orthoïde donnée.* Note (*) de M. **Jean-Louis Boursin**, présentée par M. Henri Villat.

D'une façon générale, nous utiliserons ici les définitions et les notations de [1].

Soit F un ensemble de points et E une partie finie de F; nous désignerons par n le nombre de points de E. Nous supposerons que l'expression « prendre un point au hasard dans F » a été définie et nous désignerons par x la probabilité pour que trois points pris « au hasard » et de façon indépendante dans F soient liés par la relation R.

On se propose l'étude du nombre de triples formés de points de E qui sont liés par R lorsque les n points de E sont choisis de façon aléatoire et indépendante. La fonction de répartition de ce nombre sera étudiée par ses moments factoriels $M(s)$; on sait [2] que

$$M(r) = r!\,S_r,$$

S_r désignant la somme des probabilités de conjonction de r événements « favorables ».

1. *Calcul de* S_1 *et de* S_2. — Ce calcul est particulièrement simple car une conjonction concerne au plus deux triples; il ne saurait donc être question de contraction, ce qui revient à énoncer le théorème :

— S_1 *et* S_2 *sont les mêmes pour une relation orthoïde et son extension transitive.*

Ceci s'étend bien entendu aux quantités M (moyenne) et V (variance) puisqu'on a les relations

$$M = M(1) = S_1, \qquad V = M(2) - M^2 = S_1 + 2S_2 - S_1^2.$$

Explicitons ces valeurs :

$$+ M = \binom{3}{n} x, \qquad V = M(1 - x).$$

2. *Méthode générale de détermination des quantités* S_p. — Le problème est le suivant : formant tous les triples possibles avec les points de E on en choisit p en sorte que l'appartenance de g d'entre eux (appelés triples de base) à $R^{-1}(V)$ entraîne de façon nécessaire et suffisante la même propriété pour les $p - g$ restants (appelés triples induits). Déterminer le nombre $A(p, g)$ façons dont un tel choix peut être effectué; alors

$$S_p = \sum_g A(p, g)\, x^g,$$

la sommation étant étendue à toutes les valeurs possibles de g; la plus grande est évidemment p et la plus petite se présente si et seulement si

les p triples appartiennent à une même classe : nous l'avons déterminée explicitement dans ([1]).

Si une classe de a_i triples est formée de j_i points, en posant

$$j_i = a_i + 2 - g_i,$$

nous avons montré dans la Note citée, que *à condition de supposer la relation orthoïde*, g_i triples sont induits. Posons alors

$$\mathrm{J} = \sum j_i \quad \text{(somme étendue aux } s \text{ classes distinctes)},$$

comme

$$\sum a_i = p \qquad \text{et que} \qquad \sum g_i = p - g,$$

on obtient la relation fondamentale

$$\mathrm{J} = 2s + g.$$

La détermination de g résulte alors d'un simple comptage, pour chaque choix possible et pour chaque valeur de g des A (p, g). Il est évident qu'en pratique on obtient simultanément les quantités relatives aux diverses valeurs de g. Dès que p dépasse 4, le comptage manuel systématique devient fort pénible. Voici à titre d'exemple le tableau obtenu pour $p = 4$. (A 3 par exemple désigne la classe A et indique que trois points la constituent.)

s.		J.	$2s$.	g.
4	A 3-B 3-C 3-D 3	12	8	4
3	A 4-B 3-C 3	10	6	4
2	A 4-B 4	8	4	4
2	A 3-B 5	8	4	4
2	A 3-B 4	7	4	3
1	A 6	6	2	4
1	A 5	5	2	3
A	A 4	4	2	2

3. *Étude asymptotique.* — On considère maintenant une suite de distributions de points où n croît indéfiniment; naturellement on doit supposer que, simultanément x décroît, en sorte que par exemple la moyenne M reste constante : c'est l'hypothèse qui a été retenue dans ([3]) pour un calcul explicite appliqué à une relation géométrique d'alignement. Nous avons pu prouver que :

a. pour tout g différent de p, A (p, g) est un infiniment grand d'ordre strictement inférieur à $3g$;

b. dans ces conditions, S_p tend vers $M^p/p\,!$.

Or la somme S_p correspondant à une relation pré-orthoïde est évidemment inférieure à la somme S_p correspondant à l'extension transitive de cette relation, mais est supérieure à la somme S_p d'une relation où les triples seraient indépendants.

Or, dans ce dernier cas, S_p tend aussi vers $M^p/p\,!$. Ainsi, pour cette étude asymptotique, la distinction entre relation orthoïde et relation pré-orthoïde est superflue. Et le théorème vaut aussi pour une relation pré-orthoïde :

S_p, donc aussi les moments factoriels, donc aussi les moments convergent, dans les conditions indiquées vers les quantités homologues de la loi de Poisson qui a même moyenne.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) J.-L. Boursin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 343.

(2) M. Fréchet, *Actualités scientifiques et industrielles*, n° 859.

(3) J.-L. Boursin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 578.

HYDRAULIQUE. — *Étude sur calculatrice analogique de la stabilité des cheminées d'équilibre à section constante sans étranglement.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie et **Jean Piquemal**.

L'étude est faite sur calculatrice analogique, sans hypothèses de linéarisation. Les résultats obtenus sont comparés à ceux fournis par la condition de Thoma.

La condition de stabilité des cheminées d'équilibre, condition de Thoma, $2\,p_0 h_0 = 1$ qui est à la base du dimensionnement de ces ouvrages, repose sur deux approximations principales, concernant, l'une l'action du régulateur, l'autre la loi de variation des pertes de charge.

Le modèle analogique que nous avons réalisé permet une étude expérimentale rigoureuse, ne faisant pas appel à ces approximations; il permet donc d'apprécier le degré de validité de la condition de Thoma.

Les équations régissant les oscillations du plan d'eau dans une cheminée d'équilibre, avec une loi de régulation à puissance constante, s'écrivent :

$$\frac{L}{gf}\frac{dQ_1}{d\theta} + Z + KQ_1\,|\,Q_1\,| = 0,$$

$$Q_1 = F\frac{dZ}{d\theta} + Q,$$

$$Q\,(H_0 + P_0 + Z) = Q_0 H_0;$$

avec les notations suivantes :

L, f, longueur et section de la galerie;

F, section de la cheminée;

Q_1, débit de la galerie à l'instant θ;

$H_0 = h_0\, Z_*$, hauteur de chute pour le débit Q_0;

$P_0 = p_0\, Z_* = KQ_0^2$, perte de charge pour le débit Q_0.

Le plan d'eau dans la chambre est à l'instant θ à la cote Z au-dessus du niveau statique et Z_* désigne l'amplitude des oscillations, de période T, qu'engendrent, pour une perte de charge nulle, une fermeture totale instantanée du débit Q_0.

Par les changements de variables

$$z = \frac{Z}{mZ_*}, \qquad q_1 = \frac{Q_1}{\alpha Q_0}, \qquad q = \frac{Q}{\alpha Q_0}, \qquad t = \frac{2\pi\rho\theta}{T},$$

m, α, ρ étant des nombres sans dimensions, on obtient un système d'équations à variables adimensionnelles :

$$\frac{dq_1}{dt} + \frac{m}{\rho\alpha}z + \frac{\alpha p_0}{\rho}\,|\,q_1\,|\,q_1 = 0,$$

$$q_1 = \frac{m\rho}{\alpha}\frac{dz}{dt} + q,$$

$$q = \frac{1}{\alpha}\,\frac{h_0}{h_0 + p_0 + mz}.$$

Ce système se traduit sur calculatrice analogique à courant continu par le schéma de la figure 1. La loi de fonctionnement à puissance constante est réalisée par un servomultiplieur.

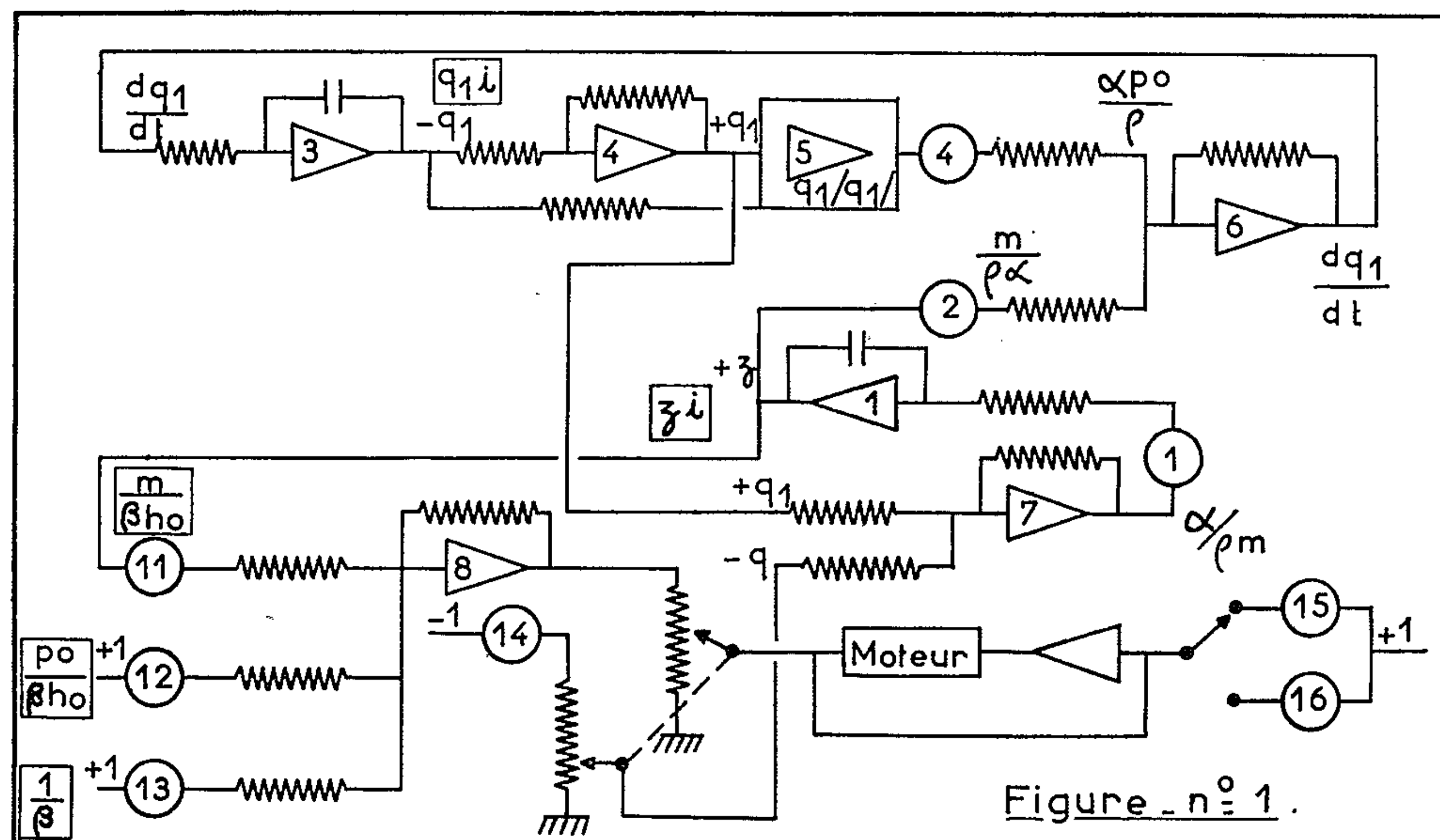


Figure _ n° 1.

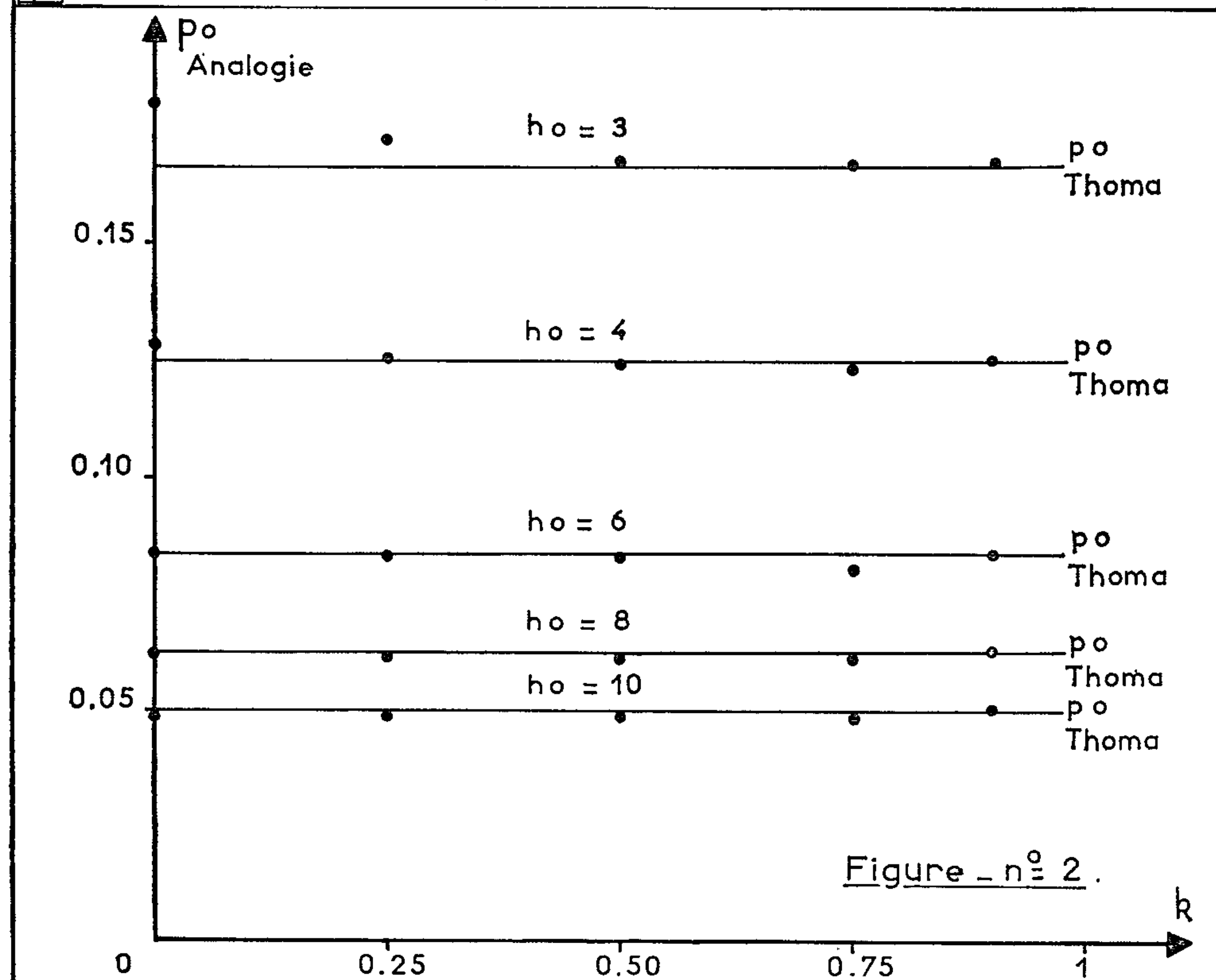


Figure _ n° 2.

Le circuit analogique est le siège d'oscillations engendrées par une manœuvre qui correspond, sur une installation hydraulique, à une ouverture instantanée ayant tendance à faire passer le débit de kQ_0 à Q_0.

L'étude a été faite en s'imposant une valeur de h_0 et en recherchant la valeur critique de p_0 donnant des oscillations entretenues pour z.

Pour chaque h_0 on a considéré les valeurs

$$k = 0, \quad 0{,}25, \quad 0{,}5, \quad 0{,}75, \quad 0{,}9,$$

et noté l'amplitude des oscillations de z.

Les valeurs critiques de p_0, en fonction de K, pour divers h_0, sont données par la figure 2, où sont également tracées les droites indiquant les valeurs de p_0 résultant de la condition de Thoma.

On voit que, tant que $h_0 \geq 4$, la condition de Thoma et le modèle analogique donnent des résultats pratiquement concordants dans le cas des petites oscillations, des résultats dont l'écart maximal est de ± 4 % pour les oscillations de grande amplitude.

Pour $h_0 = 3$ et $k = 0$, l'écart entre les valeurs de Thoma et analogique atteint 8 %, mais de telles conditions d'exploitation ne semblent guère devoir intervenir dans la pratique.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

ÉLASTICITÉ. — *Extension des formules de Murnaghan relatives au solide en phase d'élasticité finie, au cas de couples superficiels.* Note (*) de M. **René Hayart**, présentée par M. Henri Villat.

Dans une Note précédente (1) j'ai déjà donné une extension en utilisant les trièdres des Cosserat. Dans cette Note, je ne les introduis pas mais je tiens compte du voisinage des deux premiers ordres.

Nous admettons, *a priori*, que φ dépend de M^0 (position initiale de M), de M, des voisinages des deux premiers ordres et de la température absolue T en M.

En utilisant un repère orthonormé $\left(O, \vec{E}_i, i = 1, 2, 3\right)$, les coordonnées respectives de M^0 et M seront désignées par a^i et x^i, et φ sera de la forme

$$\varphi\left(T, a^i, x^i, \frac{\partial a^i}{\partial x^j}, \frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^k}\right).$$

Différentiant à partir de la position finale, on obtient

$$\delta\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial T}\delta T + \frac{\partial\varphi}{\partial x^i}\delta x^i + \frac{\partial\varphi}{\partial \frac{\partial a^i}{\partial x^j}}\delta\left(\frac{\partial a^i}{\partial x^j}\right) + \frac{\partial\varphi}{\partial \frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^k}}\delta\left(\frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^k}\right),$$

avec

$$\delta\left(\frac{\partial a^i}{\partial x^j}\right) = -\frac{\partial a^i}{\partial x^k}\frac{\partial \delta x^k}{\partial x^j},$$

$$d\delta\left(\frac{\partial a^i}{\partial x^j}\right) = -\frac{\partial^2 \delta x^k}{\partial x^l \partial x^j}\frac{\partial a^i}{\partial x^k}dx^l - \frac{\partial \delta x^k}{\partial x^j}\frac{\partial^2 a^i}{\partial x^l \partial x^k}dx^l$$

$$= \delta d\left(\frac{\partial a^i}{\partial x^j}\right) = \delta\left(\frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^l}dx^l\right)$$

$$= \delta\left(\frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^l}\right)dx^l + \frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^r}\delta dx^r$$

$$= \delta\left(\frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^l}\right)dx^l + \frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^r}d\delta x^r$$

$$= \delta\left(\frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^l}\right)dx^l + \frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^r}\frac{\partial \delta x^r}{\partial x^l}dx^l,$$

d'où

$$\delta\left(\frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^l}\right) = -\frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^r}\frac{\partial \delta x^r}{\partial x^l} - \frac{\partial^2 a^i}{\partial x^l \partial x^r}\frac{\partial \delta x^r}{\partial x^j} - \frac{\partial^2 \delta x^r}{\partial x^l \partial x^j}\frac{\partial a^i}{\partial x^r}.$$

Par suite,

$$\delta\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial T}\delta T + \frac{\partial\varphi}{\partial x^i}\delta x^i - A_{kl}\frac{\partial \delta x^l}{\partial x^k} - \frac{\partial\varphi}{\partial \frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^k}}\frac{\partial^2 \delta x^r}{\partial x^j \partial x^k}\frac{\partial a^i}{\partial x^r},$$

avec

$$A_{kl} = \frac{\partial\varphi}{\partial \frac{\partial a^i}{\partial x^k}}\frac{\partial a^i}{\partial x^l} + \frac{\partial\varphi}{\partial \frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^k}}\frac{\partial^2 a^i}{\partial x^j \partial x^l} + \frac{\partial\varphi}{\partial \frac{\partial^2 a^i}{\partial x^k \partial x^j}}\frac{\partial^2 a^i}{dx^j \partial x^l}.$$

(On peut éventuellement symétriser φ relativement aux deux indices j et k des dérivées secondes.)

Dans le cas de solidification, $\delta\varphi = 0$. Pour une translation, les δx^i ne dépendent pas des x^j. On en conclut que

a — φ ne dépend pas explicitement des x^j;

b — φ ne peut contenir explicitement T que dans le cas isotherme.

Pour une rotation d'ensemble

$$\delta x^l = -\varepsilon_{lmn}\omega^n x^m \delta t,$$

où les ω^j ne dépendent pas des x^k, on a

$$\frac{\partial \delta x^l}{\partial x^k} = -\varepsilon_{lmn}\omega^n \delta_k^m \delta t = -\varepsilon_{lkn}\omega^n \delta t, \qquad \frac{\partial^2 \delta x^i}{\partial x^j \partial x^k} = 0.$$

La nullité, quels que soient les ω^i, de $\delta\varphi$ entraîne les conditions de symétrie.

(1) $$A_{kl} = A_{lk}.$$

On a par ailleurs [(1), form. (1)]

$$\rho\,\delta\varphi = t^{ij}\frac{\partial \delta x^j}{\partial x^i} + c^{ij}\frac{\partial \omega^j}{\partial x^i}\delta t - \varepsilon_{kli}t^{kl}\omega^i \delta t.$$

Les ω^i ne sont plus supposés arbitraires, mais dépendant du ds^2 dans le cadre des déformations infinitésimales

$$\omega^i \delta t = \frac{1}{2}\varepsilon^{ijk}\frac{\partial \delta x^k}{\partial x^j},$$

d'où

$$\rho\,\delta\varphi = t^{ij}\frac{\partial \delta x^j}{\partial x^i} + \frac{1}{2}c^{ij}\varepsilon^{jlk}\frac{\partial^2 \delta x^k}{\partial x^i \partial x^l} - \frac{1}{2}\varepsilon^{ijk}\varepsilon_{kli}t^{kl}\frac{\partial \delta x^r}{\partial x^j}.$$

L'arbitraire des $\partial \delta x^j/\partial x^i$ et $\partial^2 \delta x^i/\partial x^j \partial x^k$ entraîne

$$t^{ij} - \frac{1}{2}\varepsilon^{rij}\varepsilon_{klr}t^{kl} = -\rho A_{ij},$$

$$\frac{1}{2}c^{ij}\varepsilon^{jlk} = -\rho B^{ilk}, \qquad \text{avec} \quad B^{ilk} = \frac{\partial\varphi}{\partial\dfrac{\partial^2 a^m}{\partial x^i \partial x^l}}\frac{\partial a^m}{\partial x^k},$$

d'où les conditions d'antisymétrie

(2) $$B^{ilk} + B^{ikl} = 0$$

et les équations de comportement

(3) $$\begin{cases} t^{ij} + t^{ji} = -2\rho A^{ij}, \\ c^{ij} = -2\rho B^{ilk}\varepsilon_{jlk} = \rho\varepsilon_{jlk}(B^{ikl} - B^{ilk}). \end{cases}$$

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 3312.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des compressions non quasi statiques*. Note (*) de Mlle **Madeleine Cornou**, transmise par M. Jean Lecomte.

Dans une Note précédente [1], nous avons indiqué l'orientation des expériences entreprises au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne. La description de l'appareil, construit sur nos plans et les appareils annexes (potentiomètres, cellule de pression à quartz piézo-électrique, meuble enregistreur, etc.), ont été publiés aux *Annales de Physique* [2] ainsi que quelques indications sur l'ensemble des résultats obtenus. Nous allons préciser ici certains de ces résultats.

L'appareil utilisé fonctionne comme un indicateur de Watt perfectionné. La courbe que nous construisons à partir de ses indications, ne nous donne, de l'ensemble de toutes les variables qui définiraient rigoureusement le processus, que la relation entre deux d'entre elles : à savoir V et P.

Nous avons effectué deux séries d'expériences : La première série a porté sur les compressions brusques de l'air; elle nous a conduit à cette conclusion : la loi de Laplace $PV^\gamma = \text{Cte}$ ne peut s'appliquer à l'interprétation de nos expériences. La deuxième série concerne, avec les mêmes procédés mécaniques, des gaz simples (hélium, argon, hydrogène, azote, anhydride carbonique), ce qui présentait l'avantage de réduire considérablement le nombre des variables.

Les nombreux enregistrements réalisés, plusieurs centaines, nous ont fourni de précieux renseignements, qui seront communiqués dans une autre publication.

Un fait particulièrement curieux est apparu dans ces expériences. La courbe expérimentale C se trouve comprise entre l'isentropique AA′ et l'isotherme II′ du point de départ ($V = 384\ \text{cm}^3$, $P = 1265$ g). De leur disposition, il résulte que tout se passe comme si la compression, d'abord sensiblement isothermique, évoluait de telle manière que la courbe présente un minimum d'entropie, bien que le phénomène soit irréversible, puis elle se redresse, comme on le voit sur le graphique, où l'on a sciemment déformé les courbes pour rendre la figure plus claire.

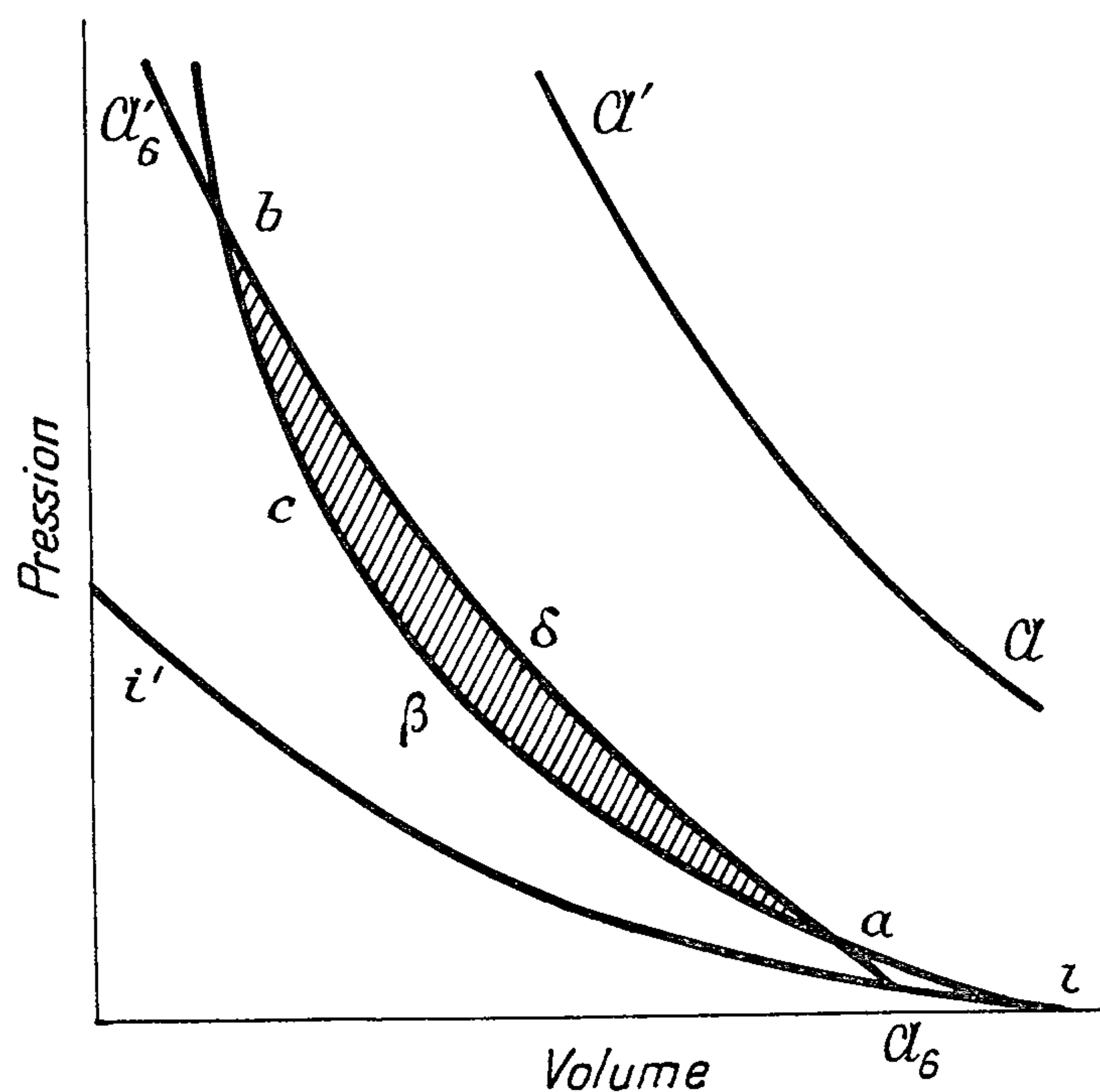
La courbe C correspond bien à un phénomène irréversible. Considérons l'isentropique de repérage $A_6A'_6$. Elle coupe C en a ($V = 185\ \text{cm}^3$, $P = 2\,720$ g) et b ($V = 115\ \text{cm}^3$, $P = 5\,280$ g).

Or, en tous les points de C on a $dQ = 0$, et il en est de même le long de $A_6A'_6$.

On a donc

$$\oint_{a\beta b\delta a} dQ = 0.$$

Si le processus traduit par C était réversible, l'aire simplement connexe $a\beta b\delta a$ devrait être nulle, ce qui n'est pas le cas. Le phénomène étudié est donc bien irréversible.



Or irréversibilité et baisse d'entropie semblent incompatibles, et pourtant on constate cette anomalie dans l'évolution d'autres phénomènes. Citons deux exemples :

Premier cas. — Écoulement adiabatique permanent :

$$dQ = 0, \quad \text{mais} \quad dQ = dU + P\,dV + dW. \tag{1}$$

D'après le théorème de Bernoulli,

$$dW = -V\,dP.$$

(1) devient

$$dU + P\,dV - V\,dP = 0. \tag{2}$$

Pour un gaz parfait,

$$dU = C_v dT = \frac{R}{\gamma - 1}\,dT.$$

(2) s'écrit alors

$$\frac{R}{\gamma - 1}\,dT + P\,dV - V\,dP = 0.$$

Donc

$$\frac{P\,dV + V\,dP}{\gamma - 1} + P\,dV - V\,dP = 0$$

et, finalement,

$$\gamma \frac{dV}{V} + (2-\gamma)\frac{dP}{P} = 0.$$

En intégrant, on obtient l'équation de l'adiabatique dynamique, qu'on peut mettre sous la forme

$$(3) \qquad PV^{\frac{\gamma}{2-\gamma}} = \text{Cte}.$$

L'adiabatique dynamique reste au-dessous de l'adiabatique du point de départ.

Dans ce cas précis, c'est le gaz qui fournit l'énergie cinétique dW. Dans la compression par choc, cette énergie cinétique vient de l'extérieur et l'équation (2) doit s'écrire

$$(2') \qquad dU + P\,dV + V\,dP = 0$$

ou encore

$$d(U + PV) = 0.$$

Cette évolution a lieu à enthalpie constante, c'est-à-dire à T constant donc P croissant, l'entropie diminue, processus analogue à celui que nous rencontrons au début de notre compression.

Deuxième cas. — Ondes stationnaires : Dans les volumes classiques [3] lorsqu'on étudie les vibrations, on passe des solides aux liquides, puis aux gaz. De l'analyse des états stationnaires, dans les tuyaux sonores, il résulte qu'aux nœuds on a successivement compression et dilatation, c'est-à-dire échauffement et refroidissement. Dans ces variations successives, en général assez rapides, il y a transformation directe, partielle, d'énergie cinétique coordonnée en énergie thermique qui semble décoordonnée.

A aucun moment, on ne fait intervenir, dans la retransformation de l'énergie thermique en énergie cinétique, le principe de Carnot, donc la notion d'entropie.

Une compression rapide fait intervenir, à la fois, la Mécanique rationnelle et la Thermodynamique, et c'est pourquoi nous nous heurtons à une incompatibilité apparente.

Dans l'application du principe de Carnot, il est essentiel que l'énergie, sur laquelle on raisonne, soit toujours décoordonnée.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 954.

(2) *Ann. Phys.*, 7, nos 3-4, 1962, p. 131-137.

(3) A. Guillet, *Propriétés cinématiques des vibrations*, Gauthier-Villars, Paris, 1913.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Étude d'écoulements bidimensionnels au voisinage de la vitesse de Alfven.* Note (*) de M. **Roger Thibault**, présentée par M. Henri Villat.

A partir des équations obtenues dans une Note précédente (1), on étudie le cas où la vitesse du fluide est voisine de la vitesse de Alfven : l'écoulement est alors quasi incompressible; une méthode d'approximation est proposée et l'on donne des solutions à variables séparées pour le problème hodographique.

On étudie les mouvements stationnaires bidimensionnels d'un fluide en supposant que le champ magnétique et la vitesse du fluide ont des projections alignées sur le plan de référence. [Les notations sont celles de la Note (1)].

1. *Courbes isentropiques.* — Elles sont définies sur le plan des variables M et A par les équations paramétriques (1) en fonction de la variable $t = (\mu\lambda^2/4\pi)\rho$ (*fig.* 1). Les variations de la fonction $q^2(\rho)$ définie par l'équa-

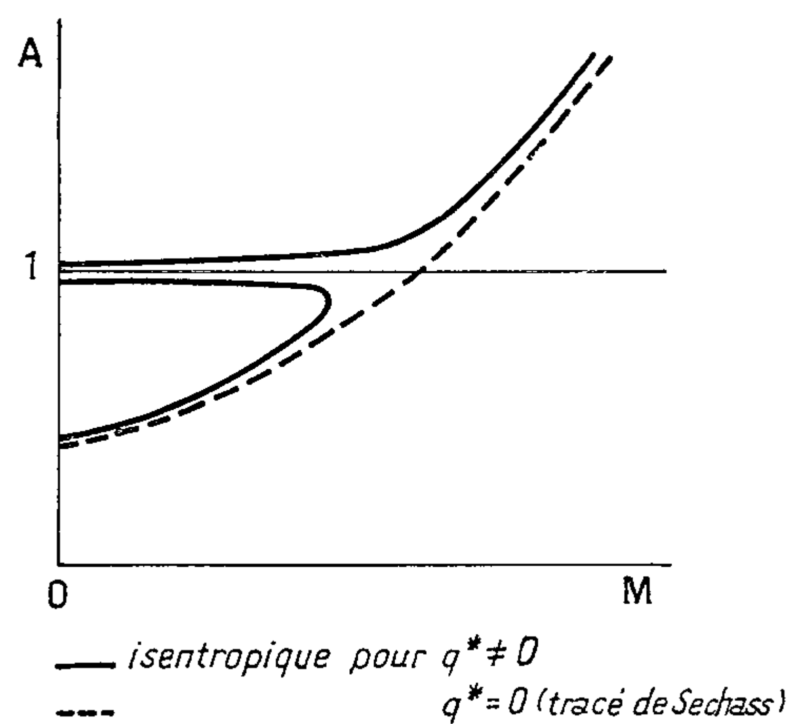


Fig. 1.

tion généralisée de Bernoulli sont représentées sur la figure 2. La comparaison avec les résultats de la référence (2) fait apparaître le rôle joué par la valeur $A = 1$ lorsque la composante transversale du champ magnétique n'est pas nulle :

$$(1)\qquad \begin{cases} A^2 = \dfrac{1}{t}, \\ M^2 = \dfrac{C^{*2}}{C^2} - \dfrac{q^{*2}}{c^2(1-t)^2} - \dfrac{2}{\gamma - 1}, \end{cases}$$

avec

$$C^2 = \frac{\gamma p}{\rho} = \frac{\gamma p_0}{\rho_0}\left(\frac{t}{t_0}\right)^{\gamma-1},$$

C^{*2} = constante dépendant des conditions initiales.

2. *Étude des écoulements au voisinage de la vitesse de Alfven.* — On ne parlera pas de mouvement transalfvénique, puisqu'il ne peut y avoir de transition entre les zones où $A < 1$ et celles où $A > 1$. On pose $A^{-2} = 1 - \varepsilon$. En partant des valeurs à l'infini, l'équation généralisée de Bernoulli s'écrit

$$q^2 = q_\infty^2 + q_{3\infty}^2\left(1 - \frac{\varepsilon_\infty^2}{\varepsilon^2}\right) - \frac{2\gamma}{\gamma - 1}\frac{p_\infty}{\rho_\infty}\left[\left(\frac{\rho}{\rho_\infty}\right)^{\gamma-1} - 1\right].$$

En supposant par exemple $A > 1$, q est une fonction décroissante de ρ et cette fonction s'annule pour une valeur ρ_0. On a $0 < \varepsilon_0 < \varepsilon_\infty$, donc $1 - \varepsilon_\infty < \mu\lambda^2/4\pi\rho_0 < 1$ et il en résulte que ρ_0/ρ_∞ est très voisin de 1. Par suite :

$$1 - \frac{\varepsilon_\infty^2}{\varepsilon_0^2} \simeq -\frac{q_\infty^2}{q_{3\infty}^2} = -\cot g^2 \alpha_\infty,$$

ce qui détermine une valeur approchée de ε_0 à partir des données à l'infini :

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \simeq \sin\alpha_\infty \qquad \text{et} \qquad \rho_0 = \rho_\infty + \frac{4\pi}{\mu\lambda^2}(1 - \sin\alpha_\infty)\,\varepsilon_\infty + O(\varepsilon_\infty).$$

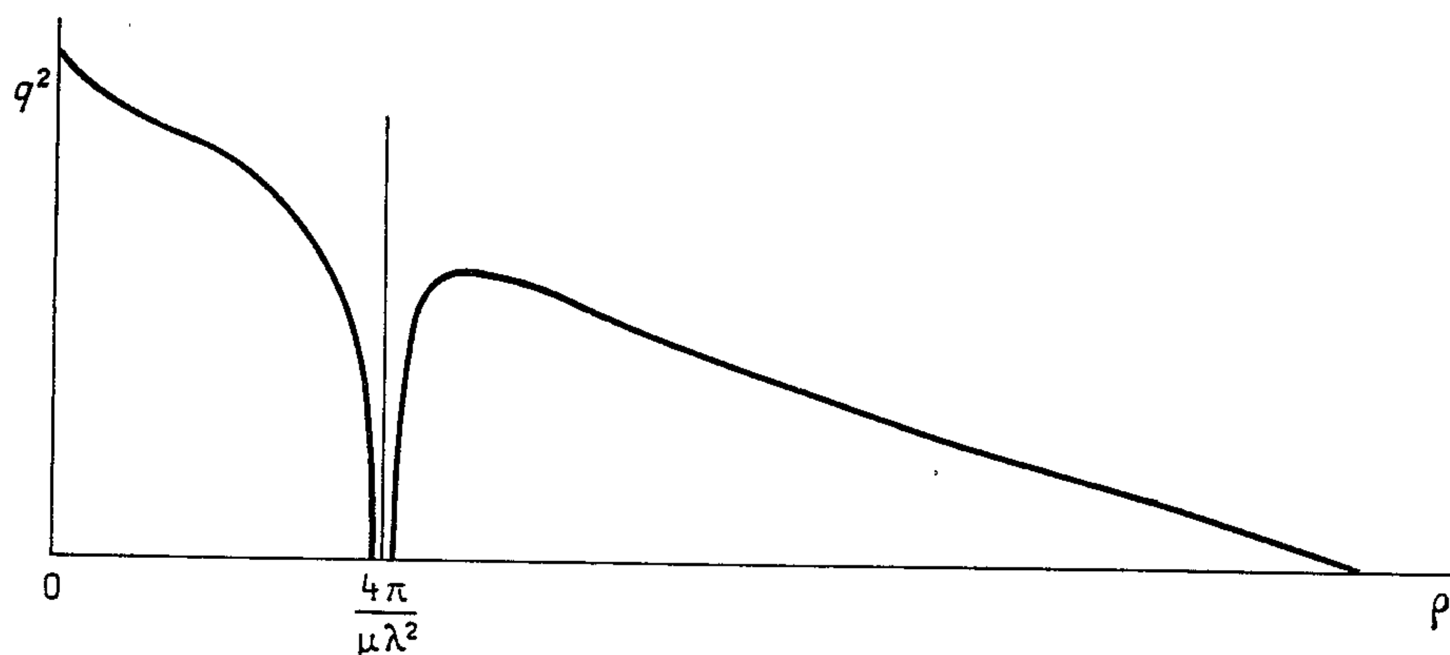


Fig. 2.

Des variations finies de q correspondent ainsi à des variations infinitésimales de ρ, ce qu'on peut exprimer en disant qu'un tel écoulement est quasi incompressible. Le cas où $A < 1$ donne les mêmes résultats avec $\varepsilon < 0$ et q fonction croissante de ρ.

3. *Méthode d'approximation.* — On modifie l'équation de Bernoulli en ne tenant compte que du terme du second membre dont les variations sont finies :

$$q^2 = Q_\infty^2\left(1 - \frac{1}{x^2}\right), \qquad \text{avec} \quad x = \frac{Q_\infty}{q^*}\left(1 - \frac{\mu\lambda^2}{4\pi}\rho\right) = \frac{\varepsilon}{a} \qquad \text{et} \qquad a = \frac{q^*}{Q_\infty} = \varepsilon_\infty \sin\alpha_\infty.$$

L'introduction de la variable x et du paramètre a conduit aux expressions suivantes :

$$A^2 = \frac{1}{1 - ax}, \qquad M^{*2} = \frac{ax(x^2 - 1)}{1 - ax}, \qquad \frac{\partial}{\partial q} = \frac{qx^3}{Q_\infty^2}\frac{\partial}{\partial x},$$

tandis que l'équation de Tchapliguine prend la forme

$$(2)\qquad \frac{1-ax^3}{(1-ax)^2(x^2-1)}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\theta^2}+\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{x^2-1}{1-ax}\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right]=0.$$

On cherche une solution à variables séparées pour cette équation, sous la forme (3); la fonction $F(x)$ satisfait à l'équation linéaire du second ordre (4) dont la solution générale est la fonction de Riemann généralisée (5) :

$$(3)\qquad \Psi=f(\theta)\,F(x),\qquad \text{avec}\quad f(\theta)=C_1 e^{ik\theta},$$

$$(4)\qquad \frac{d^2F}{dx^2}-\frac{ax^2-2x+a}{(1-ax)(x^2-1)}\frac{dF}{dx}+k^2\frac{ax^3-1}{(1-ax)(x^2-1)^2}F=0,$$

$$(5)\qquad F=P\left\{\begin{matrix} -1 & 1 & \frac{1}{a} & \infty & \\ -\frac{k}{2} & -\frac{k}{2} & 0 & -k & x \\ +\frac{k}{2} & +\frac{k}{2} & 2 & +k & \end{matrix}\right\}.$$

Quand q varie de q_∞ à 0, x varie de 1 à $1/\sin\alpha_\infty$. On peut utiliser un développement de F au voisinage de 1 sous la forme $F(x)=(1-x)^{\pm k/2}S(x)$, S étant une série entière en $(1-x)$ dont les coefficients sont calculés par récurrence. Mais il est plus intéressant, le paramètre a étant infiniment petit de l'ordre de ε_∞, de chercher un développement de F en fonction des puissances de a sous la forme

$$(6)\qquad F(x)=F_0(x)\,[1+aF_1(x)+\ldots+a^nF_n(x)+\ldots].$$

La fonction F_0 satisfait à l'équation

$$(1-x^2)F_0''-2xF_0'-\frac{k^2}{1-x^2}F_0=0$$

qui est du type des équations associées de Legendre. On en a ici exactement les solutions pour k entier sous la forme

$$F_0=(1-x^2)^{\frac{k}{2}}\frac{d^{k-1}}{dx^{k-1}}\left(\frac{Ax+B}{1-x^2}\right).$$

Les fonctions F_n sont ensuite déterminées par récurrence au moyen de l'équation (7), dont l'intégration est élémentaire :

$$(7)\qquad \begin{aligned}&(1-x^2)F_0F_n''+2[(1-x^2)F_0'-xF_0]F_n'\\ &\quad=x(1-x^2)(F_0F_{n-1})''-(1+x^2)(F_0F_{n-1})'-\frac{k^2x^3}{1-x^2}F_0F_{n-1}.\end{aligned}$$

La détermination des fonctions F_n fait apparaître une double suite de constantes arbitraires. Ceci est conforme avec le fait qu'à partir d'une solution de l'équation (4), on en obtient une autre en la multipliant par une fonction arbitraire de a : comme la solution générale de (4) est une combinaison linéaire de deux solutions indépendantes, on voit apparaître les

coefficients des développements en série des deux fonctions arbitraires correspondantes.

Détermination de la fonction Φ. — La fonction Φ est connue par sa différentielle, définie à partir de Ψ par les relations (12) [1] :

$$d\Phi = ikf(\theta)\,F(x)\,\frac{(M^{*2}-1)(A^2-1)}{A^2\rho q}\,dq + \frac{q^2x^3}{\rho Q_\infty^2}f(\theta)\,F'(x)\,\frac{(A^2-1)^2}{A^2(A^2+M^{*2}-1)}\,d\theta.$$

D'après l'équation de Tchapliguine, on a d'autre part

$$-k^2\frac{(M^{*2}-1)(A^2-1)}{A^2\rho q}f(\theta)\,F(x) = \frac{\partial}{\partial q}\left[\frac{(A^2-1)^2}{A^2(A^2+M^{*2}-1)}\,\frac{q^2x^3}{\rho Q_\infty^2}f(\theta)\,F'(x)\right].$$

Le coefficient de dq dans l'expression de $d\Phi$ est donc une dérivée prise par rapport à q et l'on en déduit l'expression de Φ :

$$\Phi = -\frac{i}{k}\,\frac{(A^2-1)^2}{A^2(A^2+M^{*2}-1)}\,\frac{q^2x^3}{\rho Q_\infty^2}f(\theta)\,F'(x)$$

ou, en termes relatifs aux nouvelles variables :

$$\Phi = -\frac{i}{k}\,\frac{\mu\lambda^2}{4\pi}\,\frac{x^2-1}{1-ax}f(\theta)\,F'(x).$$

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) R. Thibault, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2528.

(2) R. Seebass, *Quart. Appl. Math.*, 19, p. 231.

(42 *bis, rue de Medrillet,*
Sotteville-les-Rouen, Seine-Maritime.)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale des oscillations forcées sinusoïdales d'un liquide électroconducteur, dans un tube rectiligne de section rectangulaire en présence d'un champ magnétique transversal.* Note (*) de MM. **René Causse, Étienne Crausse, Yves Poirier** et **Charles Vivès**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude expérimentale des oscillations forcées et sinusoïdales, dans un tube rectiligne de section rectangulaire, d'un liquide visqueux et électroconducteur soumis à un champ magnétique uniforme normal à l'écoulement. Courbes traduisant les variations de la vitesse moyenne maximale et de la différence de phase pour diverses valeurs des paramètres fondamentaux.

Une Note précédente ([1]) a permis d'établir que, dans le cas des oscillations forcées entre deux plans parallèles et indéfinis, la vitesse moyenne V_m dans une section droite normale à l'écoulement et la différence de phase φ entre les oscillations de V_m et celles du gradient de pression p_0 sont sous la dépendance des deux paramètres sans dimensions : $h\sqrt{\omega/\nu}$ d'origine hydrodynamique et M, nombre de Hartmann.

Le présent travail envisage l'étude expérimentale de ce mouvement à

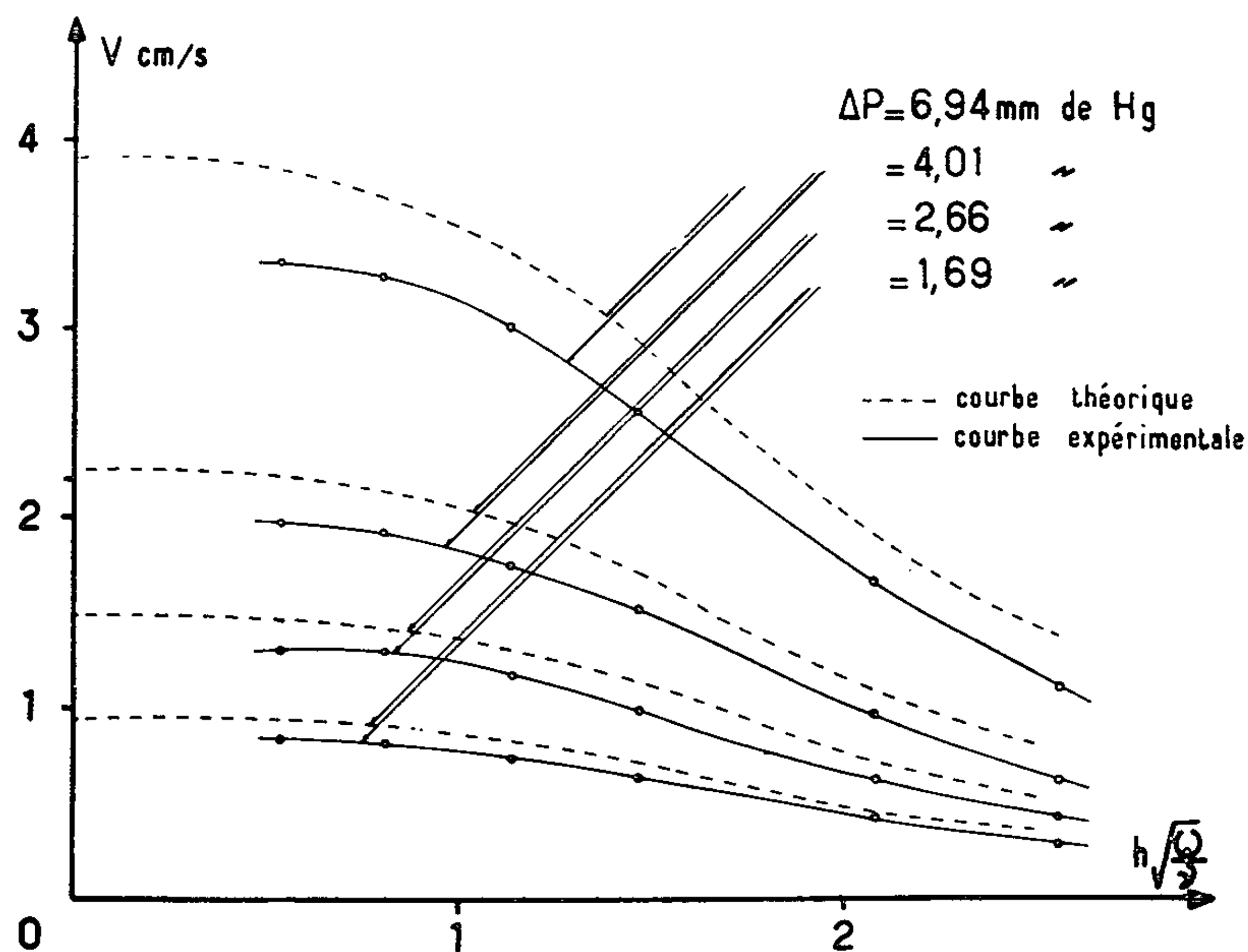


Fig. 1.

partir de la loi $V_m(t)$. Pour des raisons pratiques évidentes il est impossible d'opérer entre plans parallèles indéfinis; c'est pourquoi les mesures ont été effectuées dans le cas d'un tube, réalisé en matériau isolant, de grande longueur ($l = 977$ mm) et de section rectangulaire dont la largeur ($2h = 0,88$ mm) a été prise petite devant sa hauteur ($2b = 6,50$ mm).

Un champ magnétique H sensiblement uniforme est exercé perpendiculairement aux grands côtés de la section du tube, ce dernier étant placé entre deux bassins remplis de mercure. Dans l'un de ces bassins plonge un piston cylindrique animé d'un mouvement alternatif sinusoïdal dont il est possible de faire varier la pulsation ω et l'amplitude.

Entre le tube et l'un de ces bassins se trouve interposé un débitmètre électromagnétique. Les électrodes de ce dernier sont reliées à un galvanomètre dont le spot se déplace devant la fente d'un enregistreur photographique. Le dépouillement des enregistrements permet d'obtenir la valeur de la vitesse moyenne V_m du liquide dans la section droite du tube en fonction du temps.

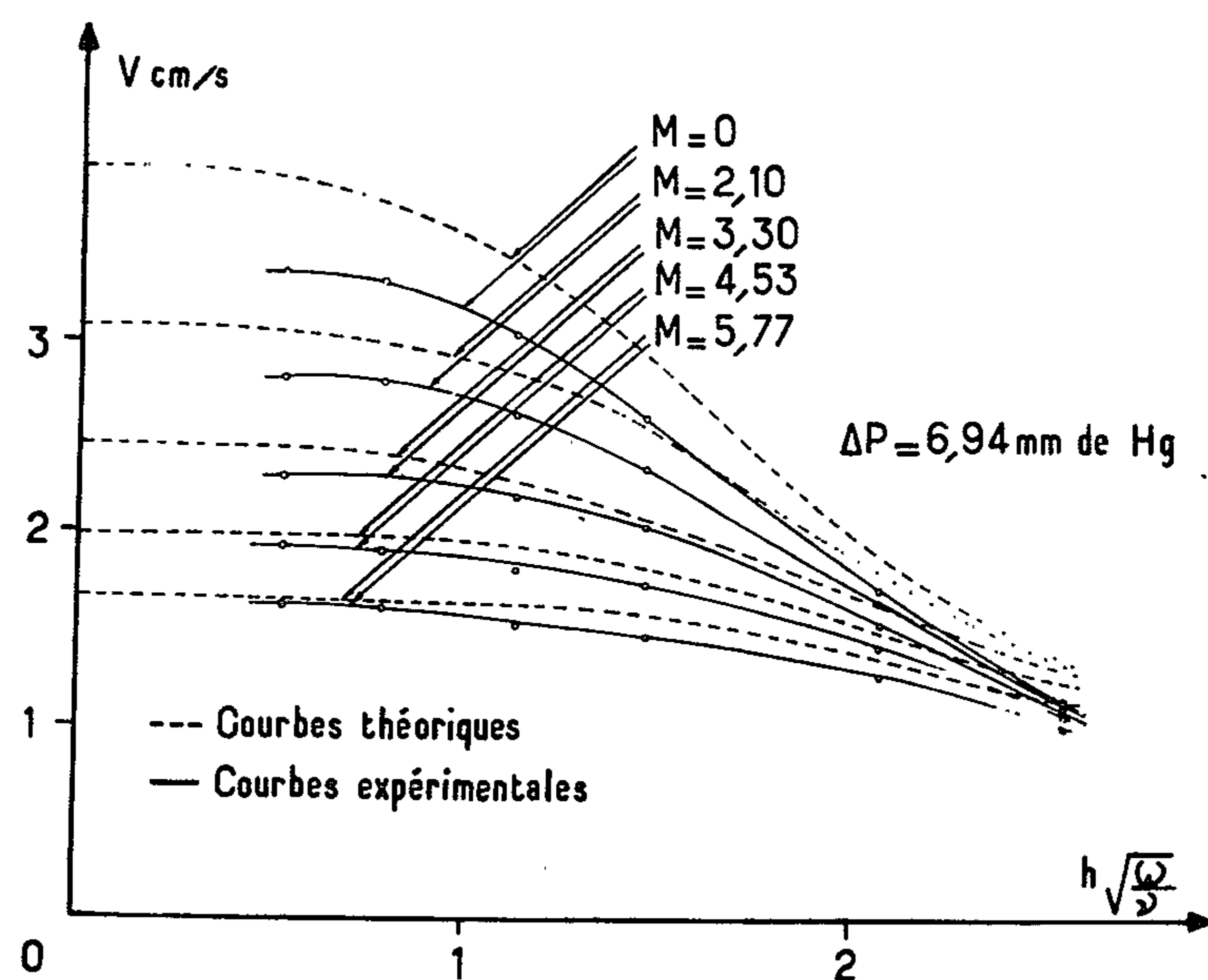


Fig. 2.

Mesures effectuées en l'absence de champ magnétique. — Les expériences montrent que les courbes enregistrées s'identifient rigoureusement à des sinusoïdes de période égale à celle des oscillations de la pression. Il suffit donc de ne considérer que les variations de la vitesse moyenne maximale V et de la différence de phase φ en fonction de $h\sqrt{\omega/\nu}$ et de $\Delta P = p_0 l$, différence de pression entre les deux extrémités du tube.

Les variations de V sont représentées sur la figure 1 qui montre que, si l'allure générale des courbes est analogue à celle des courbes théoriques correspondantes, les valeurs mesurées de V restent toujours inférieures aux valeurs calculées, cet écart pouvant être imputé principalement au fait que l'expérience n'a pu être effectuée entre plans indéfinis. De plus, ces expériences montrent, ainsi que le laissait prévoir la théorie, que l'angle φ est indépendant de ΔP et dépend uniquement de $h\sqrt{\omega/\nu}$.

Mesures effectuées en présence de champ magnétique. — Des expériences analogues ont été effectuées pour diverses valeurs du paramètre M. Les résultats obtenus apparaissent sur les figures 2 et 3, qui représentent les variations de la vitesse moyenne maximale V et du déphasage φ en fonction de $h\sqrt{\omega/\nu}$ pour différentes valeurs de M, ΔP gardant une valeur constante, égale à 6,94 mm de mercure.

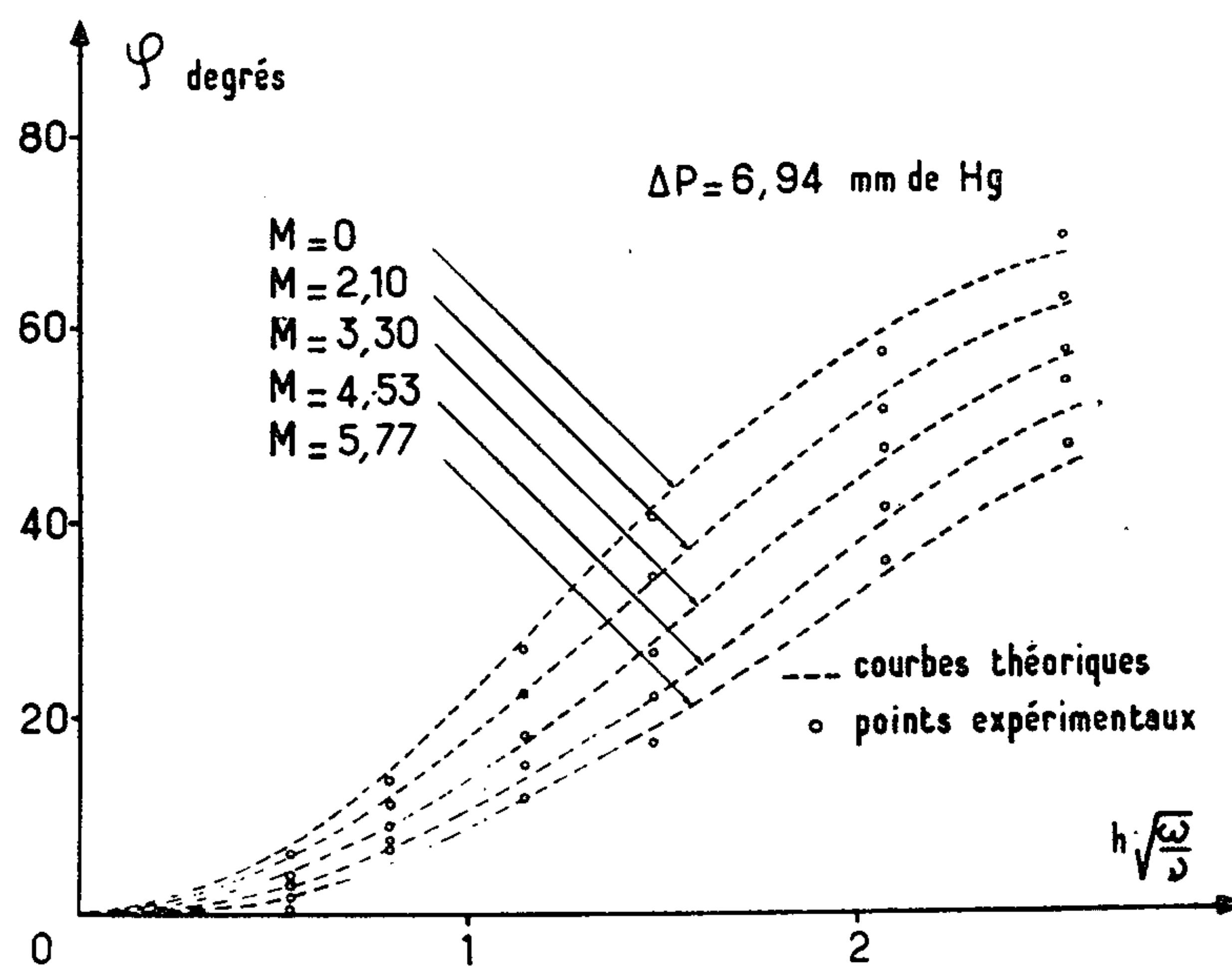


Fig. 3.

L'examen de ces courbes montre que, si l'accord entre la théorie et l'expérience se révèle satisfaisant dans le cas de l'angle φ, il l'est moins si l'on considère les variations de V.

On peut expliquer la divergence observée en ajoutant à la raison déjà évoquée précédemment le fait que l'absence, dans la réalisation expérimentale du tube, de parois conductrices, enlève à la répartition des courants induits par le champ le caractère unidimensionnel qu'elle possède dans la théorie.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 809.

(*Laboratoire de Physique industrielle de la Faculté des Sciences d'Alger* et *Laboratoire de Physique M. P. C. du Centre d'Enseignement Supérieur Scientifique d'Avignon.*)

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Sur une anomalie du comportement des bandes de* NH_3 *dans le spectre de la planète Jupiter.* Note (*) de MM. **Charles Fehrenbach**, Correspondant de l'Académie et **Pierre Guérin.**

L'inclinaison des raies de la bande λ 6450 de la molécule NH_3 a été trouvée égale à 50 % de l'inclinaison des raies solaires. L'effet Spinrad (1) n'existe donc pas en 1963.

Le spectre de la lumière qui nous parvient de la planète Jupiter contient trois séries de raies d'absorption. Il est facile de les distinguer lorsqu'on prend un spectre de cette planète avec la fente placée sur l'équateur de la planète.

1° Les raies telluriques dues aux molécules de l'atmosphère terrestre dues à la vapeur d'eau et à l'oxygène sont parallèles à l'image de la fente et, par conséquent, perpendiculaires à la dispersion pour un spectrographe bien réglé.

2° Les raies absorbées par les molécules de la planète, dues à NH_3 et CH_4. Ces molécules participent avec l'atmosphère à la rotation générale de la planète. De ce fait, les raies sont des droites inclinées. Le bord Ouest de la planète s'approche de nous avec la vitesse équatoriale de Jupiter alors que le bord Est s'éloigne et l'effet Doppler-Fizeau produit une inclinaison φ très prononcée avec un grand spectrographe à réseau.

3° Les raies du spectre solaire qui sont réfléchies par le bord de la planète subissent l'effet Doppler-Fizeau deux fois, d'une part du fait que le bord de la planète est en mouvement par rapport à la source, le Soleil, et d'autre part, du fait que ce bord est aussi en mouvement par rapport à l'observateur terrestre. L'angle de phase de la planète étant toujours très petit, ces deux déplacements sont très sensiblement égaux et l'inclinaison des raies du spectre solaire est le double de celle des raies absorbées par la planète.

A l'aide de spectres obtenus au cours des années 1934 et 1961, Spinrad (1) a comparé les inclinaisons relatives des raies des systèmes 2 et 3 et a constaté à son étonnement les rapports suivants : cliché de 1934 : $0,23 \pm 0,06$; 1961 : $0,34 \pm 0,06$ au lieu de la valeur attendue 0,50. Il semble que le spectrographe du Mont Palomar avec lequel a été pris le second cliché a un champ nettement inférieur au diamètre de la planète et il nous a semblé utile de reprendre ces mesures avec le spectrographe Coudé du télescope de 1,93 m de l'Observatoire de Haute Provence (2).

Nous avons obtenu les trois clichés suivants (3) avec la chambre V qui donne une dispersion de 4 Å/mm dans le rouge. La hauteur de nos spectres correspondant à tout le diamètre équatorial est de 5,4 mm. On y observe bien les trois systèmes de raies (*fig.*) et les raies solaires réfléchies par

Jupiter ont une inclinaison de 2°,5 ce qui extrêmement frappant. Nous avons mesuré l'inclinaison des divers systèmes de raies en pointant chaque raie au centre de la planète et aux hauteurs $h = \pm 1$ et ± 2 mm. Les raies mesurées comprennent :

1° 10 raies telluriques;

2° 8 raies de NH_3 situées vers 6 450 Å;

3° 14 raies solaires.

Pour faciliter le pointé des raies le fil de mesure a été incliné de façon à être parallèle aux raies de l'ammoniaque, dont l'inclinaison est intermédiaire. Le tableau donne le résultat des pointés pour le cliché X 463 (valeurs en microns des abscisses des pointés sur les diverses raies aux hauteurs *h*, *voir* figure).

h (mm).	Telluriques.	NH_3 (μ).	Raies solaires.
2	39,2	−0,9	−48,2
1	19,3	−1,0	−24,8
0	0	0	0
−1	−19,8	1,5	24,5
−2	−39,8	0,4	48,6

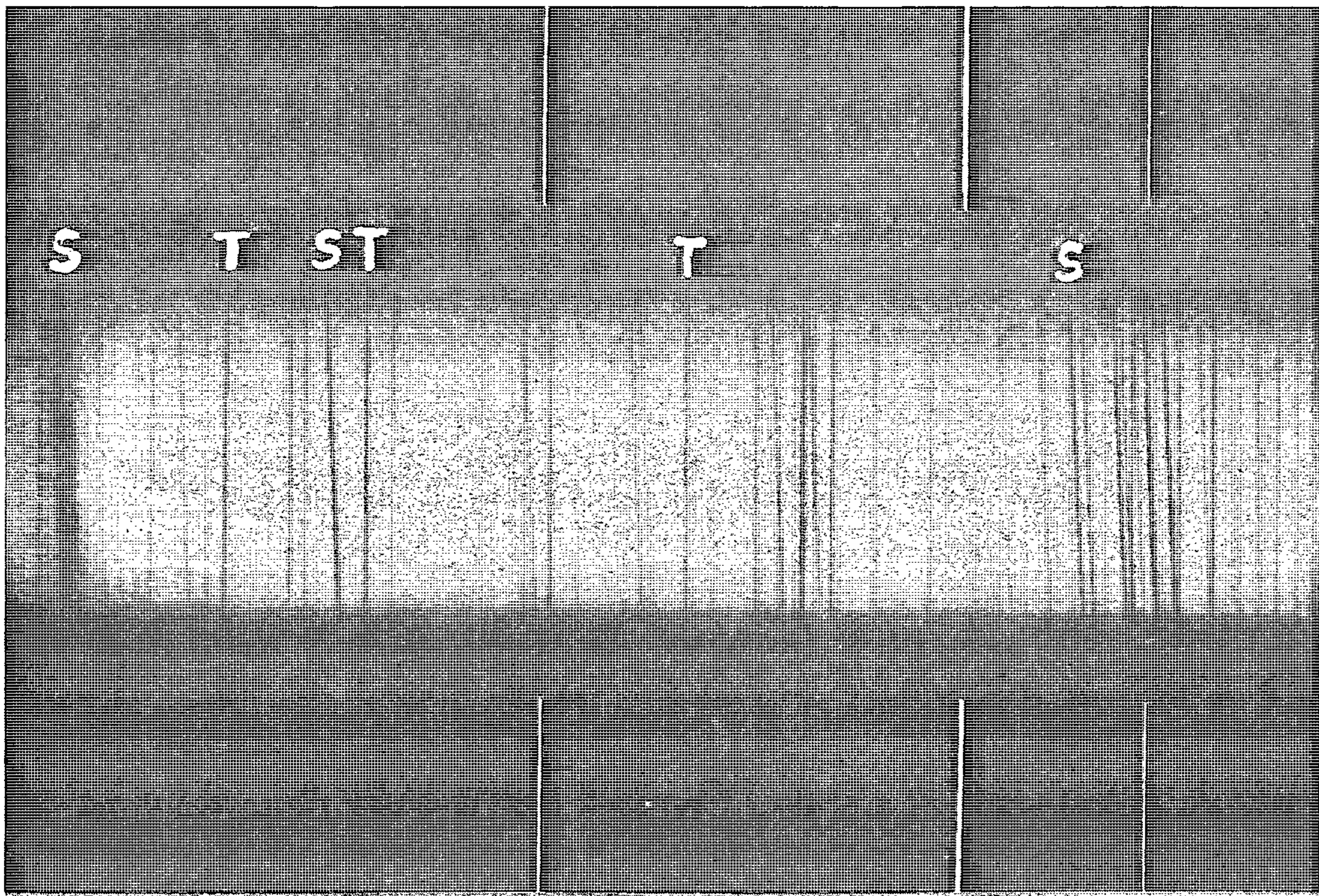
Le rapport des inclinaisons raies NH_3/raies solaires, en supposant que les raies telluriques ont une inclinaison nulle est 0,476. Nous trouvons des résultats analogues pour les autres clichés :

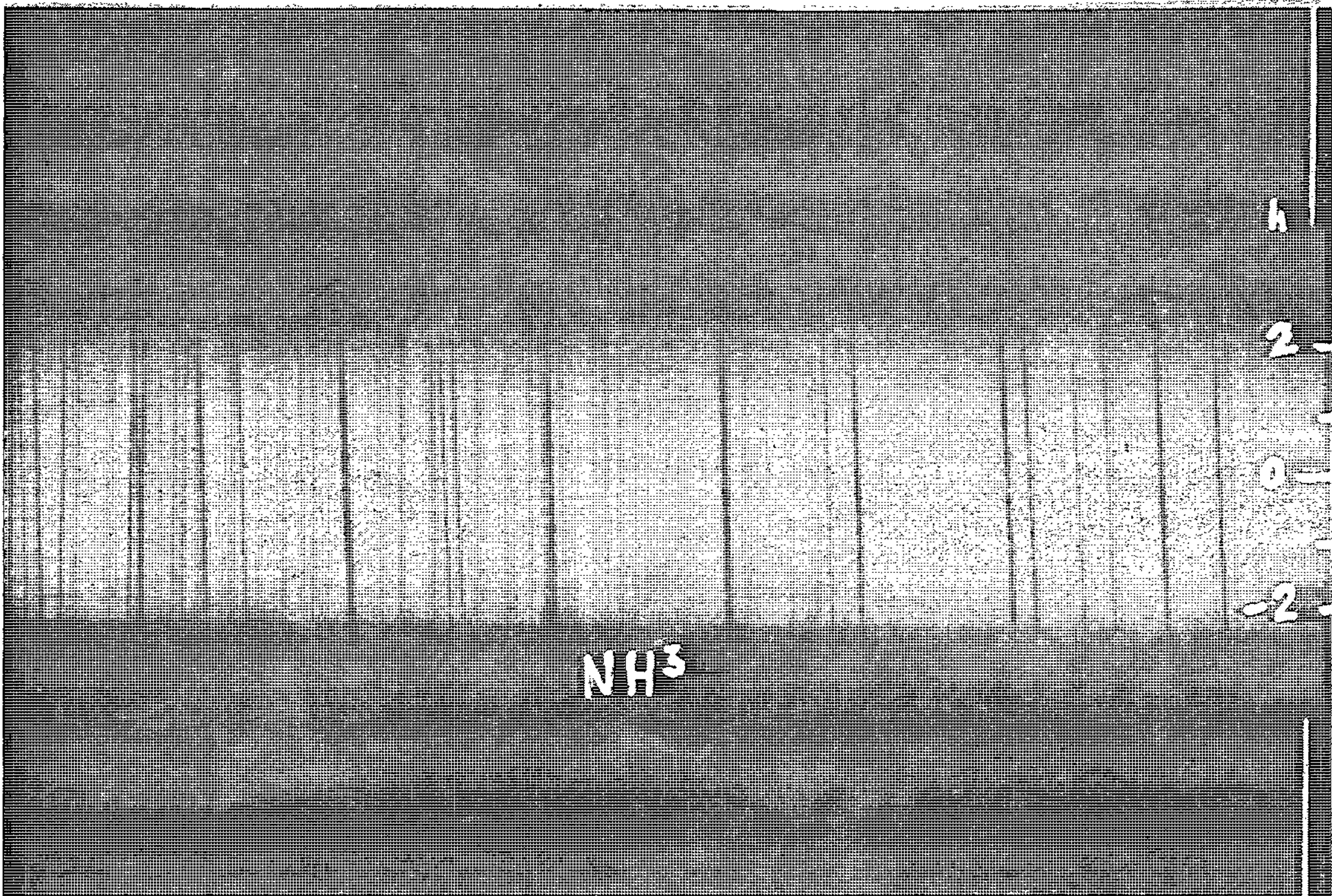
Cliché X 463	9 septembre 1963	0,476	±0,02
» X 466	15 » »	0,474	
» X 468	29 novembre »	0,525	
	Moyenne	0,492	±0,01

Une discussion détaillée des écarts de pointés indique que la précision pour chaque cliché est de l'ordre de 3 %. L'accord interne des clichés confirme ce résultat et la valeur moyenne 0,492 peut être considérée comme une très bonne confirmation de la valeur théorique 0,500. En 1963 l'effet Spinrad n'est donc pas décelable sur la planète, d'ailleurs dans un récent article ([4]), Spinrad signale que des clichés de 1954 obtenus à Victoria donnent des inclinaisons de 0,42 et 0,39, mais que des clichés obtenus au Mont Wilson en 1962 donnent la valeur 0,50, à la précision des mesures. Il est important d'obtenir de nouveaux clichés pour savoir si l'effet constaté

Explication de la planche.

Spectre de la planète Jupiter, fente parallèle à l'équateur; cliché pris le 15 septembre 1963 à l'Observatoire de Haute Provence; dispersion originale : 4 A/mm; agrandissement : 7,4. La raie très forte *en haut à gauche* du cliché est H_α; les bandes de NH_3 sont situées à 6 450 Å.


S
T
ST
T
S


h
2
0
-2
NH3

en 1934 et 1961 se reproduit encore et s'il est bien réel. D'ailleurs, cet effet ne peut pas être expliqué par un mouvement de rotation différent de NH_3 et de la planète, comme l'a indiqué Öpik (5).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) H. SPINRAD, *Ap. J.*, 136, 1962, p. 311.

(2) CH. FEHRENBACH, *J. O.*, 43, 1960, p. 85; *Publ. Obs. Haute Provence*, 5, 1961, p. 1.

(3) Les clichés ont été mesurés à l'Observatoire de Marseille par Ch. Fehrenbach et Mme M. Petit.

(4) H. SPINRAD et L. M. TRAFTON, *Icarus*, 2, 1963, p. 19.

(5) E. J. ÖPIK, *Irish Astron. J.*, 6, 1963, p. 72.

OPTIQUE ASTRONOMIQUE. — *Correction du foyer primaire dans un télescope Ritchey-Chrétien.* Note (*) de M. **André Baranne**, présentée par M. André Couder.

On peut atteindre un champ de 1° avec des aberrations parfaitement acceptables à l'aide d'une optique corrective de dimensions réduites et de réalisation aisée.

Le miroir principal a 3,50 m de diamètre et est ouvert à F/3.

Nous avons commencé par calculer le meilleur correcteur genre Ross, c'est-à-dire un correcteur à deux lentilles du même verre pour un miroir principal dont nous rappelons la méridienne [1]

$$X = 23,809\,524\,(Y^2+Z^2) - 0,001\,619\,56\,(Y^2+Z^2)^2 - 0,000\,001\,34\,(Y^2+Z^2)^3,$$

X étant exprimé en millimètres, Y et Z en mètres.

Éléments du correcteur I en millimètres.

Rayons.	Épaisseur.		
885			
	10	B 1864	
282			Distance au miroir : 10 170
	7	Air	Diamètre : 160
744			
	25	B 1864	
−879			

A 10′ de l'axe, soit au bord du champ de pleine lumière, la tache monochromatique a moins de 20 μ de diamètre et les aberrations chromatiques sont négligeables.

La méridienne ci-dessus correspond très exactement à la surface définie par H. Chrétien; en fait, il a fallu la modifier très légèrement pour améliorer les performances du foyer Cassegrain, la méridienne suivante a finalement été adoptée :

$$X = 23,809\,524\,(Y^2+Z^2)^2 - 0,001\,962\,92\,(Y^2+Z^2)^2.$$

Il suffit de peu de choses pour adapter le correcteur de Ross précédemment décrit. L'aberration sphérique et la coma tangentielle s'ajustent en faisant varier la distance du correcteur au sommet du miroir et le second rayon de courbure, les autres aberrations étant imposées.

Éléments du correcteur II en millimètres.

Rayons.	Épaisseur.		
885			
	10	B 1864	
280			Distance au miroir : 10 140
	7	Air	Diamètre : 160
744			
	25	B 1864	
−879			

Nous obtenons les mêmes performances que pour la première méridienne du miroir.

Pour calculer un correcteur pour un petit champ nous égalons le tirage paraxial au tirage marginal et la focale aplanétique marginale à la focale paraxiale. Lorsqu'on essaie d'augmenter le champ à 1°, la première aberration gênante est la coma du cinquième ordre qui apparaît sur la focale tangentielle, les autres aberrations restant peu importantes. Nous l'avons corrigée parfaitement en donnant une déformation à la seconde face de la première lentille qui s'écrit en développant la sphère.

$$X = \frac{Y^2+Z^2}{2R} + A\frac{(Y^2+Z^2)^2}{8R^3} + B\frac{(Y^2+Z^2)^3}{16R^5} + C\frac{5(Y^2+Z^2)^4}{128R^7}$$

$A = B = C = 1$ représentent parfaitement la sphère,

$A = B = C = 0$ représentent la parabole donnant la même correction sur l'axe,

$A = 1$, $B = 0,65$, $C = 0$ définit un sphéroïde compris entre la sphère et la parabole et corrigeant parfaitement la coma tangentielle du cinquième ordre jusqu'à beaucoup plus de 30′ de l'axe.

Nous avons ainsi obtenu le correcteur III.

Éléments du correcteur III en millimètres.

Rayons.	Épaisseur.		
885			
	10	B 1864	
280,87			Distance au miroir : 10132,5
	16	Air	Diamètre : 230
744			Valeur de B : + 0,65
	25	B 1864	
−879			

Les aberrations résiduelles du correcteur III sont la courbure de champ et l'astigmatisme. Seul celui-ci est gênant; en effet, à 30′ de l'axe il atteint 2,300 mm ce qui donne une tache de diffusion géométrique ronde de 300 μ déjà acceptable au bord d'un champ de cette dimension.

Par contre, les déformations de cette tache dues à l'aberration chromatique longitudinale en présence de cet astigmatisme important deviennent rapidement intolérables.

Pour réduire l'astigmatisme, nous avons introduit, assez près du foyer, un nouvel élément, une lentille divergente toujours dans le même verre. Courbure et astigmatisme sont réduits en même temps. Le champ devient plan. La puissance totale du correcteur reste toujours nulle.

Pour présenter les résultats de manière plus parlante, nous avons pris sur la pupille des faisceaux de 52 rayons, rayons répartis suivant un quadrillage de pas 0,44 m. Ces rayons représentent à peu de choses près

des surfaces égales sur le miroir; 75 % de ces rayons doivent atteindre la plaque, c'est le minimum d'œil de chat admissible photographiquement. Les lentilles étant en contact sur les bords, le programme de calcul élimine automatiquement les rayons trop éloignés.

Éléments du correcteur IV en millimètres.

Rayons.	Épaisseur.		
885			
	10	B 1864	
298,8			Distance au miroir : 10132,5
	16	Air	Diamètre : 230
744			Valeur de B : 0,83
	25	B 1864	Rayon de courbure de la plaque
—879			photo : 3 605,45
	120	Air	Distance au dernier verre : 207,32
—980			Focale de l'ensemble : 10 543
	10	B 1864	
—1440			

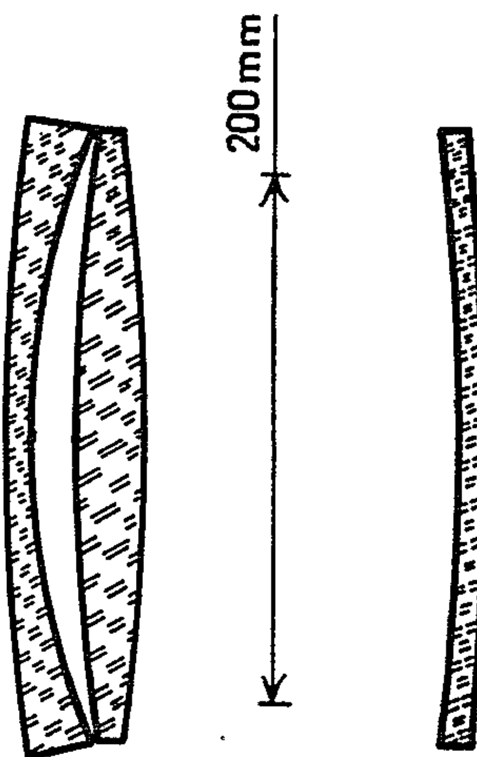


Fig. 1. — Correcteur IV.

Les résultats donnés représentent l'intersection du faisceau image avec la sphère la plus proche de la surface focale, les aberrations chromatiques sont données sur la même sphère pour trois longueurs d'onde supplémentaires, le tout correspondant au domaine des plaques astronomiques O. On peut juger ainsi facilement de la déformation de l'image et de l'aberration chromatique transversale.

Pour avoir une idée de l'état de correction réelle du système, nous avons admis que la diffraction diviserait le diamètre de la tache de diffusion géométrique par 2 et nous avons centré un cercle de 1 s d'arc de diamètre sur la tache. Nous constatons que, dans tout le champ, la tache d'aber-

ration, aberrations chromatiques comprises, est contenue dans le cercle. On remarquera l'absence totale d'aberration chromatique transversale.

Ce genre de calcul, impossible à faire à la machine de bureau parce que trop long, est réalisé à l'aide d'une calculatrice CAB 500. Cet ordinateur

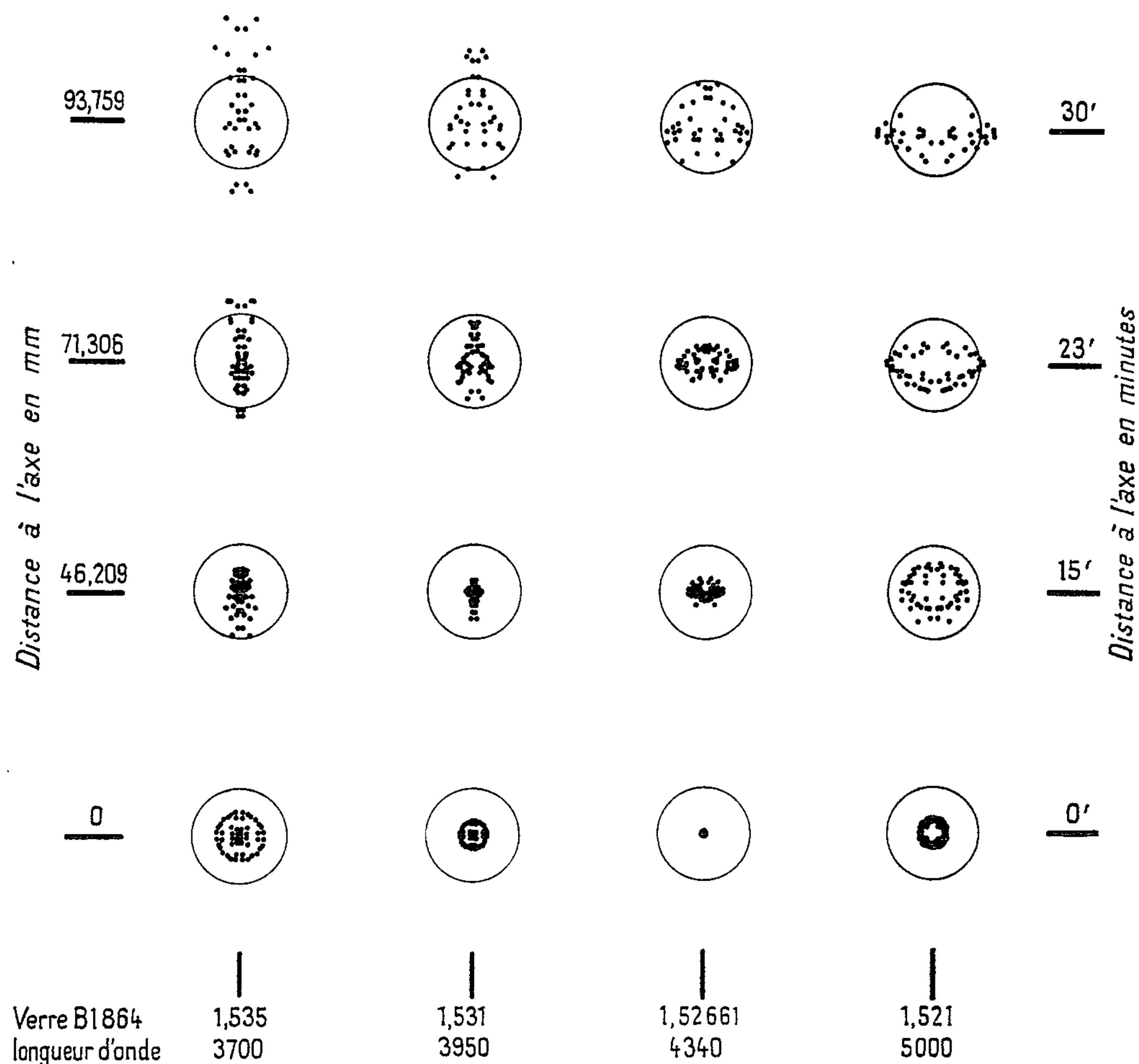


Fig. 2. — Aberrations résiduelles du correcteur IV.

semble particulièrement adapté à ce travail de recherches par le contact étroit qu'on garde avec le calcul numérique lui-même. La possibilité d'intervenir rapidement en cours de calcul permet de joindre la sécurité des méthodes traditionnelles à la rapidité des machines modernes.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) A. Baranne, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3825.

(*Observatoire de Marseille.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Évaluation approximative de l'abondance en métaux de quelques étoiles géantes à partir de spectres à petite dispersion.* Note (*) de M. **François Spite**, présentée par M. André Lallemand.

Les raies des spectres de huit étoiles sont mesurées, et les résultats des mesures sont portés sur des graphiques qui permettent d'évaluer approximativement, par interpolation entre des cas connus, les abondances en métaux de ces étoiles. L'étude des raies ionisées suggère que toutes ces étoiles sont des géantes.

Nous avons étudié, à partir de spectres à petite dispersion :

1° quatre géantes signalées par Gyldenkerne ([1]) comme étant pauvres en métaux (deux de ces étoiles sont à grande vitesse);

2° quatre étoiles à grande vitesse de la liste de Miss Roman ([2]) classées géantes ou non : ces quatre étoiles semblent être des géantes.

Nous avons étudié, pour comparaison, quelques géantes « normales » et quelques géantes des Hyades. La publication dans un article récent ([3]) des abondances en métaux de trois géantes très déficientes nous permet d'évaluer par interpolation l'abondance des étoiles étudiées ici.

Pour cela, nous mesurons les profondeurs centrales P de certaines raies, à partir de spectres à petite dispersion, comme nous l'avons déjà exposé ([4]). Si l'on mesure, par exemple, les profondeurs centrales P_1 de la raie H_γ et P_2 de la raie λ 4227 de Ca I, et si l'on porte sur un graphique $\log P_1$ en fonction de $\log P_2$, on remarque que les étoiles d'abondance normale, géantes ou naines, se groupent étroitement autour d'une séquence S bien définie. La figure 1 représente ce graphique sous une forme légèrement modifiée : étant donné que dans les étoiles froides la raie H_γ est fortement affectée par des raies métalliques (notamment des raies du fer), il est préférable de corriger approximativement la quantité P_1 en lui retirant une fraction appropriée d'une raie du fer

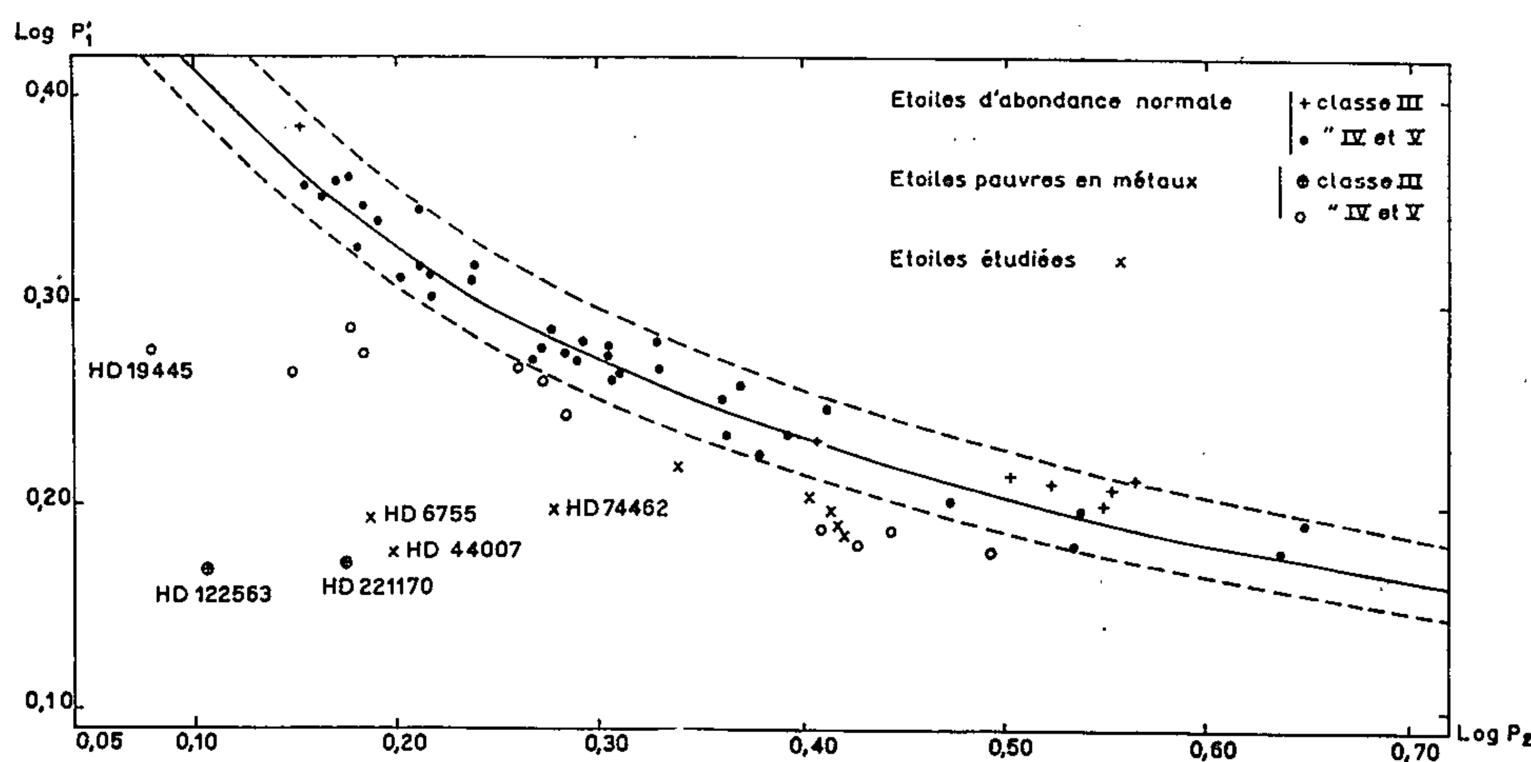


Fig. 1. — P'_1 est la quantité obtenue en corrigeant approximativement la profondeur centrale observée P_1 de la raie H_γ pour tenir compte de l'influence des raies plus faibles, de longueurs d'onde très voisines. P_2 est la profondeur centrale de la raie λ 4227 de Ca I.

voisine (dans le cas actuel 10 % de la raie Fe I λ 4326). La quantité P'_1 ainsi obtenue tend alors à être indépendante de l'abondance en métaux de l'étoile considérée.

L'écart E à la séquence S du point représentatif d'une étoile, compté parallèlement à l'axe des abscisses est en corrélation étroite (*fig.* 2) avec l'abondance logarithmique relative en calcium par rapport au Soleil [Ca/H] donnée dans (³) et (⁴). Pour les quatre géantes des Hyades qui contribuent à définir la séquence S, nous avons adopté la moyenne des quantités [Ca/H] que Wallerstein trouve pour trois naines des Hyades, soit + 0,04.

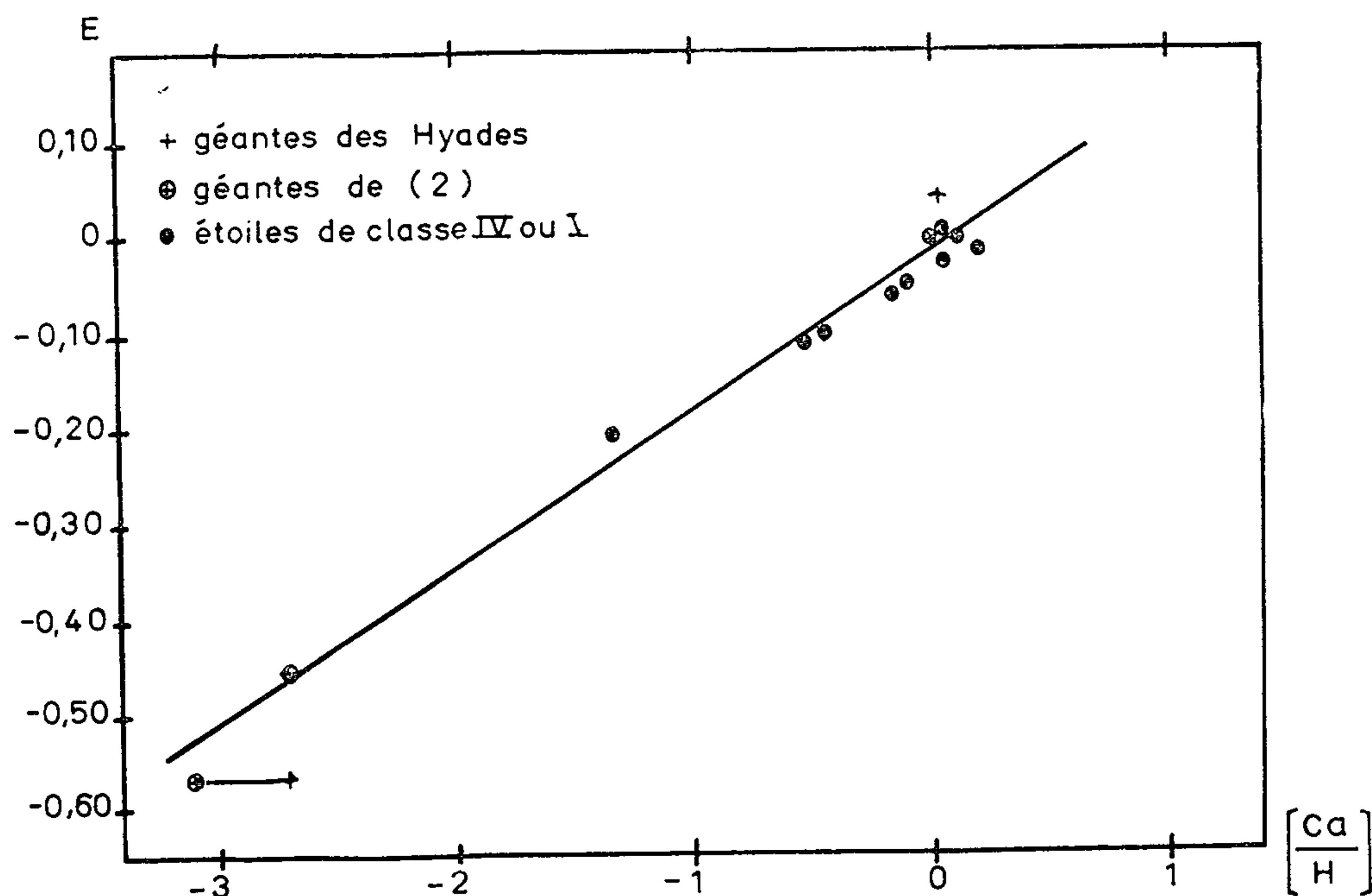


Fig. 2. — Corrélation entre l'écart E relevé sur la figure 1 et la quantité [Ca/H]. Les symboles ont le même sens que dans les figures 1 et 3.

La corrélation semble être la même pour les naines et les géantes dans les limites d'erreur; nous ferons, dans ce qui suit, l'hypothèse que c'est effectivement la même. On trouve alors les abondances dans les étoiles étudiées :

Nom.	Sp.	B-V.	U-B.	[Ca/H].
δ Boo A	G 8 III	0,96	0,66	−0,60
υ² Cas	*g*G 4 *s*	–	–	−0,85
ε And	G 8 III	0,88	0,46	−0,55
γ Psc	G 8 III	1,02	0,68	−0,50
HD 2925	K 0 III	0,92	0,60	−0,80
HD 6755	F 9 V	0,72	0,08	−2,0
HD 44007	G 2 III	0,86	0,22	−2,5
HD 74462	G 5 IV	0,97	0,53	−1,4

Les types spectraux sont de Morgan [6] pour *δ Boo A*, du Mont Wilson pour *υ² Cas*, de Miss Roman [2] pour les autres. Les indices de couleur sont donnés d'après Argue [7] pour *δ Boo A*, d'après Miss Roman pour les autres.

La quantité [Ca/H] peut être considérée comme un indicateur de l'abondance « en métaux » de l'étoile, car, le plus souvent, le facteur de déficience est le même pour tous les métaux.

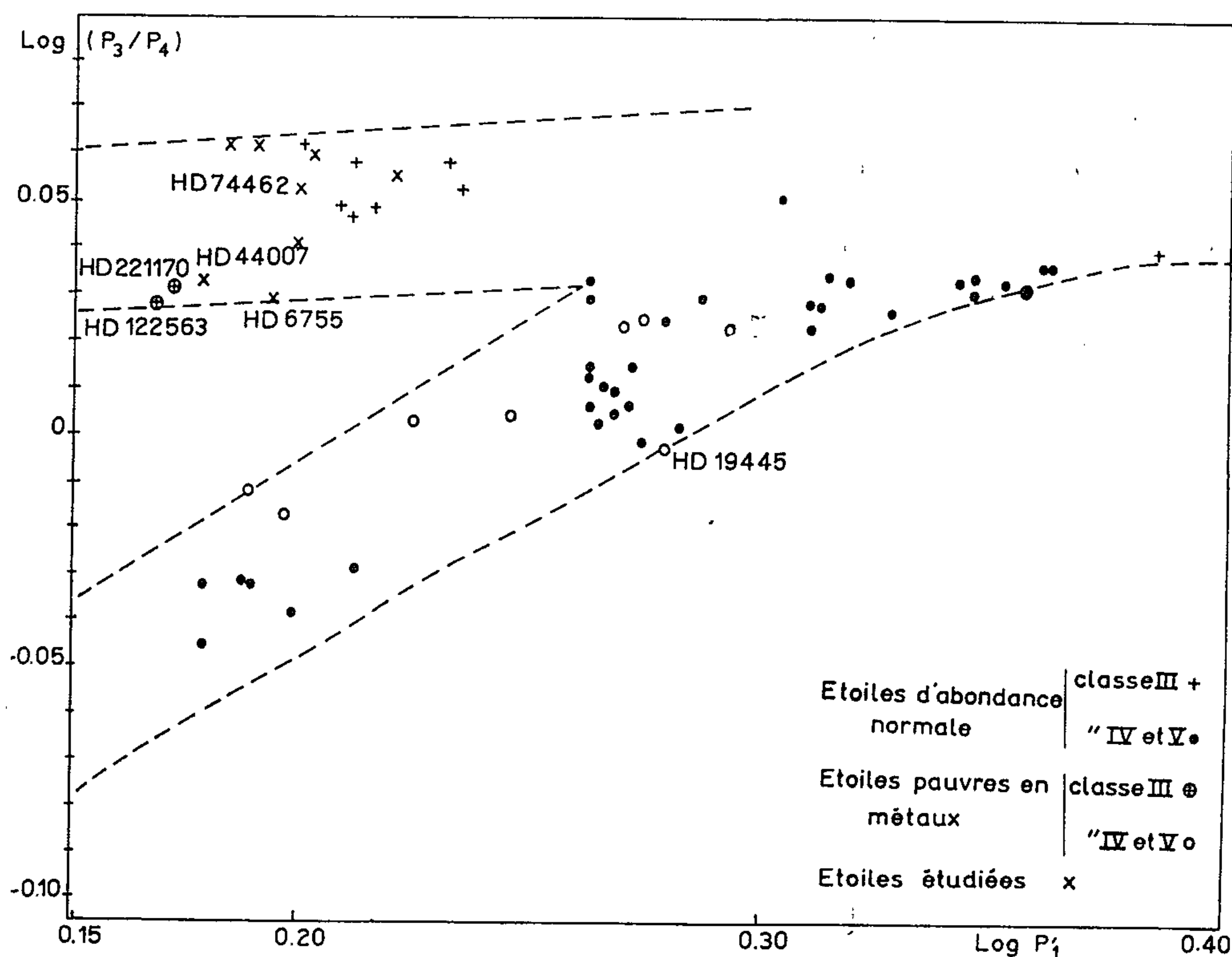


Fig. 3. — P'_1 a la même signification que dans la figure 1. P_3 représente la profondeur centrale d'une raie du fer ionisé, P_4 celle d'une raie du fer neutre.

L'étude des raies ionisées suggère que les étoiles HD 6755 et 74462 sont des géantes. Soient P_3 et P_4 les profondeurs centrales des raies Fe II λ 4173 et Fe I λ 4187 respectivement. Si l'on porte $\log(P_3/P_4)$ en fonction de $\log P_1$ ou $\log P'_1$ on trouve que les étoiles se répartissent en deux séquences : les géantes d'une part, les étoiles de classe IV ou V d'autre part. La figure 3 représente ce graphique. Toutefois, au lieu d'utiliser la raie Fe I λ 4187 seule, on a pris, pour plus de précision, la moyenne de cette raie et de deux autres raies de Fe I voisines. Les étoiles étudiées se placent dans la séquence des géantes.

Notons encore que dans le spectre de HD 6755, très analogue à celui de HD 122563, la raie Sr II λ 4078 est également très faible. Ce fait explique que Miss Roman ait rangé cette étoile dans la classe V, et fait présumer

une déficience *particulière* du strontium et des éléments lourds, comme dans le cas de HD 122563.

S'il se confirme que HD 6755 est bien une géante, son mouvement propre et sa vitesse radiale, étant grands, donneront une vitesse spatiale extraordinairement grande.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) GYLDENKERNE, *Ap. J.*, 134, 1961, p. 657.

(2) ROMAN, *Ap. J.*, Supp., 2, 1956, p. 198.

(3) WALLERSTEIN, GREENSTEIN, PARKER, HELFER et ALLER, *Ap. J.*, 137, 1963, p. 280.

(4) SPITE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3592.

(5) WALLERSTEIN, *Ap. J.*, Supp., 6, 1962, p. 407.

(6) MORGAN, *Ap. J.*, 117, 1952, p. 325.

(7) ARGUE, *M. N.*, 125, 1963, p. 557.

(*Observatoire de Paris-Meudon, Seine-et-Oise.*)

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Remarques sur les états de radiation de type intégrable.* Note (*) de M. **Jean Hély**, présentée par M. André Lichnerowicz.

États de radiation actuellement connus. Leur description par une métrique type. Compléments sur les univers de Robinson-Trautman.

1. Nous avons décrit (1) de nombreux états de radiation en utilisant la métrique

$$g_{\alpha\beta} = a\, 1_{\alpha\beta} + l_\alpha b_\beta + l_\beta b_\alpha, \tag{I}$$

avec $l_\alpha l_\alpha = 0$, dans le cas simple où $a = 1$, $b_\alpha = bl_\alpha$, $l_\alpha = \partial l / \partial x^\alpha$;

— états de radiation pure dont le vecteur fondamental est un gradient isotrope de divergence nulle (la plupart des états III b, de type intégrable, de la classification de Petrov-Pirani-Bel sont parmi eux);

— états de radiation totale pure tels que $(l^\alpha{}_{;\alpha})^2 = l^\alpha{}_{;\beta}\, l^\beta{}_{;\alpha}$;

— états de radiation totale tels que $(l^\alpha{}_{;\alpha})^2 = 2\, l^\alpha{}_{;\beta}\, l^\beta{}_{;\alpha}$ (pour n'importe quelle fonction l, telle que

$$l_{\alpha,\beta} = u_\alpha u_\beta + v_\alpha v_\beta + \rho\, l_\alpha l_\beta,$$

avec $l_\alpha l_\alpha = l_\alpha u_\alpha = l_\alpha v_\alpha = u_\alpha v_\alpha = 0$ et, soit $v_\alpha = 0$, soit $u_\alpha u_\alpha = v_\alpha v_\alpha$, il existe des états de radiation totale de l'une ou l'autre de ces catégories).

Tous ces états de radiation peuvent aussi, d'ailleurs, être décrits par une infinité de métriques plus complexes de type I, avec $a = 1$ ou $l_\alpha \partial_\alpha a = 0$.

2. L'intérêt de la métrique I, lorsque $l_\alpha \partial_\alpha a = 0$ et $l_{\alpha,\beta} = l_{\beta,\alpha}$, provient de ce qu'elle entraîne les relations suivantes :

$$l^\alpha, \quad l^\alpha{}_{;\alpha} \quad \text{ou} \quad \sqrt{l^\alpha{}_{;\beta}\, l^\beta{}_{;\alpha}} = \frac{l_\alpha,\ l_{\alpha,\alpha} \ \text{ou}\ \sqrt{l_{\alpha,\beta}\, l_{\beta,\alpha}}}{a + l_\gamma b_\gamma},$$

$$\sqrt{g} = a\,(a + l_\gamma b_\gamma), \qquad l_{\alpha;\beta} = \frac{a l_{\alpha,\beta} - l_\alpha h_\beta - l_\beta h_\alpha}{a + l_\gamma b_\gamma},$$

avec

$$2 h_\alpha = \partial_\alpha a + l_\gamma (b_{\gamma,\alpha} - b_{\alpha,\gamma}), \qquad \text{d'où} \qquad l_\alpha h_\alpha = 0,$$

de sorte que, dans les systèmes de coordonnées correspondant à cette métrique (dont le type n'est pas modifié par une transformation de Lorentz), il existe une nette parenté entre les $l_{\alpha,\beta}$ et les $l_{\alpha;\beta}$, qui fait que ces systèmes sont d'un emploi plus naturel que la plupart des autres pour l'étude (par exemple) d'un état de radiation de vecteur fondamental l_α.

3. Nous allons montrer que les états de radiation gravitationnelle décrits par Robinson et Trautman (2), qui contiennent, notamment, tous les états III a et II b, de type intégrable, de la classification citée ci-dessus [ainsi qu'il résulte des travaux de Newman, Penrose, Unti et Tamburino (3)], peuvent également être définis, d'une infinité de manières, par une métrique assez simple de type I, ainsi d'ailleurs que les états de radiation totale qui s'y rapportent.

Posons donc, avec Robinson et Trautman,

$$x^1 = l, \qquad x^2 = r = \frac{2}{l^{\alpha}{}_{;\alpha}}, \qquad \frac{\partial P}{\partial r} = 0,$$

$$ds^2 = g_{11}\, dl^2 + 2\, dl\, dr - \frac{r^2}{P^2}\, dx^3\, dx^4,$$

d'où

$$g_{22} = g_{33} = g_{44} = g_{23} = g_{24} = g_{13} = g_{14} = g^{11} = g^{33} = g^{44} = g^{23} = g^{24} = g^{13} = g^{14} = 0.$$

$$\sqrt{-g} = \frac{r^2}{2P^2}, \qquad g_{12} = g^{12} = 1, \qquad g_{34} = \frac{1}{g_{34}} = \frac{-r^2}{2P^2}, \qquad g^{22} = -g_{11}.$$

Les composantes R_{22}, R_{33}, R_{44}, R_{23} et R_{24} du tenseur de Ricci sont identiquement nulles, et pour que R_{12} soit nulle, il faut que

$$g_{11} = U - 2r\,(LP)_{,1} + \frac{\psi}{r}, \qquad \text{avec} \quad U_{,2} = \psi_{,2} = 0.$$

Les relations $\psi_{,3} = 0$, $\psi_{,4} = 0$, $U = 4\, P^2\, (LP)_{,3,4}$ entraînent alors, respectivement, $R_{13} = 0$, $R_{14} = 0$, $R_{34} = 0$, et quand toutes ces équations sont vérifiées, la dernière composante R_{11} du tenseur de Ricci devient égale à

$$\frac{1}{r^2}\left\{8P^2[P^2\,(LP)_{,3,4}]_{,3,4} - 3\psi\,(LP)_{,1} + \psi_{,1}\right\} \equiv \frac{Q}{r^2}, \qquad \text{d'où} \qquad R_{\alpha\beta} = \frac{Q}{r^2}\, l_\alpha\, l_\beta.$$

Nous obtenons ainsi, pour $Q \neq 0$, de nombreux états de radiation totale; pour $Q = 0$, $\psi\,(l) \neq 0$, $l_\alpha\, U_{,\beta} \neq l_\beta\, U_{,\alpha}$, des états II b (admettant pour limite un état II a, à savoir l'univers de Schwarzschild) de la classification de Petrov-Pirani-Bel; pour $Q = 0$, $\psi = 0$, $l_\alpha\, U_{,\beta} \neq l_\beta\, U_{,\alpha}$, des états III a; pour $Q = 0$, $\psi = 0$, $l_\alpha\, U_{,\beta} = l_\beta\, U_{,\alpha}$, $R_{13,13}$ (ou $R_{14,14}$) $\neq 0$, des états III b; pour $Q = \psi = l_\alpha\, U_{,\beta} - l_\beta\, U_{,\alpha} = R_{13,13} = R_{14,14} = 0$, enfin, des états euclidiens. Cela résulte de ce que, dans un système de coordonnées d'ailleurs quelconque (et même, en outre, si $U \neq 4\, P^2\, (LP)_{,3,4}$ dans le système x^α)

$$\begin{aligned} -l^\delta R_{\delta\alpha,\beta\gamma} &= l_{\alpha;\beta;\gamma} - l_{\alpha;\gamma;\beta} \\ &= \frac{\psi}{2r^3}\left\{ l_\alpha\left[l_\beta\left(3r_{,\gamma} - \frac{r^2}{\psi}U_{,\gamma}\right) - l_\gamma\left(3r_{,\beta} - \frac{r^2}{\psi}U_{,\beta}\right)\right] + g_{\alpha\beta}\, l_\gamma - g_{\alpha\gamma}\, l_\beta \right\}, \end{aligned}$$

avec $r = 2/l^\alpha{}_{;\alpha}$, et de ce que la composante $R_{13,13}$ du tenseur de Riemann dans le système x^α, à savoir

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} g_{11,3,3} + g_{11,3}\,(LP)_{,3} &= -r\,(LP)_{,1,3,3} - 2r\,(LP)_{,1,3}\,(LP)_{,3} \\ &= -r\,(LP)_{,3,3}\,\partial_1\, L[P^2\,(LP_{,3,3}] - 2r\,(LP)^2{}_{,3}\,\partial_3\left[\frac{(LP)_{,1}}{(LP)_{,3}}\right], \end{aligned}$$

lorsque $\psi = U_{,3} = 0$, ou bien la composante $R_{14,14}$ du même tenseur, est d'autre part, non nulle dans un état de radiation gravitationnelle pure.

4. Posons maintenant

$$l = t - r, \qquad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \qquad \operatorname{tg}\theta = \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}, \qquad \operatorname{tg}\varphi = \frac{y}{x},$$

$$\frac{dx^3 + dx^4}{2} = \frac{d\theta}{\sin\theta} = d\left(L\,\operatorname{tg}\frac{\theta}{2}\right), \qquad \frac{dx^3 - dx^4}{2i} = d\varphi.$$

Il vient

$$ds^2 = (g_{11} - 1)\, dl^2 + dt^2 - dr^2 - \frac{r^2}{P^2 \sin^2\theta}(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2)$$
$$= (g_{11} - 1)\, dl^2 + dl\left(1 - \frac{1}{P^2 \sin^2\theta}\right)(dt + dr) + \frac{dy^\alpha\, dy^\alpha}{P^2 \sin^2\theta},$$

avec

$$y^1 = t, \qquad y^2 = xi, \qquad y^3 = yi, \qquad y^4 = zi,$$

ce qui nous conduit à une métrique du type I, avec

$$l_\alpha = \partial_\alpha \left[y^1 + i\sqrt{(y^2)^2 + (y^3)^2 + (y^4)^2} \right],$$

dans le système de coordonnées y^α.

Mais si nous posons $R \equiv r/(P \sin\theta) = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ et $l = t - R$, au lieu de $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ et $l = t - r$, il vient

$$dr = d(RP\sin\theta), \qquad ds^2 = (g_{11} - 1)\, dl^2 + 2\, dl\, d(RP\sin\theta - R) + dt^2 - dR^2$$
$$- R^2 (d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2) = (g_{11} - 1)\, dl^2 + 2\, dl\, d(RP\sin\theta - R) + dy^\alpha\, dy^\alpha,$$

ce qui nous conduit encore à une métrique du type I dans le système y^α, avec, cette fois, $a = 1$ au lieu $1/(P^2 \sin^2\theta)$ et, comme précédemment

$$l_\alpha = \partial_\alpha \left[y^1 + i\sqrt{(y^2)^2 + (y^3)^2 + (y^4)^2} \right].$$

Pour ψ constant et $P = 1/\sin\theta = \mathrm{ch}\,[L\,\mathrm{tg}\,(\theta/2)]$, la métrique obtenue est équivalente à celle de Schwarzschild, car

$$4\frac{\partial^2 LP}{\partial x^3\, \partial x^4} = \left[\frac{\partial^2}{\left(\partial L\,\mathrm{tg}\,\frac{\theta}{2}\right)^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] LP,$$

d'où $U = 1$ et $\partial\,(LP)/\partial x^1 = 0$.

Pour ψ nul et $cP = \mathrm{ch}\,[cL\,\mathrm{tg}\,(\theta/2)]$, c désignant une fonction arbitraire de l, U est encore égal à l'unité et Q à zéro, mais (dans le système x^α)

$$R_{13,13} = -2r\,(LP)_{,3}^2\, \partial_3 \left[\frac{(LP)_{,1}}{(LP)_{,3}} \right] \neq 0,$$

et l'on a donc affaire à un état III b, ou état de radiation gravitationnelle pure.

5. Le remplacement de x^3 et x^4 par $f(x^3)$ et $\varphi(x^4)$ dans les fonctions P, U et Q de x^3, x^4, x^1 (avec, en outre, division par $\sqrt{(df/dx^3)\,(d\varphi/dx^4)}$ de la fonction P ainsi obtenue de prime abord) ne change pas les définitions de $(LP)_{,1}$, U et Q à partir de P et ψ et conduit à une description nouvelle d'un même univers, puisque $dx^3\, dx^4/P^2$ se trouve remplacé par $df(x^3)\, d\varphi(x^4)/P^2\,[f(x^3), \varphi(x^4), x^1]$ dans l'expression de ds^2. Toutefois, les fonctions f et φ des quantités complexes conjuguées x^3 et x^4 doivent, pratiquement, être elles-mêmes complexes conjuguées, c'est-à-dire de forme identique et de coefficients complexes conjugués, ou bien égaux et réels. Pour

$$P = \frac{\mathrm{ch}\left[\frac{f(x^3) + \varphi(x^4)}{2}\right]}{\sqrt{\frac{df}{dx^3}\,\frac{d\varphi}{dx^4}}}$$

et ψ constant, on obtient ainsi le même univers que pour ψ constant et $P = \text{ch}[(x^3 + x^4)/2] = \text{ch}[\text{L tg}(\theta/2)] = 1/\sin\theta$, c'est-à-dire l'univers de Schwarzschild.

6. Il existe d'innombrables choix des fonctions l_α, b_α et a tels que la métrique I représente un univers dont le tenseur de courbure, considéré comme une double 2-forme symétrique, possède des 2-formes propres singulières (principales, c'est-à-dire autoadjointes, ou non) de vecteur fondamental commun identique à l_α, notamment dans le cas où l_α est le gradient d'une fonction l et où $l_\alpha \partial_\alpha a = 0$. Nous pensons donc que les états de radiation totale qui accompagnent, selon toutes probabilités, les états II a de type intégrable mis en évidence par Newman et Tamburino (²) (et pour lesquels l_α, en coordonnées « naturelles » y^α, n'est autre que

$$\partial_\alpha\left[y^1 + i\sqrt{(y^2)^2 + (y^3)^2}\right] \qquad \text{(métrique de Sachs)},$$

ou

$$\partial_\alpha\left[\sqrt{(y^1)^2 + (y^2)^2} + i\sqrt{(y^3)^2 + (y^4)^2}\right]\Big),$$

et tous les autres états éventuels de radiation totale, de type intégrable, non encore connus, doivent pouvoir être décrits par une métrique du type I, avec $l_\alpha \partial_\alpha a = 0$.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(¹) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1867; 251, 1960, p. 1981; 252, 1961, p. 3754; 257, 1963, p. 2083.

(²) *J. Math. Phys.*, U. S. A., 3, nº 5, 1962, p. 891-907.

(148, *avenue Parmentier, Paris*, 11ᵉ.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les équations radiales d'une particule de spin quelconque en interaction avec un potentiel central.* Note (*) de M. **André Jolivet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Expression simple des formes irréductibles du système des matrices Υ^μ utilisées pour décrire des particules de spin quelconque. Détermination des équations radiales pour une particule de spin quelconque dans le cas d'une interaction à symétrie sphérique.

Nous écrivons les équations d'ondes de la théorie des particules de spin quelconque [déduite de la théorie de la fusion [1]] sous la forme

$$\left[p_\mu \Upsilon^\mu - i\frac{nm_0c}{2}\right]\Phi = 0 \qquad \left(p_\mu = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x^\mu},\ x_4 = ict,\ \mu = 1, 2, 3, 4\right);$$

$$(\Upsilon^\mu)_{i_1\ldots i_n;l_1\ldots l_n} = \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{n}\delta_{i_1l_1}\ldots(\gamma^\mu)_{i_rl_r}\ldots\delta_{i_nl_n} \qquad (i_1, \ldots, i_n;\ l_1, \ldots, l_n = 1, 2, 3, 4).$$

Nous définissons des opérateurs $S^{ab} = -S^{ba}$ $(a, b = 1, 2, 3, 4, 5)$ par $S^{\lambda 5} = i\Upsilon^\lambda$, $S^{\lambda\mu} = [\Upsilon^\lambda, \Upsilon^\mu]$ $(\lambda, \mu = 1, 2, 3, 4)$. Les S^{ab} sont les opérateurs infinitésimaux du groupe σ_5 des rotations de l'espace à cinq dimensions. Lubanski [2] a montré que chaque représentation irréductible de ce groupe est déterminée de façon univoque par deux nombres r, s : $r > s \geq 0$. Soit D^5_{sr} cette représentation. On a

$$D^5_{sr} = \sum_{c=s}^{r}\ \sum_{k_0=-s}^{s} D^4_{k_0c}.$$

Les $D^4_{k_0c}$ sont les représentations irréductibles des rotations de l'espace à quatre dimensions qui forment un sous-groupe de σ_5. Nous prenons pour ce sous-groupe, les rotations qui n'affectent pas le quatrième axe de coordonnées. S^{pq} et S^{p5} $(p, q = 1, 2, 3)$ sont les opérateurs infinitésimaux de ce sous-groupe.

Posons $A^r = S^{pq}$. Les relations $[A^p, A^q] = A^r$; $[\Upsilon^p, \Upsilon^q] = -A^r$; $[\Upsilon^p, A^q] = \Upsilon^r$ et $[\Upsilon^p, A^p] = 0$ déterminent les représentations irréductibles $D^4_{k_0c}$ qui sont données par les formules (1) suivantes dans la base des $e^{k_0c}_{k,\nu}$ [3].

Les matrices Υ^p sont donc complètement déterminées si l'on tient compte de

$$D^5_{sr} = \sum_{c=s}^{r}\ \sum_{k_0=-s}^{s} D^4_{k_0c}.$$

Il nous reste à déterminer Υ^4 qui vérifie les relations

$$\Upsilon^4 = [[\Upsilon^4, \Upsilon^p], \Upsilon^p] \qquad \text{et} \qquad \Upsilon^p = [\Upsilon^4, [\Upsilon^4, \Upsilon^p]].$$

$$
(1)\quad \left\{
\begin{aligned}
& iA^3 e_{k,\nu}^{k_0 c} = \nu\, e_{k,\nu}^{k_0 c}; \qquad (iA^1 - A^2)\, e_{k,\nu}^{k_0 c} = [(k+\nu+1)(k-\nu)]^{\frac{1}{2}}\, e_{k,\nu+1}^{k_0 c};\\
& (iA^1 + A^2)\, e_{k,\nu}^{k_0 c} = [(k+\nu)(k-\nu+1)]^{\frac{1}{2}}\, e_{k,\nu-1}^{k_0 c};\\
& (i\Upsilon^1 - \Upsilon^2)\, e_{k,\nu}^{k_0 c} = [(k-\nu)(k-\nu-1)]^{\frac{1}{2}}\, C_k\, e_{k-1,\nu+1}^{k_0 c} - [(k-\nu)(k+\nu+1)]^{\frac{1}{2}}\, A_k\, e_{k,\nu+}^{k_0 c}\\
& \qquad + [(k+\nu+1)(k+\nu+2)]^{\frac{1}{2}}\, C_{k+1}\, e_{k+1,\nu+1}^{k_0 c};\\
& (i\Upsilon^1 + \Upsilon^2)\, e_{k,\nu}^{k_0 c} = -[(k+\nu)(k+\nu+1)]^{\frac{1}{2}}\, C_k\, e_{k-1,\nu-1}^{k_0 c} - [(k+\nu)(k-\nu+1)]^{\frac{1}{2}}\, A_k\, e_{k,\nu-1}^{k_0 c}\\
& \qquad - [(k-\nu+1)(k-\nu+1)]^{\frac{1}{2}}\, C_{k+1}\, e_{k+1,\nu-1}^{k_0 c};\\
& i\Upsilon^3 e_{k,\nu}^{k_0 c} = [(k+\nu)(k-\nu)]^{\frac{1}{2}}\, C_k\, e_{k-1,\nu}^{k_0 c} - \nu A_k\, e_{k,\nu}^{k_0 c}\\
& \qquad - [(k+\nu+1)(k-\nu+1)]^{\frac{1}{2}}\, C_{k+1}\, e_{k+1,\nu}^{k_0 c};\\
& A_k = \frac{i k_0 c}{k(k+1)}; \qquad C_k = \frac{i}{k}\left[\frac{(k^2-k_0^2)(k^2-c^2)}{4k^2-1}\right]^{\frac{1}{2}}; \qquad k = k_0,\ k_0+1,\ \ldots,\ c-1.
\end{aligned}
\right.
$$

De $\Upsilon^4 = [[\Upsilon^4, \Upsilon^p], \Upsilon^p]$ Naimark ([3]) déduit, entre les éléments de Υ^4 les relations

$$
(2)\quad \left\{
\begin{aligned}
& (\Upsilon^4)_k^{k_0 c,\, k_0+1\, c} = [(k+k_0+1)(k-k_0)]^{\frac{1}{2}}\, \Lambda^{k_0 c,\, k_0+1\, c};\\
& (\Upsilon^4)_k^{k_0 c,\, k_0-1\, c} = [(k+k_0)(k-k_0+1)]^{\frac{1}{2}}\, \Lambda^{k_0 c,\, k_0-1\, c};\\
& (\Upsilon^4)_k^{k_0 c,\, k_0\, c+1} = [(k+c+1)(k-c)]^{\frac{1}{2}}\, \Lambda_{k_0 c,\, k_0\, c-1};\\
& (\Upsilon^4)_k^{k_0 c,\, k_0\, c-1} = [(k+c)(k-c+1)]^{\frac{1}{2}}\, \Lambda^{k_0 c,\, k_0\, c-1}.
\end{aligned}
\right.
$$

Dans le cas présent les $(\Upsilon^4)_k^{k_0 c,\, k'_0 c'} = (\Upsilon^4)_{k\nu,\, k\nu}^{k_0 c,\, k'_0 c'}$ sont des nombres et non des matrices, car la représentation $D_{k_0 c}^4$, caractérisée par les deux nombres k_0 et c, est unique.

Considérons maintenant la relation $\Upsilon^p = [\Upsilon^4, [\Upsilon^4, \Upsilon^p]]$. Posons

$$
(\Upsilon^4)_k^{k_0 c,\, k'_0 c'} = |(\Upsilon^4)_k^{k_0 c,\, k'_0 c'}|\, e^{i\theta_{k_0 c,\, k'_0 c'}}.
$$

On trouve en utilisant (2) et en tenant compte de l'hermiticité de Υ^4, $\theta_{k_0 c,\, k'_0 c'} = \theta_{k_0 c} - \theta_{k'_0 c'}$, où $\theta_{k_0 c}$ et $\theta_{k'_0 c'}$ sont arbitraires, nous prendrons par la suite $\theta_{k_0 c,\, k'_0 c'} = 0$,

$$
(3)\quad \left\{
\begin{aligned}
& (\Upsilon^4)_k^{k_0 c;\, k_0 c+1} = \frac{(r-c)(r+c+1)(c+s+1)(c-s)(k+c+1)(c-k)}{4(c+k_0+1)(c+k_0)(c-k_0+1)(c-k_0)};\\
& (\Upsilon^4)_k^{k_0 c,\, k_0-1\, c} = \frac{(s+k_0)(s-k_0+1)(r+k_0)(r-k_0+1)(k+k_0)(k-k_0+1)}{4(c+k_0)(c-k_0+1)(c+k_0-1)(c-k_0)}.
\end{aligned}
\right.
$$

Les équations de la particule de spin quelconque construites avec ce système de matrices Υ^μ irréductible s'écrivent

$$
\left[p_\mu \Upsilon^\mu_{(rs)} - i\frac{n m_0 c}{2}\right]\Phi = 0.
$$

Les éléments de matrice des $\Upsilon^\mu_{(rs)}$ sont donnés par les formules (1) et (3). Remarquons que $r = s$ pour la particule de spin maximal.

Considérons une particule en interaction avec un potentiel à symétrie sphérique indépendant du temps. Nous prenons comme équations de la particule (caractérisée par r et s) en interaction, des équations qui se réduisent aux équations de la particule libre en l'absence d'interaction, soit

$$\left[-\frac{W}{c}\Upsilon^4 + I + \left(\frac{\partial}{\partial x^p}\Upsilon^p\right) + \frac{n m_0 c}{2\hbar}\right]\Phi(r\theta\varphi)^{k_0 c}_{k,\nu} = 0,$$

dans laquelle I est un invariant construit avec les composantes de l'interaction associées à des matrices de l'algèbre des $\Upsilon^{\mu}_{(rs)}$.

Nous allons décomposer la solution sphérique, correspondant aux valeurs propres $\hbar^2 j(j+1)$ et $\hbar M$ des intégrales premières $M^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2$ et $M_3 = L_3 + S_3$ ($\vec{S} = i\hbar\vec{A}$ est le spin), sur les fonctions sphériques non normées Y^m_l.

Nous écrivons $\varphi(r)^{k_0 c}_{k,\nu,\gamma}$ les composantes de la fonction d'onde dans la base des $Y^{M-\nu}_{j+\gamma} \otimes e^{k_0 c}_{k,\nu}$. Nous avons écrit les matrices Υ^ν dans la base des $e^{k_0 c}_{k,\nu}$. Les formules de Darwin expriment les opérateurs $\partial/\partial x^p$ dans la base des Y^m_l. Nous pouvons donc exprimer l'opérateur $[(\partial/\partial x^p)\Upsilon^p]$ dans la base des $Y^{M-\nu}_{j+\gamma} \otimes e^{k_0 c}_{k,\nu}$. On a ainsi les équations radiales :

$$\left[-\frac{W}{c}\Upsilon^4 + I + \left(\frac{\partial}{\partial x^p}\Upsilon^p\right) + \frac{n m_0 c}{2\hbar}\right]\varphi(r)^{k_0 c}_{k,\nu,\gamma} = 0.$$

Toutefois, ces équations ne sont pas indépendantes en raison de l'invariance par rotation d'espace des équations d'ondes. Les $\varphi^{k_0 c}_{k,\nu,\gamma}$ sont liées par la relation

$$\beta(j+\gamma, \nu', k)\,\varphi^{k_0 c}_{k,\nu,\gamma} = \beta(j+\gamma, \nu, k)\,\varphi^{k_0 c}_{k,\nu',\gamma},$$

dans laquelle les $\beta(j+\gamma, \nu, k)$ sont les coefficients de Clebsch-Gordon relatifs aux fonctions sphériques non normées.

Posons $\varphi(r)^{k_0 c}_{k,-k,\gamma} = F(r)^{k_0 c}_{k,\gamma}$. Nous obtenons finalement le système d'équations radiales :

$$\left[-\frac{W}{c}L_4 + I_1 + T + \frac{n m_0 c}{2\hbar}\right]F(r)^{k_0 c}_{k,\gamma} = 0.$$

I_1 et T sont les matrices correspondant respectivement à I et à $[(\partial/\partial x^p)\Upsilon^p]$ dans la base des $Y^{M+k}_{j+\gamma} \otimes e^{k_0 c}_{k,-k}$

$$\left(\begin{matrix} k_0 c \\ k, \gamma \end{matrix}\middle| L_4 \middle| \begin{matrix} k'_0 c' \\ k, \gamma \end{matrix}\right) = (\Upsilon^4)^{k_0 c, k'_0 c'}_{k\nu, k\nu};$$

$$\left(\begin{matrix} k_0 c \\ k, \gamma \end{matrix}\middle| T \middle| \begin{matrix} k_0 c \\ k+1, \gamma-1 \end{matrix}\right) = -[2(j+\gamma)-1]^{-1} \times \frac{(k-\gamma+1)(k-\gamma+2)(2j+\gamma-k-1)(2j+\gamma-k)}{[2(k+1)(2k+1)]^{\frac{1}{2}}} \times \frac{C_{k+1}}{2}\left(\frac{d}{dr} - \frac{j+\gamma-1}{r}\right);$$

$$\left(\begin{array}{l}k_0 c\\ k,\gamma\end{array}\middle| \mathrm{T} \middle|\begin{array}{l}k_0 c\\ k+1,\gamma+1\end{array}\right) = [2(j+\gamma)+3]^{-1} \times \frac{(k+\gamma+1)(k+\gamma+2)(2j+\gamma+k+3)(2j+\gamma+k+2)}{[2(k+1)(2k+1)]^{\frac{1}{2}}} \times \frac{\mathrm{C}_{k+1}}{2}\left(\frac{d}{dr}+\frac{j+\gamma+2}{r}\right);$$

$$\left(\begin{array}{l}k_0 c\\ k,\gamma\end{array}\middle| \mathrm{T} \middle|\begin{array}{l}k_0 c\\ k,\gamma-1\end{array}\right) = [2(j+\gamma)-1]^{-1}(k-\gamma+1)(2j+\gamma-k)\frac{\mathrm{A}_k}{2}\left(\frac{d}{dr}-\frac{j+\gamma-1}{r}\right);$$

$$\left(\begin{array}{l}k_0 c\\ k,\gamma\end{array}\middle| \mathrm{T} \middle|\begin{array}{l}k_0 c\\ k,\gamma+1\end{array}\right) = [2(j+\gamma)+3]^{-1}(k+\gamma+1)(2j+\gamma+k+2) \times \frac{\mathrm{A}_k}{2}\left(\frac{d}{dr}+\frac{j+\gamma+2}{r}\right);$$

$$\left(\begin{array}{l}k_0 c\\ k,\gamma\end{array}\middle| \mathrm{T} \middle|\begin{array}{l}k_0 c\\ k-1,\gamma-1\end{array}\right) = -[2(j+\gamma)-1]^{-1}[2k(2k-1)]^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{C}_k}{2}\left(\frac{d}{dr}-\frac{j+\gamma-1}{r}\right);$$

$$\left(\begin{array}{l}k_0 c\\ k,\gamma\end{array}\middle| \mathrm{T} \middle|\begin{array}{l}k_0 c\\ k-1,\gamma+1\end{array}\right) = [2(j+\gamma)+3]^{-1}[2k(2k-1)]^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{C}_k}{2}\left(\frac{d}{dr}+\frac{j+\gamma+2}{r}\right).$$

Dans le cas d'un potentiel électrostatique on a

$$\mathrm{I}_1 = -\frac{\mathrm{Z}e}{c}\mathrm{A}_0(r)\,\mathrm{L}_4$$

pour la particule de charge $-\mathrm{Z}e$ dans le potentiel $\mathrm{A}_0(r)$. Les équations deviennent

$$\left[-\left(\frac{\mathrm{W}}{c}+\frac{\mathrm{Z}e}{c}\mathrm{A}_0(r)\,\mathrm{L}_4+\mathrm{T}+\frac{nm_0c}{2\hbar}\right]\mathrm{F}(r)^{k_0c}_{k,\gamma}=0.$$

Nous avons obtenu un système de $(1/6)(2r+3)(2s+1)(r+s+2)(r-s+1)$ équations différentielles linéaires. Les valeurs de W pour lesquelles ce système a des solutions, acceptables pour la théorie générale, sont les niveaux d'énergie de la particule. Les composantes $\Phi^{k_0c}_{k,\nu}$ s'espriment à partir des solutions $\mathrm{F}^{k_0c}_{k,\gamma}$ par

$$\Phi^{k_0c}_{k,\nu} = \sum_{\gamma=-k}^{k}\mathrm{F}(r)^{k_0c}_{k,\gamma}\frac{\beta(j+\gamma,\nu,k)}{\beta(j+\gamma,-k,k)}\mathrm{Y}^{\mathrm{M}-\nu}_{j+\gamma}(\theta\varphi).$$

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) L. DE BROGLIE, *Théorie générale des particules à spin*, Gauthier-Villars, Paris.
(2) J. K. LUBANSKI, *Physica*, 9, n° 3, 1942, p. 310.
(3) M. A. NAÏMARK, *Les représentations linéaires du groupe de Lorentz*, Dunod, Paris.

(*Laboratoire de Théories physiques,
Institut Henri Poincaré, Paris.*)

MAGNÉTISME. — *Interactions magnétiques entre deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche de chrome ou de palladium d'épaisseur inférieure* à 300 Å. Note (*) de MM. **Jean-Claude Bruyère**, **Olivier Massenet**, **Robert Montmory** et **Louis Néel**, Membre de l'Académie.

Avec une couche intermédiaire de palladium, le champ de couplage s'annule lorsque l'épaisseur atteint 300 Å. Avec une couche intermédiaire de chrome, les résultats dépendent beaucoup de la composition de la couche ferromagnétique de Fe-Ni-Co.

Dans une Note précédente [1] nous avons envisagé différentes possibilités de couplage entre couches minces ferromagnétiques séparées par un milieu non ferromagnétique; nous avons étudié en particulier la forme des cycles d'hystérésis dans la direction de « facile aimantation » lorsque le couplage tend à rendre parallèles et de même sens les aimantations des deux couches ferromagnétiques.

Dans le cas présent, les couches ferromagnétiques sont respectivement du nickel-fer (81 % Ni, 19 % Fe) et du nickel-fer-cobalt (52 % Ni, 13%Fe, 35 % Co), avec des caractéristiques précisées antérieurement [1]. Nous avons signalé que le couplage pouvait être caractérisé commodément par un champ fictif — appelé champ de couplage — et nous nous sommes attachés à étudier les variations de l'intensité de ce champ en fonction de l'épaisseur du film intermédiaire lorsque celui-ci est du chrome ou du palladium, toutes les autres caractéristiques restant identiques. L'épaisseur des couches de fer-nickel et de fer-nickel-cobalt est de 1800 Å; les conditions d'obtention des lames par évaporation thermique sous vide sont les suivantes : pression inférieure à 5.10^{-6} torr; température du support, 280°C; vitesse d'évaporation, 30 Å/s.

Le graphique 1 donne les résultats obtenus pour des couches intermédiaires de palladium : pour des épaisseurs supérieures à 300 Å, le couplage n'est plus mesurable. Pour des épaisseurs inférieures à 50 Å, la valeur du champ de couplage h devient telle que la différence entre les champs coercitifs $H_{c'}$ du NiFeCo et H_c du NiFe est inférieure à $h + h'$ [*voir* [1]] : $H_{c'} - H_c < h + h'$. Dans ce cas, les cycles d'hystérésis des deux couches ferromagnétiques deviennent identiques et il n'est plus possible de déterminer h. Au surplus, lorsque l'épaisseur est inférieure à 50 Å, il est à craindre que la couche intermédiaire ne devienne lacunaire avec apparition de phénomènes tout différents.

Soit J l'aimantation de la couche de NiFe ($J \simeq 900$ u. é. m.), et e son épaisseur, l'énergie superficielle de couplage $E = hJe$ vaut 0,1 erg/cm² pour $h = 6$ Oe, soit dans le cas le plus favorable 10 fois l'énergie superficielle maximale prévue par L. Néel [2] pour un couplage magnétostatique.

Le graphique 2 résume les résultats relatifs à des couches intermédiaires de chrome. Deux séries d'expériences ont été effectuées, l'une avec la composition de la couche de NiFeCo indiquée plus haut, l'autre avec la composition : 45 % de Ni, 45 % de Co, 10 % de Fe. Les aimantations spontanées des deux alliages pris à l'état massif sont sensiblement les mêmes, à 10 % près 1350 u. é. m. [3]. E. M. Bradley [4] a déterminé les valeurs du champ d'anisotropie des couches minces de NiFeCo en fonction de la teneur en cobalt de l'alliage : $H_K \simeq 25$ Oe pour 35 % de cobalt et de 27 Oe pour 45 % de cobalt; soit encore une variation de l'ordre de 10 %.

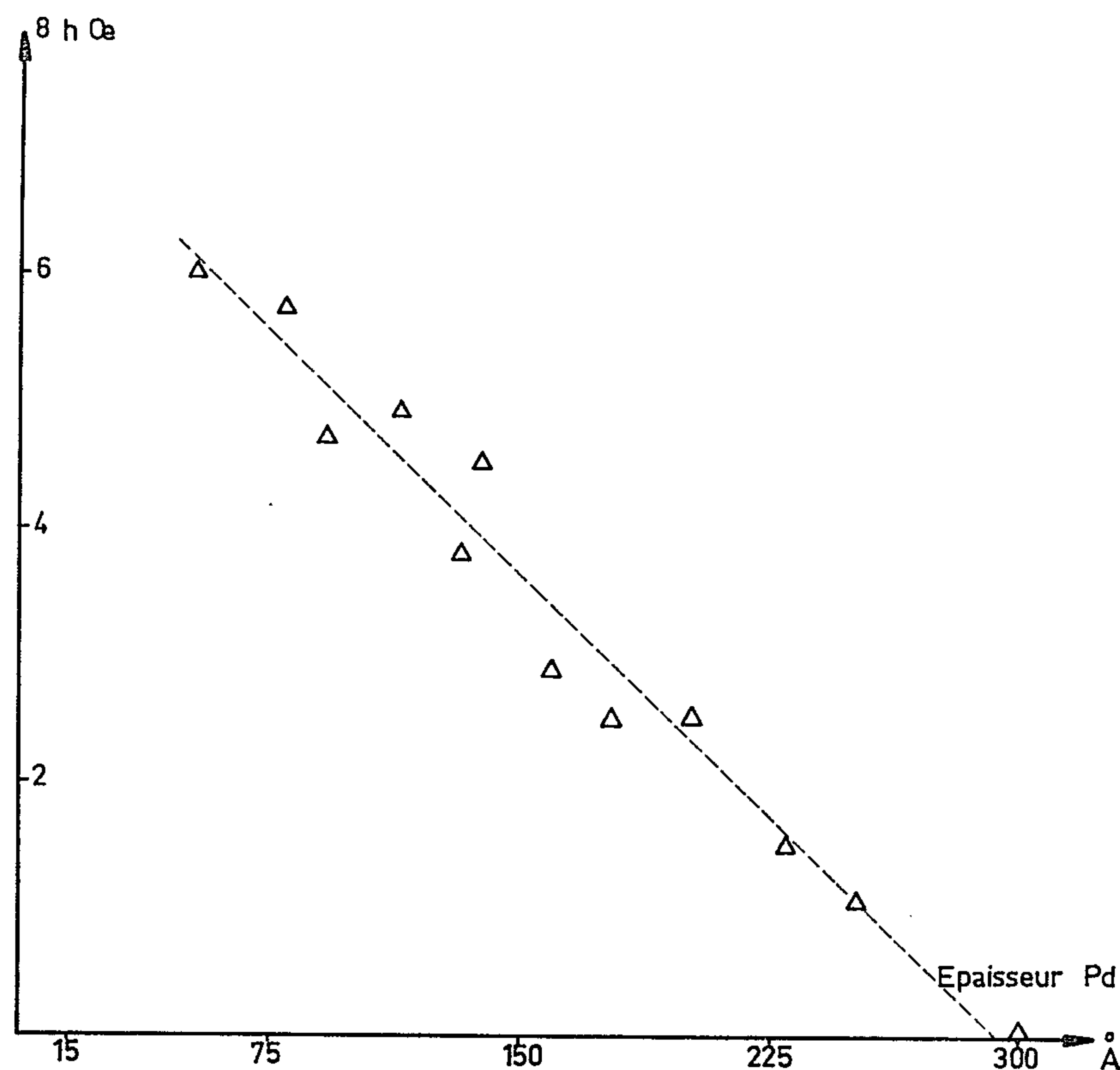


Fig. 1.

Remarquons qu'avec une épaisseur de chrome de 75 Å l'intensité du couplage est multipliée par 3 lorsque la composition de la couche NiFeCo passe de celle qui est indiquée plus haut à la composition (45 % Ni, 10 % Fe, 45 % Co).

Pour des épaisseurs de chrome inférieures à 100 Å, l'imprécision des résultats provient de la méthode de mesure (quartz oscillant, mesure effectuée sous vide, dans l'enceinte même d'évaporation). Pour une valeur du champ de couplage de 3 Oe, l'énergie superficielle de couplage est de l'ordre de 0,05 erg/cm².

L'énergie de couplage obtenue dans ces deux derniers exemples est encore d'un ordre de grandeur supérieur à celle prévue pour un couplage magnétostatique. En outre, la variation du champ de couplage en fonction de la composition de l'alliage NiFeCo laisse supposer que les interactions entre les couches ferromagnétiques ne sont pas de nature magnétostatique.

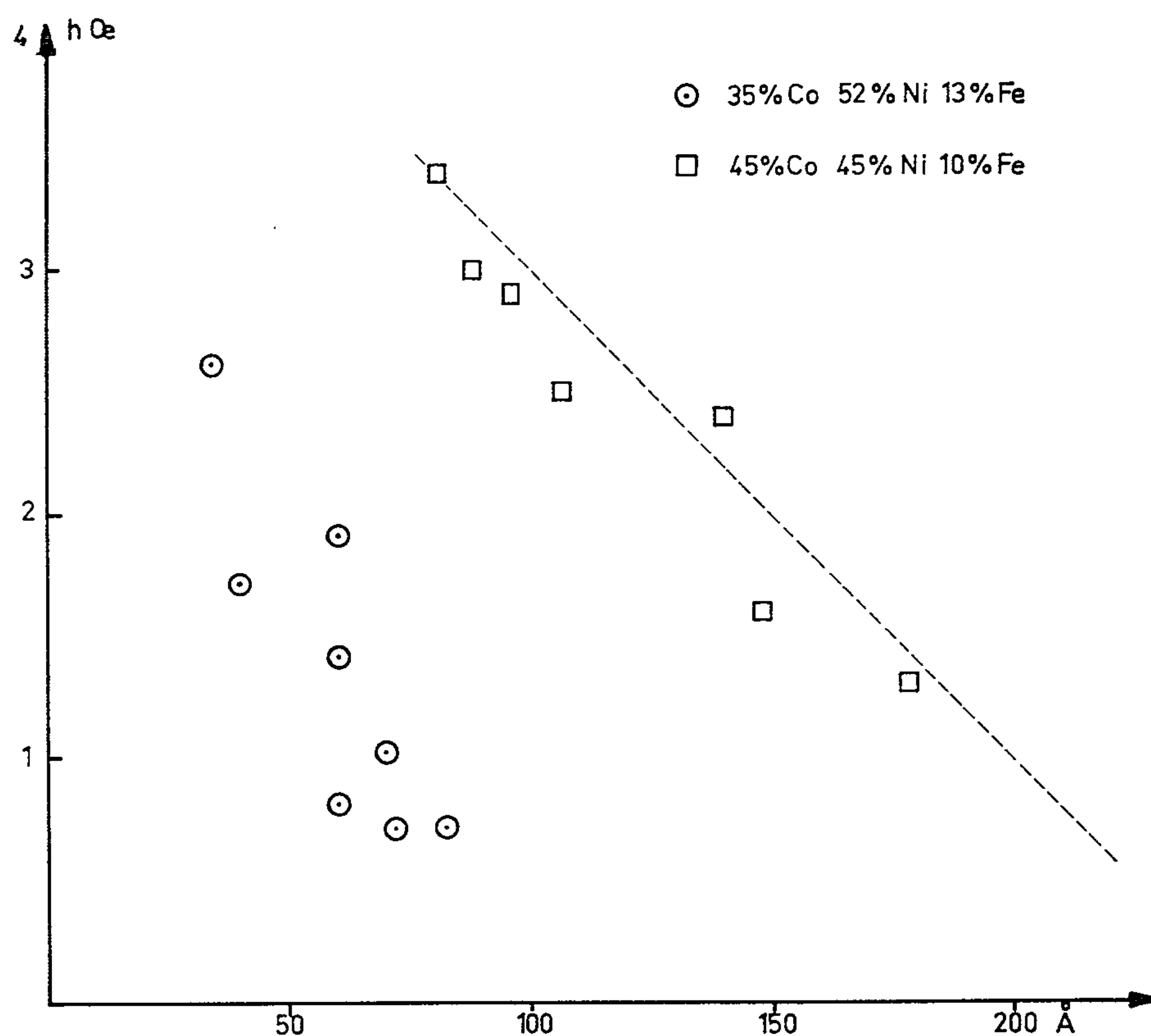


Fig. 2.

Dans une prochaine publication, nous exposerons le résultat de nos mesures en fonction de la température, apportant une preuve supplémentaire à notre hypothèse.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) J. C. BRUYÈRE, O. MASSENET, R. MONTMORY et L. NÉEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 841.
(2) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1676.
(3) R. BOZORTH, *Ferromagnetism*, Van Nostrand, Princeton, U. S. A., p. 165.
(4) E. M. BRADLEY, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 1051-1057.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, B. P. n° 319, *Grenoble*.)

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination des temps de relaxation d'un gaz par la méthode du tube d'impact. Profil des vitesses.* Note (*) de M. **Daniel Montaine**, transmise par M. Léopold Escande.

La méthode du tube d'impact utilise la recompression d'un gaz en écoulement au voisinage d'un obstacle. Si la recompression est suffisamment brusque, les degrés de liberté intramoléculaire et les degrés de translation échangent de l'énergie de manière irréversible. Le temps de relaxation qui caractérise cet échange peut s'atteindre si l'on connaît le profil des vitesses en amont du tube (1) et la variation d'entropie pendant la recompression.

Kantrowitz (2) et Griffith (3) ont donné des expressions du temps de relaxation τ d'un gaz initialement en écoulement à vitesse uniforme et recomprimé rapidement au nez d'un « tube d'impact ». Le déséquilibre produit entre les énergies de vibration de rotation et de translation entraîne des échanges irréversibles. A condition de connaître le profil des vitesses, τ se déduit de la mesure de l'augmentation d'entropie effectuée expérimentalement. Le profil des vitesses a été établi par l'expérience et par voie théorique et, dans ce dernier cas, en supposant, soit le gaz incompressible et l'écoulement de révolution [(3), (6)], soit le gaz compressible et l'écoulement plan [(4), (5)].

On propose ici une méthode aux différences finies valable pour un écoulement de révolution et qui tient compte de la compressibilité sans imposer au tube de forme particulière.

Considérons un tube circulaire d'axe parallèle à l'écoulement. Les calculs se feront dans un plan méridien.

L'équation de conservation

$$\operatorname{div}(\rho\vec{V}) = \frac{\partial}{\partial x}(\rho V_x) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\rho V_r) = 0 \tag{1}$$

permet de définir une fonction de courant ψ, inconnue du problème telle que les vitesses radiale et axiale soient données par les équations

$$\begin{cases} V_r = \dfrac{r_i}{r}\,\dfrac{\rho_i}{\rho}\,\dfrac{\partial\psi}{\partial x}, \\ V_x = \dfrac{-r_i}{r}\,\dfrac{\rho_i}{\rho}\,\dfrac{\partial\psi}{\partial r} \end{cases} \tag{2}$$

qui vérifient identiquement (1) (r_i, rayon de référence; ρ_i, masse volumique d'arrêt isentropique).

La condition d'irrotationnalité de l'écoulement

$$\frac{\partial V_x}{\partial r} - \frac{\partial V_r}{\partial x} = 0$$

donne, avec $f^2 = \rho_i/\rho$:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r_i}{r}f^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{r_i}{r}f^2\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = 0,$$

soit

$$f\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}-\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+2\left(\frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)=0.$$

En appelant K l'opérateur :

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r},$$

on voit que

$$K(f\psi)=fK(\psi)+\psi K(f)+2\left(\frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)=0,$$

ce qui permet d'écrire

$$K(f\psi)=\psi K(f). \tag{3}$$

En un nœud O d'un quadrillage régulier de pas h tracé dans le plan méridien, on obtient une valeur approchée au troisième ordre près, des éléments différentiels de l'opérateur $K(f\psi)$ sous forme de différences finies entre les valeurs de $f\psi$ aux nœuds voisins 1, 2, 3, 4, en combinant leurs développements limités au second ordre autour du point O et tels que

$$f_2\psi_2=f_0\psi_0+\frac{1}{1!}h\left\{\frac{\partial}{\partial r}(f\psi)\right\}_0+\frac{1}{2!}h^2\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2}(f\psi)\right\}_0,$$

ce qui donne, en posant $l=r/h$:

$$\sum_i f_i\psi_i-\frac{f_2\psi_2-f_4\psi_4}{2l}=4f_0\psi_0+h^2\{K(f\psi)\}_0$$
$$=4f_0\psi_0+h^2f_0\{K(\psi)\}_0$$

et

$$\sum_i f_i-\frac{f_2-f_4}{2l}=4f_0+h^2\{K(f)\}_0,$$

ce qui permet d'écrire (3) sous la forme

$$\sum_i f_i(\psi_0-\psi_i)-\frac{f_2(\psi_0-\psi_2)-f_4(\psi_0-\psi_4)}{2l}=0. \tag{4}$$

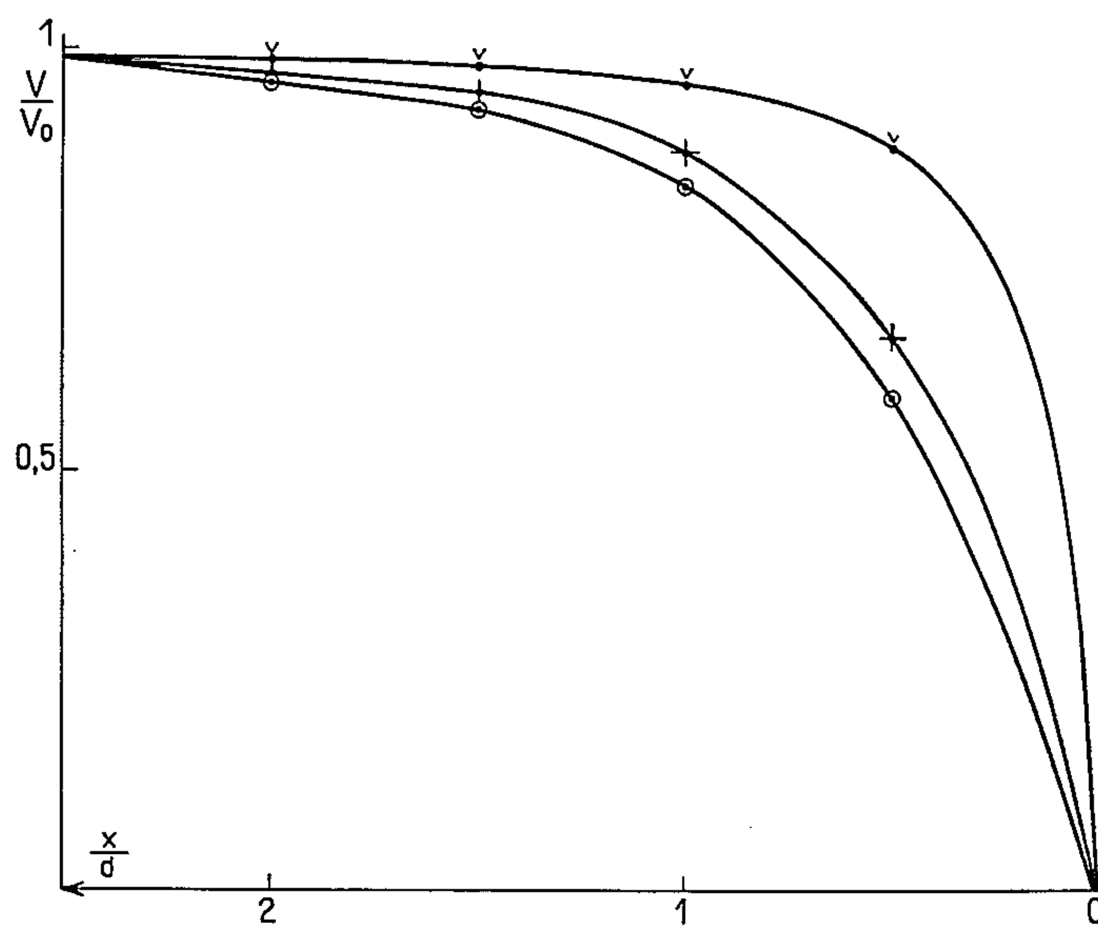
L'axe et le contour de l'obstacle constituant la ligne de courant $\psi=\text{Cte}=0$, les difficultés au voisinage de l'axe ($l=0$) sont éliminées.

Les calculs se font en deux temps :

1° l'écoulement est supposé incomperssible : $f=1=\text{Cte}$, ce qui donne, en appliquant de manière classique (4) en tous les points du quadrillage suivant un ordre fixé et plusieurs fois jusqu'à convergence une valeur approchée de ψ (⁶) et d'en déduire la vitesse, donc $f=(\rho_i/\rho)^{1/2}$;

2° ayant une valeur approchée de f en tout point, on applique alors le processus précédent mais avec la formule (4) complète, ce qui améliore la valeur de ψ. Puis on améliore à nouveau f et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on obtienne une précision qui n'est limitée que par le pas du réseau.

Des calculs approchés, effectués pour un écoulement d'air sur un « tube à bout carré » (cylindre dont l'extrémité est tronquée suivant un plan perpendiculaire à l'axe) à Mach 0,8 et pour une pression et une température d'arrêt voisines de l'ambiante, donnent l'allure suivante pour le profil des vitesses sur l'axe de symétrie :



Comparaison des vitesses sur l'axe au nez d'un pitot cylindrique.
d, diamètre du tube; *x*, distance au point d'arrêt.
Y profil de Kantrowitz; + écoulement incompressible;
⊙ écoulement compressible.

L'hypothèse de l'incompressibilité introduit donc, par l'intermédiaire de vitesses inadéquates sur l'axe, une erreur notable dans le calcul des temps de relaxation.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) HUETZ, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 1-11.
(2) KANTROWITZ, *J. Chem. Phys.*, 14, n° 3, mars 1946 et 15, n° 5, mai 1947.
(3) GRIFFITH, *J. App. Phys.*, 21, 1950, p. 1319-1325.
(4) *Emmons N. A. C. A.*, T. N. 932, mai 1944.
(5) GIQUEAUX, Cours du C. E. S. M., 1958.
(6) SHORTLEY, *J. App. Phys.*, 18, 1947, p. 116-129.

(Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique générales, Département de Mécanique, Faculté des Sciences de Paris.)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Diffraction d'une onde plane monochromatique par un réseau métallique.* Note (*) de M. **Roger Petit**, présentée par M. Jean Lecomte.

La répartition de l'énergie diffractée entre les ondes des différents ordres a déjà été étudiée pour un réseau infiniment conducteur. Nous essayons ici d'analyser l'influence d'une conductivité finie.

Dans une Note antérieure, nous nous sommes limité au réseau infiniment conducteur. La méthode retenue pour ce cas idéal peut être généralisée et permet alors d'envisager un métal réel d'indice complexe $N = \nu + j\chi$. Les conventions et notations restent celles de [1]; elles sont plus longuement explicitées dans [2]; posons, de plus

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad \text{et} \qquad K = \frac{2\pi}{d}.$$

Le champ électrique $\vec{E}$ est supposé parallèle aux sillons $(\vec{E}\,/\!/)$; l'autre cas fondamental $(\vec{H}\,/\!/)$ se traite de la même façon.

1. *Forme des champs réfléchi et transmis.* — Les champs incident $\vec{E}^i$, réfléchi $\vec{E}^r$, transmis E^t et total $\vec{E}$ sont réduits à leur composante sur Oz et associés aux amplitudes complexes E^i, E^r, E^t, E

$$E^i = \exp\left(jk\left(x \sin i - y \cos i\right)\right) \tag{1}$$

$$E^r = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} R_p E_p^r = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} R_p \exp\left(jk\left(x \sin \theta_p^r + y \cos \theta_p^r\right)\right), \tag{2}$$

avec

$$\sin \theta_p^r = p\,\frac{K}{k} + \sin i;$$

voir [2], annexe II.

Le module de $\vec{E}$ se montre invariant dans la translation qui fait passer d'un sillon au suivant

$$E(x + d, y) = \exp(j\gamma) \times E(x, y)$$

où γ est réel.

Si l'on postule que γ est le même pour E^i, E^r, E^t, il se calcule d'après (1) : $\gamma = kd \sin i$.

La fonction périodique $E^t(x, y) \times \exp(-jkx \sin i)$ peut être décomposée en série de Fourier, et il en résulte que

$$E^t = \exp(jkx \sin i) \times \sum_{p=-\infty}^{+\infty} g_p(y) \exp(jpKx). \tag{3}$$

L'équation d'onde doit être vérifiée dans le métal

(4) $$\Delta E^{t} + k^2 N^2 E^{t} = 0$$

soit, compte tenu de (3),

(5) $$\sum_{p=-\infty}^{+\infty} \left(\frac{d^2 g_p}{dy^2} + g_p (k^2 N^2 - \beta_p^2) \right) \times \exp(j\beta_p x) = 0$$

avec

$$\beta_p = k \sin i + p K$$

c'est-à-dire encore, pour toute valeur de p,

(6) $$\frac{d^2 g_p}{dy^2} + g_p (k^2 (\nu + j\chi)^2 - (k \sin i + p K)^2) = 0.$$

$\alpha_p = a_p + jb_p$ désignant celles des racines du nombre complexe

$$(k \sin i + p K)^2 - k^2 (\nu + j\chi)^2,$$

dont la partie réelle a_p est positive

$$g_p = T_p \exp(y (a_p + jb_p))$$

et, d'après (3),

(7) $$E^{t} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} T_p E_p^{t} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} T_p \exp(a_p y) \times \exp(j (x (k \sin i + p K) + b_p y)).$$

La racine à partie réelle négative n'a pas été conservée, car E^{t} doit rester borné quand $y \to -\infty$.

2. *Détermination des coefficients complexes* R_p *et* T_p. — Elle se fait grâce aux deux relations de passage : conservation des composantes tangentielles de $\vec{E}$ et $\vec{H}$.

La première s'écrit

$$E^{i} + E^{r} = E^{t} \quad \text{sur} \quad y = f(x),$$

soit

(8) $$\mathcal{E}^{i} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} - R_p \mathcal{E}_p^{r} + \sum_{p=-\infty}^{+\infty} T_p \mathcal{E}_p^{t} \quad \text{quel que soit } x,$$

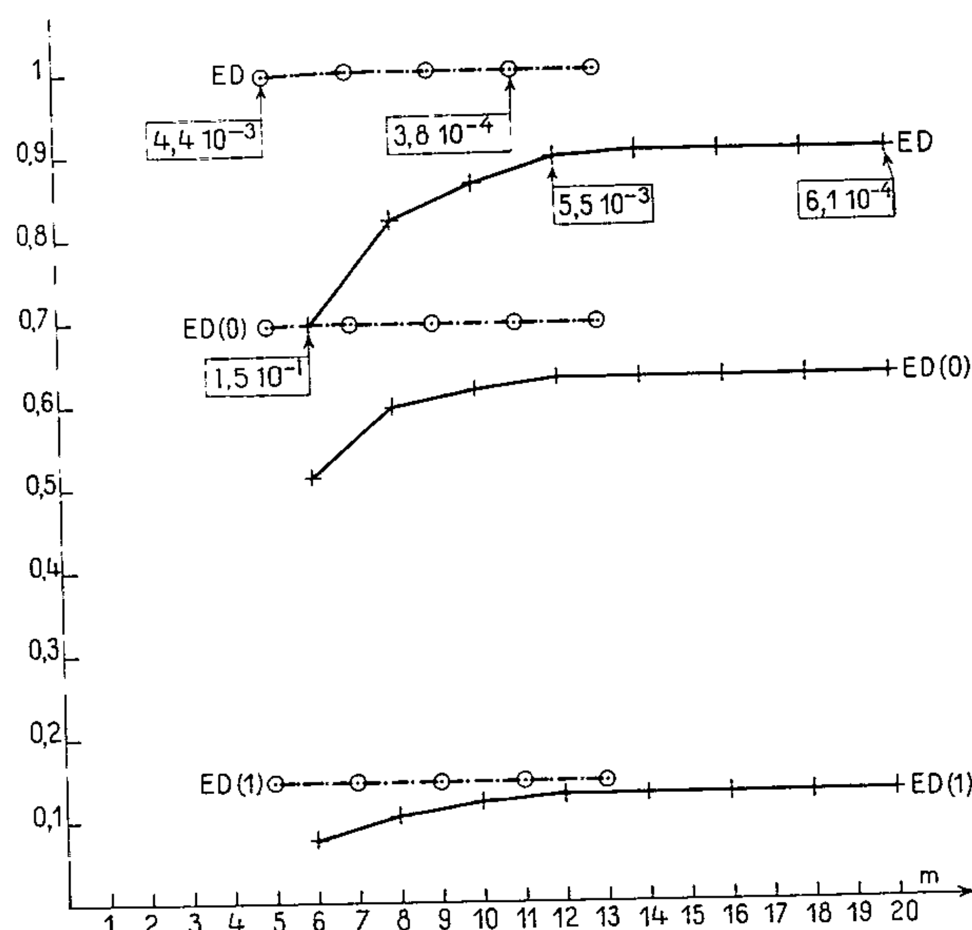
sachant que $\mathcal{E}(x)$ est la forme prise par E (x, y), quand on y remplace y par $f(x)$.

La seconde nécessite la continuité de $H_x + y' H_y$, lors du franchissement de $y = f(x)$.

Les équations de Maxwell permettent le calcul de H à partir de E et, tous calculs effectués,

(8') $$-(\cos i + y' \sin i) \mathcal{E}^{i} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} (-\cos \theta_p^{r} + y' \sin \theta_p^{r}) R_p \mathcal{E}_p^{r} + \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \frac{b_p - j a_p - (k \sin i + p K) y'}{k} T_p \mathcal{E}_p^{t}$$

(8) et (8′) peuvent être projetées sur les vecteurs de base $e_q = \exp(jqKx)$ pour obtenir un système linéaire infini (méthode des séries de Fourier). Pour des raisons développées dans ([2]), nous préférons la méthode suivante (procédé de Schmidt généralisé).



Le réseau a le profil symétrique n° 1 décrit p. 2020 dans ([1]) :

$$d = 1{,}25, \quad \operatorname{tg}\alpha = 0{,}15, \quad \lambda = 0{,}546, \quad i = 0.$$

On a indiqué, pour diverses valeurs de m, les valeurs de

$$\mathrm{ED}(0) = R_0 \overline{R}_0, \quad \mathrm{ED}(1) = R_1 \overline{R}_1 \cos\theta_1^r, \quad \mathrm{ED} = \mathrm{ED}(0) + 2\,\mathrm{ED}(1) + 2\,\mathrm{ED}(2);$$

ED (2) $= R_2 \overline{R}_2 \cos\theta_2^r$ n'a pas été reporté (il est de l'ordre de 10^{-3}).

Les divers points ont été joints pour faciliter la lecture. Les courbes en traits interrompus correspondent au métal infiniment conducteur. Les autres sont tracées pour l'aluminium ($N = 0{,}8 + 5{,}5\,j$). Parfois la valeur de e a été notée dans un rectangle.

Appelons vecteur $\vec{f}$ un être dont les deux composantes f_1 et f_2 sont des fonctions de période d de la variable x. Le produit scalaire de deux vecteurs $\vec{f}[f_1, f_2]$ et $\vec{g}[g_1, g_2]$ peut être défini par

$$\langle \vec{f}, \vec{g} \rangle = \int_{\text{sur une période}} (f_1 \bar{g}_1 + f_2 \bar{g}_2)\, dx$$

et la norme par

$$\mathcal{N}(\vec{f}) = \langle \vec{f}, \vec{f} \rangle = \int_{\text{sur une période}} (f_1 \bar{f}_1 + f_2 \bar{f}_2)\, dx$$

En posant

$$\vec{g}\,[g_1 = \mathcal{E}^i,\ g_2 = -(\cos i + y' \sin i)\, \mathcal{E}^i]$$

$$\vec{f}_p\,[f_{p1} = -\mathcal{E}_p^r,\ f_{p2} = -(\cos\theta_p^r - y' \sin\theta_p^r)\, \mathcal{E}_p^r]$$

$$\vec{h}_p\left[h_{p1} = \mathcal{E}_p^t,\ h_{p2} = \frac{b_p - (k \sin i + pK)\, y' - j a_p}{k}\, \mathcal{E}_p^t\right]$$

nous remplaçons (8) et (8′) par

$$\vec{g}=\sum_{p=-\infty}^{+\infty} R_p \vec{f}_p+\sum_{p=-\infty}^{+\infty} T_p \vec{h}_p \tag{9}$$

qui, au prix d'un changement de notation convenable, devient

$$\vec{g}=\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \vec{\psi}_n \tag{10}$$

La recherche des α_n est dès lors un problème classique déjà résolu dans ([2]) et ([1]). On construit à partir des $\vec{\psi}_n$ et par la méthode d'orthogonalisation de Schmidt, un système orthonormé de vecteurs $\vec{\chi}_n$ sur lesquels on décompose $\vec{g}$:

$$\vec{g}=\sum_n c_n \vec{\chi}_n \quad \text{avec} \quad c_n=\langle \vec{g}, \vec{\chi}_n \rangle$$

Si $\vec{g}_m$ désigne l'approximation de $\vec{g}$, obtenue en ne conservant que m composantes

$$\delta^2=\mathcal{N}(\vec{g}-\vec{g}_m)=\mathcal{N}(\vec{g})-\sum_{n=1}^{n=m} c_n \bar{c}_n$$

Le passage des c_n aux α_n s'effectue en résolvant un système linéaire à *matrice triangulaire*.

3. *Premiers essais de calculs numériques.* — La présence d'un champ transmis multiplie par 2 le nombre des inconnues; aussi l'obtention d'une faible valeur du critère de convergence $e=\delta^2/\mathcal{N}(\vec{g})$ nécessite-t-elle une valeur élevée de m. Si l'on note que la détermination de $\vec{\chi}_m$ demande la connaissance des $m-1$ vecteurs précédents et que chaque vecteur est en fait un ensemble de quatre fonctions réelles, d'autant plus oscillantes que m est grand, on comprend qu'un tel programme risque de saturer la mémoire rapide d'un ordinateur. L'exemple suivant a cependant été traité par I. B. M. 7094, sans avoir recours aux bandes magnétiques. L'examen du graphique montre que, dans ce cas, l'introduction d'une conductivité finie, se traduit par une perte énergique de 10 % dans les deux ordres étudiés. La décroissance de e n'est malheureusement pas toujours aussi rapide et de longs calculs devront être faits pour analyser l'influence de la conductivité.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

([1]) R. Petit, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2018.
([2]) R. Petit, *Rev. Optique*, 42, 1963, p. 263-281.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur la synchronisation entre modes voisins dans un résonateur électromagnétique.* Note de (*) M. **François Bertein**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une Note précédente, désignée ici par I [1] a traité de quelques aspects présentés par le couplage des modes M_n d'un résonateur électromagnétique R contenant une substance S.

Nous allons étudier, dans des conditions aussi simples que possible, la synchronisation de certains de ces modes lors d'un fonctionnement en laser, en se bornant aux cas de M_n stationnaires (réels).

L'entraînement de fréquences qui précède un tel processus ne sera en revanche pas examiné. La synchronisation fera intervenir, d'une part le couplage entre modes, d'autre part la non-linéarité du milieu due à sa susceptibilité électrique. Pour exprimer cette dernière, nous choisirons là comme partie « non perturbée » χ_0 la susceptibilité moyenne dans R de la substance en l'absence d'activation (exemple : cristal non dopé), et relativement aux petits signaux.

Le complément de susceptibilité provient par suite de l'activation, des diverses irrégularités (défauts de cristal) et des effets non linéaires; il est possible, dans un champ $E \cos \omega t$, de l'écrire

$$\chi + \varkappa E^2, \tag{1}$$

de manière à faire apparaître sa dépendance vis-à-vis de l'amplitude du champ.

Les quantités χ et $\varkappa$ sont fonctions éventuellement des coordonnées x, y, z, mais non pas sensiblement de ω, du moins dans le domaine étroit de pulsation à considérer dans la suite. Dans la mesure où elles sont attribuables à la seule substance active, elles peuvent théoriquement se calculer à partir de la matrice densité d'une particule.

1° Soit d'abord un mode M_n envisagé comme s'il était seul et supposé croissant spontanément à partir de zéro; il en est ainsi lorsque la pulsation (complexe) de son régime libre présente une partie réelle négative; cette pulsation est donnée par (*cf.* I) :

$$\omega_n'^2 = \omega_n^2 + C_{nn},$$

$$C_{nn} = j\frac{\omega_n^2}{Q_n} - 4\pi\omega_n^2\chi_e, \qquad \chi_e = \frac{1}{4\pi}\int \chi \mathcal{E}_n^2 \, d\tau,$$

χ_e représente en quelque sorte une susceptibilité moyenne.

Par application de la théorie des oscillateurs en général, un tel mode parvient à une oscillation permanente très sensiblement sinusoïdale,

$$E(t) = q_n \vec{\mathcal{E}}_n, \qquad q_n = K_{0n} e^{j\omega_{0n} t}$$

dont les caractéristiques K_{0n} (valeurs de crête de q_n), ω_{0n} s'obtiennent aisément par linéarisation : l'équation d'évolution de q_n est celle même du domaine linéaire à condition d'y remplacer, en vertu de (1), C_{nn} par

$$C'_{nn} = C_{nn} + c_{nn} K_{0n}^2, \tag{2}$$

$$c_{nn} = -\omega_n^2 \int \chi \mathcal{E}_n^4 \, d\tau, \tag{3}$$

de là la relation suivante (complexe) définissant ω_{0n}, K_{0n} :

$$-\omega_{0n}^2 + \omega_n^2 + C_{nn} + c_{nn} K_{0n}^2 = 0. \tag{4}$$

A la limite d'accrochage :

$$4\pi\chi_e = \frac{j}{Q_n}. \tag{5}$$

Dans la suite χ_e ne s'écartera guère de la valeur ainsi définie, c'est-à-dire restera de la forme $j\chi''_e$, où χ''_e est réel > 0.

2° Étudions maintenant la synchronisation de deux modes M_1, M_2 actifs, couplés, de pulsations ω_1, ω_2 très voisines en admettant, pour simplifier, que ces modes sont seuls à intervenir et qu'ils sont *pratiquement séparés spatialement.*

Lorsque cette synchronisation est réalisée, l'oscillation totale du résonateur s'écrit :

$$\begin{cases} \vec{E}(t) = q_1 \vec{\mathcal{E}}_1 + q_2 \vec{\mathcal{E}}_2, \\ q_1 = K_1 e^{j\omega t}, \qquad q_2 = K_2 e^{j(\omega t - \varphi)}. \end{cases} \tag{6}$$

Il sera commode de poser $\omega_{02} - \omega_{01} = \Delta\omega$ (en choisissant $\omega_{02} > \omega_{01}$), $\omega - \omega_{01} = \delta_1$, $\omega - \omega_{02} = \delta_2$: écarts entre la pulsation du régime synchronisé et les pulsations des oscillations permanentes de chaque mode isolé.

Les équations d'évolution de q_1, q_2 sont alors celles linéaires à condition d'y remplacer C_{nn} par $C_{nn} + c_{nn} K_n^2$, c_{nn} étant donné en (3) (les corrections concernant C_{12}, C_{21} ont un rôle négligeable); ces équations se mettent à l'aide de (4) sous la forme

$$\begin{cases} [2\omega_1 \delta_1 - c_{11}(K_1^2 - K_{01}^2)] q_1 - C_{12} q_2 = 0, \\ C_{21} q_1 - [2\omega_2 \delta_2 - c_{22}(K_2^2 - K_{02}^2)] q_2 = 0. \end{cases} \tag{7}$$

Nous allons les examiner rapidement moyennant les hypothèses suivantes :

a. Le couplage provient uniquement du caractère hétérogène de χ, de là si l'on pose

$$\chi = \chi_e h(x),$$

$$C_{nn'} = -4\pi\omega_1^2 \chi_e h_{nn'}, \qquad h_{nn'} = \frac{\int h(x)\, \vec{\mathcal{E}}_n \vec{\mathcal{E}}_{n'} \, d\tau}{\int \mathcal{E}_n^2 \, d\tau} \qquad (n' \neq n).$$

b. Les coefficients $C_{nn'}$, c_{nn} sont de la forme

$$C_{21} = C_{12} = j\Gamma_{12}, \qquad c_{nn} = j\gamma_{nn},$$

où Γ_{12} et γ_{nn} sont réels, les derniers étant en outre négatifs.

L'hypothèse relative à C_{12}, C_{21} se trouve réalisée par exemple lorsque M_1, M_2 sont des modes stationnaires couplés par des écarts locaux d'activité : celle concernant c_{nn} traduit le phénomène de saturation le plus simple.

c. $K_{01} = K_{02}$, $c_{11} = c_{22}$, ce qui exprime des comportements symétriques pour les deux modes isolés.

Moyennant ces hypothèses, le synchronisme s'établit sous la condition :

$$(8) \qquad |C_{12}| \geqq \omega_1 \Delta\omega$$

qu'on peut écrire également dans la mesure où les modes se trouvent au voisinage de la limite d'accrochage (5) :

$$(9) \qquad |h_{12}| > Q_1 \frac{\Delta\omega}{\omega_1},$$

les éléments de l'oscillation sont alors

$$(10) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \omega = \dfrac{\omega_1 + \omega_2}{2}, \qquad K_1^2 = K_2^2 = K_{01}^2 + \dfrac{1}{C_{11}} \sqrt{|C_{12}|^2 - \omega_1^2 (\Delta\omega)^2}, \\ \qquad \sin\varphi = \dfrac{\omega_1 \Delta\omega}{\Gamma_{12}}, \qquad |\varphi| < \dfrac{\pi}{2}. \end{array} \right.$$

Un raisonnement relatif à la stabilité du régime montre que le radical doit être pris avec le signe +.

On voit en particulier qu'au voisinage de la limite de synchronisation les deux modes oscillent en quadrature, avec une amplitude égale à celle de leurs oscillations isolées.

Si les comportements des deux modes isolés ne sont pas symétriques, les résultats sont plus compliqués mais on peut noter que le synchronisme commence pour des valeurs de $|C_{12}|$ plus faibles; en outre, $\delta_2/\delta_1 = - K_1^2/K_2^2$: la pulsation commune est plus proche de celle du mode dont l'amplitude est la plus grande.

Les résultats sont également plus compliqués si les coefficients C_{12}, C_{21} sont, non pas complexes comme on l'a supposé en *b*, mais réels. Il en est ainsi par exemple lorsque M_1, M_2 sont des modes stationnaires couplés par des défauts du cristal non dopé. Un tel problème est alors essentiellement celui de deux oscillateurs classiques couplés inductivement, étudié en détail par Rouche ([2]); la condition de synchronisme diffère de (8); la pulsation ω commune ainsi que les amplitudes K_1, K_2 sont d'autre part affectées d'hystérésis.

3° Passons brièvement maintenant à la synchronisation de deux modes non séparés spatialement, mais supposés partout colinéaires.

Le champ E $\cos \omega t$ en chaque point se trouve fourni maintenant par M_1, M_2 à la fois, de sorte que les équations d'évolution sont au lieu de (7) :

$$(11) \quad \begin{cases} \{ 2\omega_1 \delta_1 - [c_{11}(K_1^2 - K_{01}^2) + 2c'_{12} K_1 K_2 \cos\varphi + c_{12} K_2^2] \} q_1 - C_{12} q_2 = 0, \\ C_{21} q_1 - \{ 2\omega_2 \delta_2 - [c_{21} K_1^2 + 2c'_{21} K_1 K_2 \cos\varphi + c_{22}(K_2^2 - K_{02}^2)] \} q_2 = 0; \end{cases}$$

$$(12) \quad c_{nn}(3) : \quad c'_{nn'} = -\omega_1^2 \int \varkappa \mathcal{E}_n^3 \mathcal{E}_{n'}\, d\tau, \qquad c_{nn'} = c_{n'n} = -\omega_1^2 \int \varkappa \mathcal{E}_n^2 \mathcal{E}_{n'}^2\, d\tau$$

($\mathcal{E}_n$, $\mathcal{E}_{n'}$, valeurs algébriques).

L'orthogonalité des modes permet de prévoir qu'on a :

$$|c'_{nn'}| \ll |c_{nn}|, \quad |c_{nn'}| \qquad (n' \neq n).$$

Plaçons dans le cadre des hypothèses (*a*), (*b*), (*c*) adoptées plus haut, les coefficients $c'_{nn'}$, $c_{nn'}$ étant eux aussi purement complexes.

La condition de synchronisme reste celle déjà obtenue [(8), (9)]; au voisinage de la limite, les deux modes sont en quadrature ($\cos\varphi = 0$) et leurs amplitudes sont définies par

$$(13) \qquad K_1^2 = K_2^2 = \frac{c_{11} K_{01}^2}{c_{11} + 2c'_{12} + c_{12}},$$

c'est-à-dire inférieures à celle des oscillations isolées.

4° *Observations diverses.* — Les développements précédents peuvent servir à l'étude de l'action des imperfections de S sur le régime d'oscillation d'un laser; cette action se répercute par là même sur la composition spectrale du faisceau obtenu ainsi que sur sa directivité.

Notons que les processus étudiés sont susceptibles de se réaliser par couplage indirect [diffusion, I (3)], c'est-à-dire entre modes dont la séparation spatiale est nette, par exemple entre des modes de résonateurs différents, la théorie devant alors tenir compte de l'existence de susceptibilités distinctes.

Le mode actif M_1 peut également entraîner au synchronisme un mode M_2 passif situé au voisinage de la limite d'entretien; la quantité K_{02}^2 est alors à considérer comme étant négative. Observons enfin que, de manière générale, puisque les coefficients de couplage $C_{nn'}$ font intervenir additivement divers processus physiques, il est par là même permis de faire jouer à certains de ces derniers un rôle compensateur, de manière par exemple à éliminer un synchronisme préexistant.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) F. Bertein, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 123.

(2) N. Rouche, *Thèse*, Liège, 1954.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

ÉLECTRONIQUE. — *Stabilisation latérale d'un faisceau d'électrons par une charge d'espace ionique. Action d'une grille située dans l'espace de glissement.* Note (*) de M. **Jean-Baptiste Moreau**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons construit un tube à vide, dans lequel la pression était régulée à quelques pour-cent. Un faisceau d'électrons, traversant le gaz résiduel y crée des ions, lesquels contribuent à neutraliser la charge d'espace. Grâce à une grille, placée très près du canon, nous avons pu maintenir les ions dans le faisceau et obtenir une autofocalisation, mais seulement pour des pressions de gaz supérieures à 10^{-4} torr, difficilement compatibles avec le fonctionnement d'un tube hyperfréquence.

Le faisceau étudié est issu d'un canon de klystron reflex pouvant débiter 60 mA, la tension accélératrice étant de 300 V. A la sortie de l'anode, le diamètre du faisceau est de 3 mm et il passe par un minimum à 3/10 de millimètre après l'anode, sous l'influence focalisante des électrodes du canon. Le tube expérimental (*fig.* 1) permet à la fois l'observation directe du faisceau, la mesure de son diamètre à différentes distances de l'anode et la mesure des courants reçus sur chacune des électrodes et sur la paroi du tube. Celle-ci est constituée par une grille de nickel cylindrique, placée à l'intérieur d'un tube en verre. Le collecteur est formé d'un disque de kovar, isolé électriquement de la paroi par un enrobage de verre ; il est recouvert d'une couche fluorescente et il peut glisser à l'intérieur du tube, permettant ainsi la mesure du diamètre du faisceau en diverses sections. Ce tube est relié à un réservoir de vide dans lequel subsiste une pression résiduelle d'hydrogène dont on peut ajuster la valeur entre 10^{-7} et 10^{-3} torr. Un régulateur, utilisant un réservoir d'hydrure de titane comme source d'hydrogène, stabilise la pression à la valeur choisie à 3 % près.

Théoriquement, si tous les ions restaient dans le faisceau, la pression nécessaire pour neutraliser complètement la charge d'espace serait inférieure à 10^{-8} torr ([1]). Expérimentalement, nous avons constaté ([2]) que cette pression était supérieure à 10^{-3} torr. Il faut donc tenir compte des pertes dont la cause principale est due à la pénétration du champ accélérateur à l'extérieur de l'anode. La vallée de potentiel créée par le faisceau est ainsi ouverte du côté du canon et les ions sont entraînés vers la cathode ; on constate d'ailleurs une destruction rapide de celle-ci. Pour « fermer » cette vallée de potentiel et « piéger » les ions dans le faisceau, nous avons placé après l'anode, une grille de klystron, appelée « piège », dont on peut varier le potentiel par rapport à l'anode (*fig.* 1). Ce dispositif avait été utilisé avec succès par Bernas ([3]) pour maintenir des électrons créés par un faisceau d'ions dans un séparateur d'isotopes.

Dans un premier tube, nous avons placé le piège au-delà du diamètre minimal du faisceau. Contrairement aux prévisions théoriques ([4]) qui suggéraient de porter le piège à un potentiel positif par rapport à l'anode,

pour fermer la vallée de potentiel, on constate que c'est pour un potentiel négatif de — 5 à — 10 V suivant la pression, que la divergence du faisceau est minimale. Pour expliquer ce phénomène nous avons tracé à la cuve rhéographique les réseaux des équipotentielles en fonction du potentiel

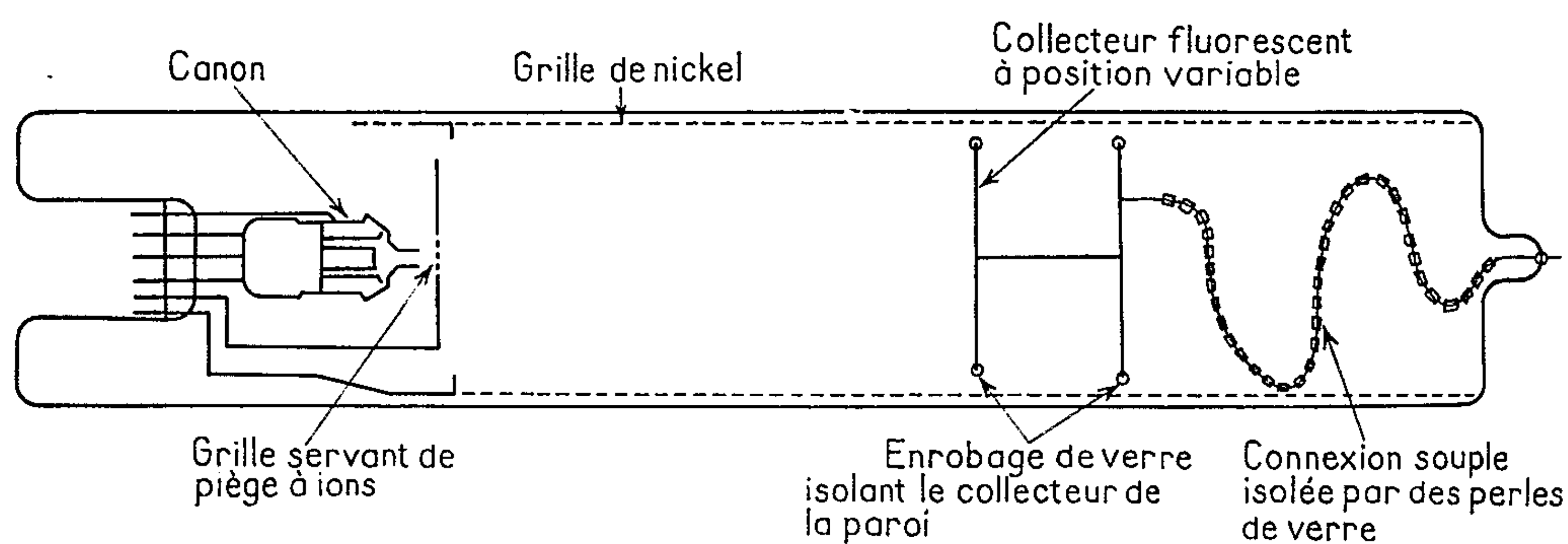


Fig. 1.

du piège par rapport à l'anode. La figure 2 montre quelques exemples de répartition de potentiel axial. Lorsque le piège et l'anode sont au même potentiel ou lorsque le piège est positif par rapport à l'anode, le champ accélérateur traverse l'anode et s'étend jusqu'au niveau du piège. Les ions sont alors entraînés vers la cathode et la charge d'espace du faisceau, dont

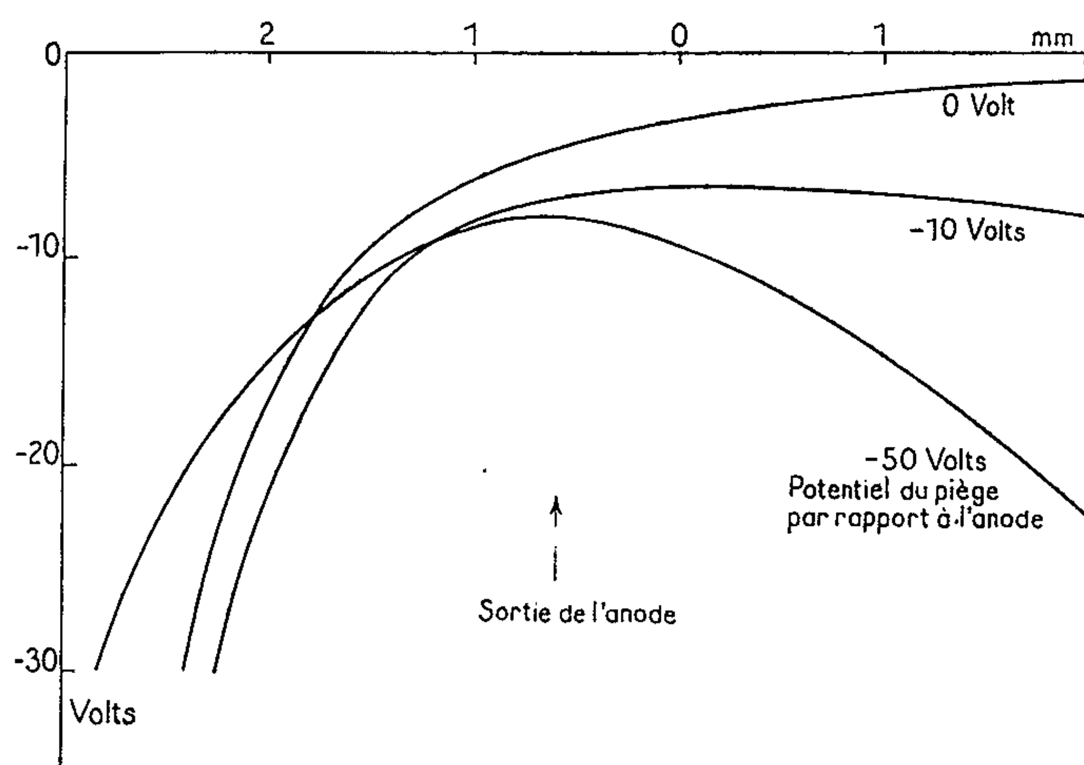


Fig. 2.

l'effet est maximal en ce point, n'est plus neutralisée. Lorsque le potentiel de l'électrode piège est à — 10 V par rapport à l'anode, on constate que l'équipotentielle maximale *qui est le véritable piège* traverse l'axe du faisceau quelques dixièmes de millimètres après la sortie de l'anode, c'est-à-dire avant le minimum. Les ions sont alors piégés dans cette région et l'effet de la charge d'espace est atténué au maximum. Lorsque le potentiel de

piège est très négatif par rapport à l'anode, l'équipotentielle maximale pénètre à l'intérieur du canon modifiant les caractéristiques de celui-ci. D'autre part, les ions sont alors drainés vers l'électrode piège et leurs charges s'écoulent dans le circuit extérieur. L'électrode piège ainsi placée n'a pas permis d'atténuer efficacement la divergence du faisceau. D'autre part, l'examen des équipotentielles montre que lorsque l'électrode piège est négative par rapport à l'anode, il y a un effet de lentille qui contribue à accentuer cette divergence.

Pour améliorer la neutralisation nous avons, dans une seconde série d'expériences, placé l'électrode piège à la place occupée par l'équipotentielle maximale dans le cas le plus favorable de l'étude précédente, c'est-à-dire à 2/10 de millimètre après la sortie de l'anode. Avec ce montage, nous avons vérifié que si le piège reste au potentiel de l'anode, la divergence diminue lorsqu'on élève la pression. mais la pression nécessaire pour annuler cette divergence est encore très élevée (supérieure à 5.10^{-4} torr). L'action du potentiel de l'électrode-piège est différente suivant la valeur de la pression dans le tube. A très basse pression (10^{-7} torr) la divergence minimale du faisceau est obtenue lorsque le piège est au même potentiel que l'anode, ce qui indiquerait que le minimum du faisceau se trouve dans le même plan que l'électrode piège. Au contraire, lorsque la pression augmente une différence de potentiel entre le piège et l'anode positive diminue fortement cette divergence. Par exemple, à 5.10^{-5} torr, cette différence de potentiel étant de 24 V le diamètre du faisceau après un parcours de 10 cm est de 1 cm environ alors que lorsque piège et anode sont au même potentiel, il est de 3 cm. Lorsque la charge d'espace est partiellement neutralisée, la divergence du faisceau étant plus lente, le minimum du faisceau se déplace et s'éloigne de l'anode. A cette pression de 5.10^{-5} torr, il serait situé après le piège, et celui-ci agit alors avec plus d'efficacité.

En déplaçant l'écran le long du tube, on observe la variation du diamètre de la tache ; celui-ci peut rester constant, ce qui correspond à une neutralisation complète de la charge d'espace, mais seulement pour des pressions supérieures à 10^{-4} torr. De telles pressions ne sont pas compatibles avec l'emploi de cathodes à oxyde usuelles. Cette technique de focalisation serait cependant utilisable, soit en employant des cathodes du type cathode imprégnée ou des cathodes creuses qui ne seraient pas détériorées par les ions, soit comme technique d'appoint en limitant l'énergie demandée à une focalisation magnétique par exemple.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) L. M. Field, K. R. Spangenberg et R. Helm, *Elect. Commun.*, 24, 1947, p. 108.
(2) J.-B. Moreau, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1962.
(3) R. Bernas, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 34.
(4) B. H. Wadia, Technical Report n° 74 (Stanford, Californie).

(*Conservatoire National des Arts et Métiers* et *Compagnie Française Thomson-Houston.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *La réduction de la contamination au carbone des cibles utilisées en Microscopie électronique.* Note (*) de M. **George Amsel**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le calcul montre que la contamination au carbone dans les microscopes électroniques de cibles en matière isolante est beaucoup plus faible que celle des cibles en matière conductrice. L'effet est dû au potentiel répulsif créé par les charges accumulées au point d'impact du faisceau. On propose l'utilisation de supports de cibles en oxyde d'aluminium mince.

La contamination au carbone des cibles utilisées en Microscopie électronique pose un problème délicat aux expérimentateurs. Les épaisseurs déposées par seconde atteignent facilement 1 Å. Cette contamination dégrade la qualité des images et diminue le contraste d'autant plus que l'épaisseur déposée n'est pas uniforme. Le carbone provient des vapeurs organiques qui subsistent en pratique dans le vide résiduel.

Il a été constaté (1) que des cibles en matière isolante (plastique) subissent une contamination beaucoup plus faible que des cibles en matière conductrice (carbone, aluminium, etc).

On ne peut attribuer cette différence de comportement à des phénomènes thermiques car les cibles en plastique ne supportent pas une élévation de température de plus de 80°C. Une telle température semble insuffisante pour empêcher le dépôt. Les cibles conductrices peuvent, au contraire, être chauffées à des températures supérieures sans qu'une diminution de la contamination en résulte.

Le phénomène ne semble pas davantage provenir de différences d'états de surface, puisqu'une cible en plastique couverte de carbone sur la face opposée au faisceau présente une contamination accrue.

Il semble que le phénomène puisse s'expliquer par la présence de forces électrostatiques dans le voisinage du point d'impact du faisceau sur un isolant.

1. *Calcul de la densité de contamination en l'absence de champ électrique.* — Les électrons du faisceau peuvent transférer de l'énergie à un atome de carbone se trouvant sur leur passage par diffusion coulombienne élastique. On a les relations non relativistes :

$$E_c = E\,\frac{2m}{M}\,[1-\cos\psi],$$

$$\varphi = \frac{1}{2}\,[\pi-\psi],$$

$$\sigma(\Omega) = A \sin^{-4}\frac{\psi}{2},$$

où E_c est l'énergie gagnée par le noyau de carbone, φ son angle de déflexion par rapport au faisceau, M sa masse; E est l'énergie de l'électron incident,

ψ son angle de déflexion, m sa masse; $\sigma(\Omega)$ est la section efficace différentielle de diffusion coulombienne, A une constante.

On a $2m/M = (1/12).10^{-3} \neq 10^{-4}$. Ainsi l'énergie maximale transférée au carbone est $E_{max} = 2.10^{-4}$ E, soit en pratique de l'ordre de quelques dizaines d'électrons-volts.

La plupart des atomes ainsi mis en mouvement sont chargés positivement. En l'absence de champ électrique, ils vont frapper la cible et s'y « incrustent », formant un dépôt de contamination.

Prenons l'axe Oz selon l'axe du faisceau et les axes Ox et Oy dans le plan de la cible, comme l'indique la figure 1. Calculons le nombre dN

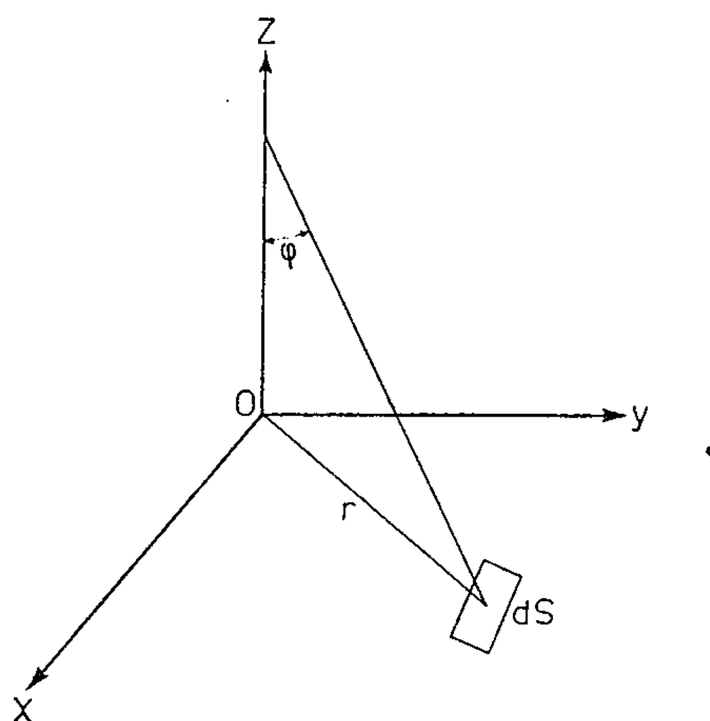


Fig. 1.

d'atomes frappant un élément de surface dS situé à une distance r du centre, les atomes ayant interagi avec les électrons à une distance z de la cible. La section efficace différentielle pour les atomes de recul s'écrit tout calcul fait

$$\sigma_c(\Omega_c) = 4A\cos^{-3}\varphi.$$

On obtient

$$dN = \frac{4A}{Z^2}\,dS.$$

Cette expression est indépendante de r. Néanmoins on ne peut tenir compte que des atomes qui ont gagné une énergie de recul E_{min} suffisante pour se fixer sur la cible. On a alors

$$\varphi \leq \varphi_{max}, \qquad \text{avec} \quad \cos\varphi_{max} = \left(\frac{E_{min}}{E_{max}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

On admettra donc que la densité D (r) = dN/dS est de la forme

$$D(r, z) = \frac{4A}{Z^2}, \qquad r \leq ZK, \qquad \text{avec} \quad K = \operatorname{tg}\varphi_{max},$$
$$D(r, z) = 0, \qquad r > ZK.$$

La contribution d'un segment OL de l'axe Oz est alors

$$D(r) \sim \int_{\frac{r}{K}}^{L} \frac{dZ}{Z^2} = \frac{K}{r} - \frac{1}{L}.$$

Supposons que la densité de courant dans le faisceau de rayon a soit constante. La contribution totale vaut

$$D_T(r) = \iint_{R<a} \left[\frac{K}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{L} \right] dS_R,$$

où l'intégrale est étendue à la section du faisceau :

$$D_T(r) = \pi a \left[2KV(r, 0) - \frac{a}{L} \right] \quad \text{où} \quad L > \frac{a}{K}$$

et où $V(r, z)$ est la fonction potentielle d'une distribution de charges électriques uniforme sur un disque de rayon a et telle que $V(0, 0) = 1$.

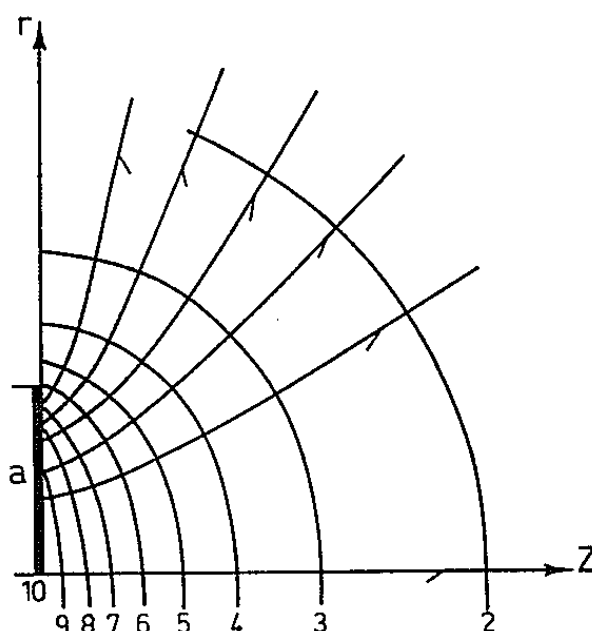


Fig. 2.

La figure 2 montre la fonction potentielle $V(r, z)$ de révolution autour de Oz calculée d'après [2]. La coupe par le plan $z = 0$ donne une idée de $D_T(r)$ pour $L \gg a$. On notera que :

a. La majorité des atomes de carbone provient du voisinage immédiat de la cible : pour $L \gg a$ $D_T(r)$ est indépendant de L.

b. Un « halo » d'un rayon de l'ordre de $2a$ entoure le point d'impact du faisceau.

2. *Effet d'un champ électrique*. — Par suite de l'émission secondaire, le point d'impact du faisceau sur une cible isolante se charge positivement jusqu'à un potentiel d'équilibre tel que les électrons émis n'ont plus l'énergie nécessaire pour quitter la surface. Ce potentiel est de l'ordre de 100 V dans la pratique. Le point d'impact se présente alors comme un disque de rayon a chargé positivement et porté en son centre à un potentiel V_0. Si l'on suppose que la charge est uniformément répartie

sur ce disque et que la distance b à la masse est $b \gg a$, la distribution de potentiel est donnée par la figure 2, qui représente également les lignes de force du champ.

On voit qu'un champ très intense règne autour du point d'impact précisément dans la région d'où proviennent les atomes de carbone d'après le calcul. Les ordres de grandeur de l'énergie de ces atomes et de la barrière de potentiel sont tels que les atomes chargés sont repoussés; la cible est donc « protégée » par les charges accumulées à sa surface. Seuls les atomes neutres peuvent parvenir jusqu'à la cible; leur nombre étant faible, la contamination est fortement diminuée.

Ces considérations sont corroborées par le fait qu'au cours de longues expériences avec le faisceau de protons du Van de Graaff de l'École Normale Supérieure de Paris, aucune différence de comportement entre cibles isolantes ou conductrices n'a été notée en ce qui concerne la contamination. On a ici $m/M = 1/12$ et $E_{max} = 300$ keV dans un cas typique. Les potentiels électrostatiques ne jouent aucun rôle, l'énergie des atomes de carbone étant très grande.

On propose l'utilisation en microscopie électronique de couches minces d'oxyde d'aluminium qui sont hautement isolantes, présentant une résistance au faisceau très élevée (température de fusion : 2 000°C) et une très grande uniformité d'épaisseur (mieux que 5 Å). La préparation de telles couches avec des épaisseurs de l'ordre de 100 Å est aisée ([3]).

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) Communication orale de M. Durrieu, Ingénieur au Laboratoire d'Optique Électronique du C. N. R. S., Toulouse.

([2]) E. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et Cie, Paris, 1953.

([3]) G. Amsel, *Cours sur les cibles minces*, Israël, Atomic Energy Commission I, A-633, novembre 1961 et G. Amsel, à paraître dans *Rev. Sc. Instr.*

École Normale Supérieure,
Laboratoire de l'Accélérateur linéaire, Orsay, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Fonction de transfert généralisée du servomoteur asynchrone diphasé.* Note (*) de M. **François Lhote**, transmise par M. Louis Néel.

Le servomoteur diphasé présente un comportement non linéaire, caractérisé par un amortissement fonction du carré de l'amplitude de la tension de commande. L'auteur propose une fonction de transfert dépendant de l'amplitude, qui permet d'étendre à l'étude du moteur en régime variable les techniques fréquencielles classiques.

Hypothèses. — Soit un moteur asynchrone diphasé possédant deux enroulements identiques alimentés par des tensions en quadrature U (tension variable de commande) et U_r (tension fixe de référence); la méthode des composantes symétriques ([1]) conduit à l'expression suivante du couple Γ en fonction de la vitesse angulaire Ω en régime permanent :

$$\Gamma = AU_r^2\left(\frac{U}{U_r} - \frac{1+\dfrac{U^2}{U_r^2}}{2}\,\frac{\Omega}{\Omega_s}\right), \tag{1}$$

A, constante; Ω_s, vitesse de synchronisme. Cette expression suppose que la résistance rotorique est grande devant la réactance, ce qui est généralement réalisé dans les servomoteurs de faible puissance.

En fonctionnement dynamique, les régimes transitoires de nature proprement électrique dans le circuit de commande sont beaucoup plus brefs que les régimes transitoires d'origine mécanique, et peuvent être négligés; le couple moteur reste donc représenté par l'équation (1).

Équation différentielle. — Pour une inertie et un frottement visqueux de valeurs globales J et f, l'équation de la dynamique s'écrit

$$J\frac{d\Omega}{dt} + f\Omega - AU_r^2\left(\frac{U}{U_r} - \frac{1+\dfrac{U^2}{U_r^2}}{2}\,\frac{\Omega}{\Omega_s}\right) = 0. \tag{2}$$

Avec les variables réduites :

$$X = \frac{U}{U_r},\qquad Y = \frac{\Omega}{\Omega_s},\qquad T = \frac{AU_r^2}{J\Omega_s}t,\qquad F = \frac{\Omega_s}{AU_r^2}f + \frac{1}{2},$$

il vient

$$\frac{dY}{dT} + \left(F + \frac{X^2}{2}\right)Y - X(T) = 0. \tag{3}$$

Il s'agit d'une équation linéaire du premier ordre présentant un coefficient variable

$$G = F + \frac{X^2(T)}{2},$$

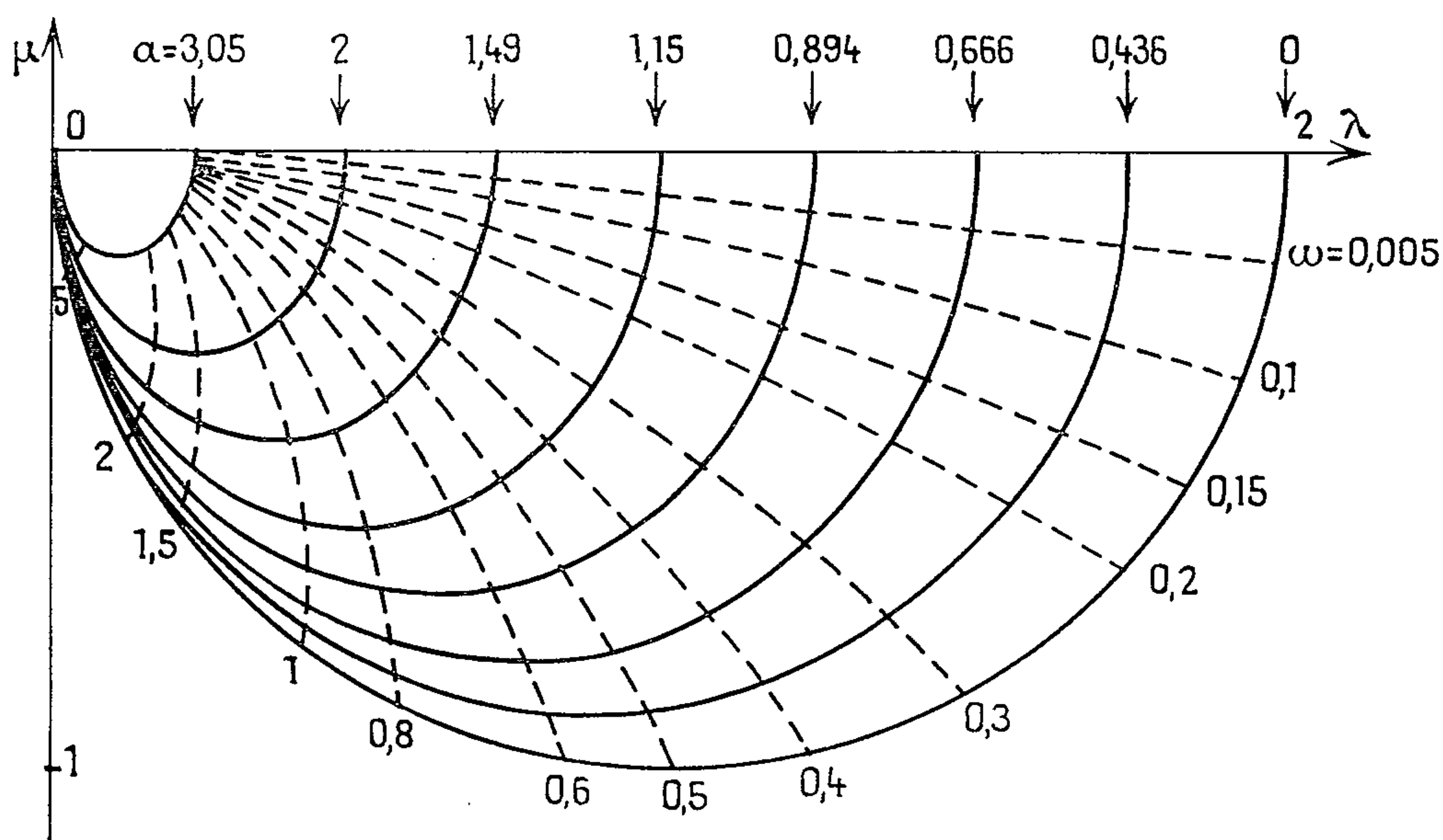
fonction quadratique du signal de commande X (T).

Lorsque le moteur est soumis à des signaux en échelons d'amplitude X_0 (ou à des signaux sinusoïdaux d'amplitude faible superposés à un niveau constant X_0), G garde une valeur constante (ou très peu variable)

$$G_0 = F + \frac{X_0^2}{2};$$

dans ces conditions, le fonctionnement est convenablement traduit par la transmittance

$$(4)\qquad W(X_0, p) = \frac{1}{\left(F + \frac{X_0^2}{2}\right) + p}.$$



Réponse harmonique. — Au contraire, lorsque le moteur reçoit des ordres sinusoïdaux d'amplitude quelconque $X = a \sin \omega T$, le coefficient de frottement total G est essentiellement variable. L'amplitude a ayant une valeur donnée, pour remplacer le système réel par un modèle théorique linéaire, il faut approcher Y (T) par un équivalent harmonique

$$(5)\qquad Y_1 = a\lambda \sin \omega T + a\mu \cos \omega T.$$

La substitution de Y_1 à Y dans (3) fournit un résidu périodique R (T) à valeur moyenne nulle dont on minimise la valeur efficace ([2]) en imposant les conditions

$$(6)\qquad \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} R(T) \frac{\partial R(T)}{\partial \lambda} dT = 0,$$

$$(7)\qquad \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} R(T) \frac{\partial R(T)}{\partial \mu} dT = 0.$$

On en déduit $\lambda(a, \omega)$ et $\mu(a, \omega)$ qui constituent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la transmittance généralisée

$$(8) \quad W(a, j\omega) = \frac{\left[\left(F + \frac{a^2}{8}\right)^2 + \frac{a^4}{64}\right]\left[F + \frac{3a^2}{8}\right] - \left(F + \frac{a^2}{4}\right)^2 (j\omega) - \left(F + \frac{a^2}{8}\right)(j\omega)^2 + (j\omega)^3}{\left[\left(F + \frac{a^2}{8}\right)^2 + \frac{a^4}{64}\right]\left[\left(F + \frac{3a^2}{8}\right)^2 + \frac{a^4}{64}\right] - 2\left(F + \frac{a^2}{4}\right)^2 (j\omega)^2 + (j\omega)^4},$$

$W(a, j\omega)$ est du quatrième ordre, à déphasage non minimal ; cette expression est utilisable pour établir, en fonction de F, une série d'abaques dans le plan de Nyquist. Un tel abaque est représenté sur la figure pour $F = 0{,}5$ (ce cas limite où $f = 0$ est le plus typique du comportement non linéaire du moteur).

Dans certains calculs il peut être intéressant de remplacer $W(a, j\omega)$ par une expression plus simple, W′, obtenue en imposant seulement à R (T) d'être exempt de termes à la pulsation ω,

$$(9) \qquad W'(a, j\omega) = \frac{\left(F + \frac{a^2}{8}\right) - j\omega}{\left(F + \frac{a^2}{8}\right)\left(F + \frac{3a^2}{8}\right) - (j\omega)^2},$$

W′ fournit une approximation satisfaisante de $W(a, j\omega)$ pour les amplitudes usuelles.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) R. J. W. Koopman, *Trans. A. I. E. E.*, 68, 1949, p. 319-328; J. Lagasse et P. Paillère, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2188.

(2) Ce critère général de meilleure approximation constitue la méthode de Galerkin.

(*Institut Électromécanique, 14, boulevard Louis-XIV, Lille.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude, par spectroscopie infrarouge, des composés des systèmes* P_2O_5-SiO_2-H_2O *et* P_2O_5-GeO_2-H_2O. Note (*) de MM. **Jean Lecomte**, Membre de l'Académie, **André Boullé**, Mme **Claudine Dorémieux-Morin** et M. **Bernard Lelong**.

Confirmation, par spectroscopie infrarouge, des résultats, obtenus par d'autres méthodes, relatifs aux composés : $P_2O_5.MO_2.H_2O$, $2P_2O_5.3MO_2$, $P_2O_5.MO_2$ variété monoclinique, $3P_2O_5.2MO_2.H_2O$, qui doivent être considérés comme de véritables phosphates, respectivement : ortho- $M(HPO_4)_2$, $M_3(PO_4)_4$, pyro- ou di-MP_2O_7 et tripolyphosphate MHP_3O_{10}. La nature exacte des composés $P_2O_5.MO_2.2H_2O$ et $P_2O_5.MO_2$ (variété pseudohexagonale) ne peut être précisée.

Dans des Notes précédentes [(1) à (4)], nous avons donné les résultats d'une étude relative à certains composés des systèmes P_2O_5-SiO_2-H_2O et P_2O_5-GeO_2-H_2O, en particulier les composés isomorphes cubiques $P_2O_5.SiO_2$ et $P_2O_5.GeO_2$, que nous considérons comme des diphosphates SiP_2O_7 et GeP_2O_7. L'étude, par spectroscopie infrarouge, a été étendue aux six couples de composés suivants :

$P_2O_5.MO_2$, variétés monoclinique et pseudohexagonale (pyro-);
$3P_2O_5.2MO_2.H_2O$, (tripoly-);
$2P_2O_5.3MO_2$, (ortho-);
$P_2O_5.MO_2.2H_2O$ (ortho-);
$P_2O_5.MO_2.H_2O$ (ortho-)

caractérisés par leur analyse chimique, leur diagramme X et leur chromatogramme (la nature de l'anion est indiquée ci-dessus après la formule). Le dépouillement des spectres infrarouges a été effectué en adoptant, pour chaque composé, un groupe de symétrie compatible avec la nature de l'anion révélée par l'analyse chromatographique. Ainsi, avec les variétés monoclinique et pseudohexagonale de $P_2O_5.MO_2$, pour lesquelles les chromatogrammes indiquent, comme pour la variété cubique, la présence de l'anion pyro- ou diphosphorique : $P_2O_7^{-4}$, nous tentons l'interprétation du spectre infrarouge à partir des types de symétrie D_{3d} ou C_{2v} caractéristiques du groupement P_2O_7.

$P_2O_5.M_{IV}O_2$, *variété monoclinique*. — Le spectre de la variété monoclinique du composé $P_2O_5.SiO_2$, déjà décrit (2), est semblable à celui de la variété cubique, mais on observe un léger abaissement des fréquences.

Le spectre de la variété monoclinique du composé $P_2O_5.GeO_2$ comporte plus de bandes que le précédent, ce qui indique une levée de dégénérescence, mais faible; il y aurait donc un abaissement de la symétrie, qui se rapprocherait du type C_{2v} lorsqu'on passe du silicium au germanium. Cette observation est compatible avec le fait que, si les diagrammes X des deux composés $P_2O_5.SiO_2$ et $P_2O_5.GeO_2$ monocliniques sont semblables, il n'a pas été possible d'obtenir de cristaux mixtes (différence avec la variété cubique).

Les attributions suivantes ont été faites :

1150 cm⁻¹ : bande caractéristique de ν_{as} (PO_3), et dans l'intervalle 1112-1217 cm⁻¹ : ensemble de bandes faibles dont certaines peuvent aussi être attribuées à ν_{as} (PO_3), les autres étant des bandes harmoniques ou de combinaison.

1075 et 1022 cm⁻¹ : bandes caractéristiques de ν_s (PO_3) respectivement des classes A_1 et B_1.

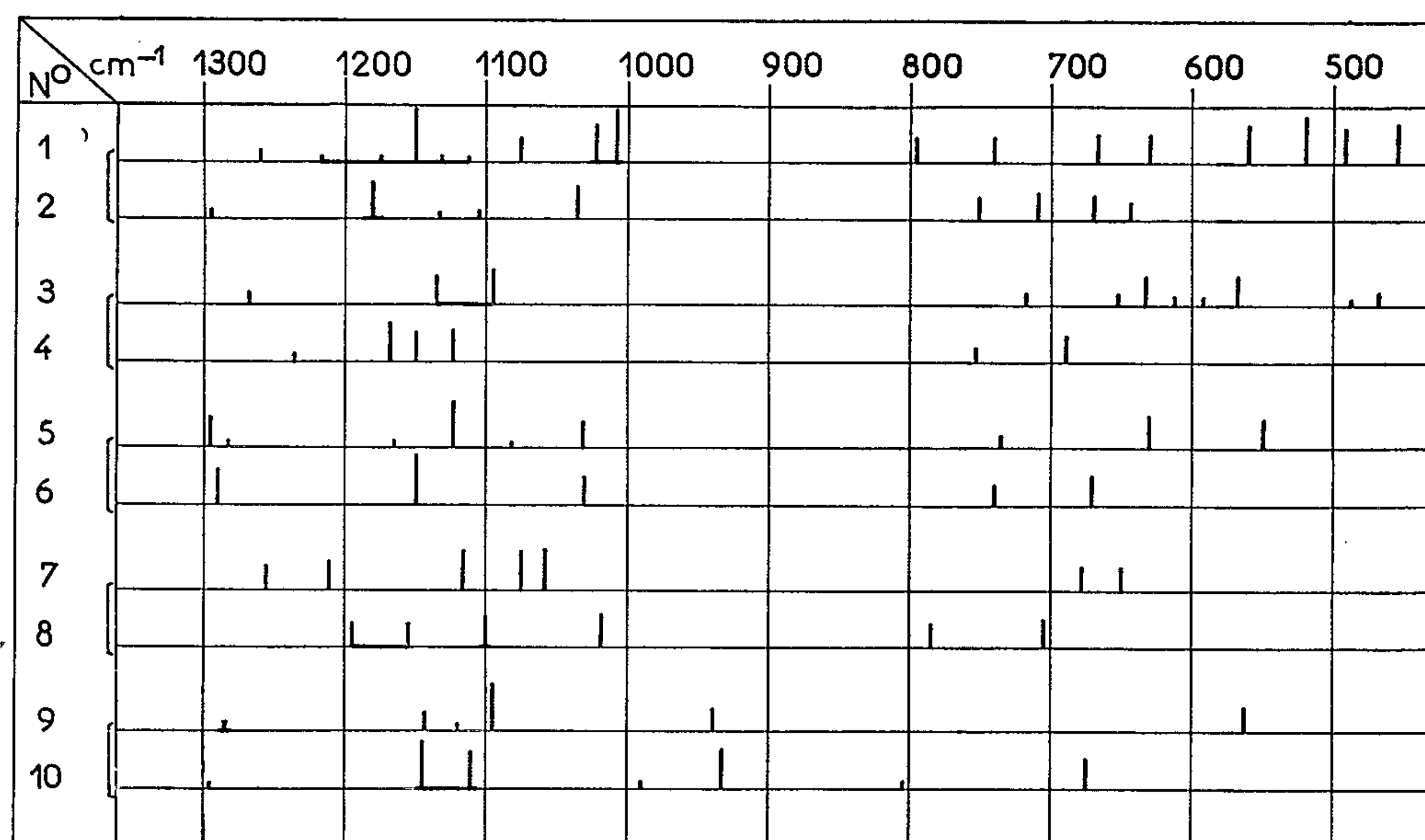
1008 cm⁻¹ : bande caractéristique de ν_{as} (P—O—P).

795 cm⁻¹ : bande harmonique, probablement 2 δ (P—O—P).

740 cm⁻¹ : bande correspondant vraisemblablement à ν_s (P—O—P).

560 cm⁻¹ : bande caractérisant la vibration Ge—O—, le germanium étant hexacoordonné à l'oxygène ainsi que nous l'avons admis dans le cas des composés cubiques [4].

668 et 630 cm⁻¹ : deux bandes, et dans l'intervalle 520-435 cm⁻¹ quatre bandes, toutes faibles et d'attribution difficile; il s'agit peut-être de bandes de déformation : δ (P—O—P) pour la plus basse fréquence observée à 435 cm⁻¹, δ (PO_3) pour les cinq autres fréquences. De toutes manières, ces fréquences ne sont pas celles de GeO_2 sous ses deux formes : quartz (Ge tétracoordonné) et rutile (Ge hexacoordonné).



Représentation des spectres infrarouges des composés suivants :

1, $P_2O_5.GeO_2$ monoclinique; 2, $P_2O_5.SiO_2$ monoclinique; 3, $P_2O_5.GeO_2$ pseudo-hexagonal; 4, $P_2O_5.SiO_2$ pseudohexagonal; 5, $3P_2O_5.2GeO_2.H_2O$; 6, $3P_2O_5.2SiO_2.H_2O$; 7, $2P_2O_5.3GeO_2$; 8, $2P_2O_5.3SiO_2$; 9, $P_2O_5.GeO_2.H_2O$; 10, $P_2O_5.SiO_2.H_2O$.

Bien que des différences existent entre les spectres infrarouges des deux composés $P_2O_5.MO_2$ précédents, le groupement P_2O_7 est suffisamment caractérisé pour que, en accord avec l'analyse cristalline et la chromatographie, les composés $P_2O_5.SiO_2$ et $P_2O_5.GeO_2$ monocliniques soient considérés également comme des diphosphates SiP_2O_7 et GeP_2O_7.

$P_2O_5.M_{IV}O_2$, *variété pseudohexagonale*. — Les spectres correspondant à cette variété de $P_2O_5.SiO_2$ et de $P_2O_5.GeO_2$ présentent, dans le domaine 700-1200 cm⁻¹, une grande similitude, aussi est-il commode d'exposer simultanément le dépouillement des deux spectres.

....

1096 et 1135 cm^{-1} : deux bandes dans le cas du germanium,

1122, 1150 et 1165 cm^{-1} : trois bandes, dans le cas du silicium, caractérisant ν_{as} (PO_3) et vraisemblablement aussi ν_s (PO_3).

718 et 753 cm^{-1} : respectivement pour $P_2O_5.GeO_2$ et pour $P_2O_5.SiO_2$, bande caractéristique de ν_s (P—O—P).

1267 et 1235 cm^{-1} : respectivement pour $P_2O_5.GeO_2$ et pour $P_2O_5.SiO_2$, probablement une vibration harmonique.

559 et 690 cm^{-1} : bandes correspondant respectivement aux vibrations Ge—O— et Si—O—, dont l'attribution a déjà été discutée dans le cas des variétés $P_2O_5.MO_2$ cubique et monoclinique.

300-700 cm^{-1} : domaine dans lequel seul le spectre de $P_2O_5.GeO_2$ présente des bandes dont l'attribution est difficile; on peut envisager :

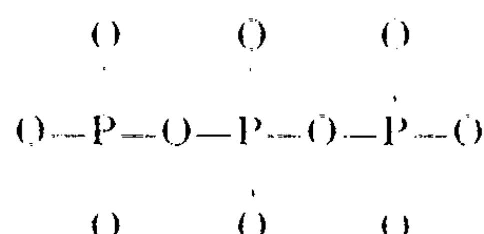
307 cm^{-1} : une bande caractérisant δ (P—O—P);

423-484 cm^{-1} : quatre bandes dans cet intervalle correspondant à δ (PO_3).

La différence essentielle avec les spectres des variétés cubique et monoclinique réside dans la disparition de la vibration ν_{as} (P—O—P), disparition qu'il n'est pas possible d'expliquer. L'étude des composés $P_2O_5.MO_2$ pseudohexagonaux doit être poursuivie pour tenter de préciser leur nature exacte.

$3P_2O_5.2M_{IV}O_2.H_2O$. — L'analyse chromatographique indique la présence de l'anion triphosphorique $P_3O_{10}^{5-}$ dans les deux composés.

Les spectres infrarouges sont très voisins; leur interprétation est aisée en adoptant le mode habituel ([5]) de décomposition de la chaîne :



en groupements : P—O—P, —P$\langle$O O O (atomes de phosphore terminaux),

O
—P— (atomes de phosphore médians).
O

On observe, en effet :

1290 cm^{-1} : bande caractéristique de ν_{as} (PO_2). Elle est doublée dans le cas du germanium par une bande faible à 1282 cm^{-1} qui correspond probablement à une vibration harmonique.

1150 et 1125 cm^{-1} : respectivement pour le composé du silicium et celui du germanium, bandes caractéristiques de ν_{as} (PO_3).

1165 et 1085 cm^{-1} : bandes faibles observées seulement dans le cas du germanium; elles traduisent une levée au moins partielle de dégénérescence.

1030-1040 cm^{-1} et 735-740 cm^{-1}; dans ces intervalles se situent, pour les deux composés, les bandes caractéristiques des vibrations de valence ν_{as} (P—O—P) et ν_s (P—O—P).

547 et 670 cm^{-1} : bandes caractéristiques des liaisons Ge—O et Si—O.

En conclusion, on peut dire que les deux composés $3P_2O_5.2SiO_2.H_2O$ et $3P_2O_5.2GeO_2.H_2O$ isomorphes (nous avons préparé une série continue

de cristaux mixtes) sont des triphosphates de formules $SiHP_3O_{10}$ et $GeHP_3O_{10}$.

$2P_2O_5.3M_{IV}O_2$. — L'interprétation des spectres est tentée en se rappelant que les chromatogrammes des deux composés $2P_2O_5.3SiO_2$ et $2P_2O_5.3GeO_2$ décèlent la présence de l'anion PO_4^{3-}; or pour un tétraèdre régulier à particule centrale le groupe de symétrie est T_d et seules sont actives dans le domaine infrarouge les vibrations ν_3 (vibrations de valence triplement dégénérée) et ν_4 (vibration de déformation triplement dégénérée) selon les notations de Herzberg ([6]).

On note à :

1058, 1073 et 1115 cm^{-1} pour $2P_2O_5.3GeO_2$;

1033 et 1100 cm^{-1} pour $2P_2O_5.3SiO_2$

des bandes caractéristiques de ν_3, la dégénérescence étant plus ou moins partiellement levée [([6]), ([7]), ([8])].

647 et 678 cm^{-1} pour $2P_2O_5.3GeO_2$;

705 et 772 cm^{-1} pour $2P_2O_5.3SiO_2$

des bandes caractéristiques de ν_4, en supposant encore une levée partielle de la dégénérescence.

Les valeurs des fréquences sont supérieures à celles calculées pour la vibration ν_4 de PO_4, soit 515 cm^{-1} ([6]). Mais déjà pour K_3PO_4, Mathieu et Jacques ([9]) indiquent une fréquence à 560 cm^{-1} pour ν_4 et il correspond aux vibrations des phosphates de silicium et de germanium des fréquences en général plus élevées que celles observées pour les phosphates alcalins.

1210 et 1255 cm^{-1} pour $2P_2O_5.3GeO_2$;

1155 et 1195 cm^{-1} pour $2P_2O_5.3SiO_2$

des bandes dont l'attribution est difficile, et qui peuvent résulter d'un abaissement de la symétrie T_d, d'autant que nous avons admis des levées de dégénérescence.

L'interprétation des spectres infrarouges et les arguments d'ordre chimique donnés antérieurement, et particulièrement probants, permettent de considérer les composés $2P_2O_5.3MO_2$ comme de véritables orthophosphates $M_3(PO_4)_4$.

$P_2O_5.M_{IV}O_2.H_2O$. — D'après le mode de préparation et l'analyse chromatographique de ces produits, on envisage qu'il s'agit d'orthophosphates acides : $M(HPO_4)_2$. L'interprétation des spectres infrarouges peut être tentée en admettant la symétrie C_{3v} pour le groupement PO_4H, ainsi que l'un de nous a procédé autrefois dans une étude d'ensemble consacrée aux phosphates acides ([10]). Il est également intéressant de comparer les spectres que nous avons obtenus avec celui de K_2HPO_4 décrit par Mathieu ([9]).

		Modes de vibration.						
Notation de Herzberg ([6])		ν_1.	ν_2.	ν_3.	ν_4.	ν_5.	ν_6.	δ_{OH}.
Ancienne notation		ν_4.	ν_1.	δ_3.	ν_{23}.	δ_{12}.	δ_{45}.	
Produit.	Technique.							
K_2HPO_4	Raman ([9])	950 tf	981 F	?	1 090 f	390 m	524 m	–
–	Infrarouge ([10])	956 F	(?) ou 956 F	853 m	1 051 F	–	–	–
$P_2O_5.GeO_2.H_2O$	»	1 094 F	(?) ou 1 121 tf	935 m	1 143 m	(*)	562 m (?)	1 286 tf
$P_2O_5.SiO_2.H_2O$	»	1 111 F	991 tf	933 m	1 144 TF	(*)	(*)	1 292 tf

(*) Domaines spectraux non enregistrés.

Dans ce tableau ne figurent que les vibrations relatives au groupement PO_4H; c'est pourquoi la fréquence 562 cm^{-1} observée pour le composé $P_2O_5.GeO_2.H_2O$ est attribuée à ν_6, mais elle peut aussi bien, d'après ce que nous avons vu précédemment, caractériser une vibration Ge—O—.

Les analogies que fait apparaître la lecture de ce tableau, jointes aux observations d'ordre chimique, permettent de considérer les composés $P_2O_5.SiO_2.H_2O$ et $P_2O_5.GeO_2.H_2O$ comme des orthophosphates monoacides de formule $Si(HPO_4)_2$ et $Ge(HPO_4)_2$.

$P_2O_5.M_{IV}O_2.2H_2O$. — Ces produits sont obtenus à basse température (action de H_3PO_4 dilué sur GeO_2 à 100°) et leurs chromatogrammes indiquent la présence de l'anion PO_4^{3-}.

Les spectres infrarouges ne peuvent être interprétés simplement et parmi les différentes éventualités envisagées, quant à la nature des composés $P_2O_5.MO_2.2H_2O$, aucune ne peut être confirmée valablement.

En conclusion, l'emploi conjugué de différentes méthodes a permis de préciser la nature des composés des systèmes P_2O_5-SiO_2-H_2O et P_2O_5-GeO_2-H_2O, sauf dans deux cas : $P_2O_5.MO_2$ (variété pseudohexagonale) et $P_2O_5.MO_2.2H_2O$. Dans les autres cas, si les groupements PO_4, P_2O_7, P_3O_{10} ont été entièrement caractérisés, révélant les analogies structurales entre les composés du silicium et du germanium, aucune indication ne peut être donnée sur la nature des liaisons entre ces groupements et les éléments silicium et germanium.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) B. Lelong et A. Boullé, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 530.
(2) J. Lecomte, A. Boullé, Cl. Dorémieux-Morin et B. Lelong, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 621.
(3) B. Lelong et A. Boullé, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3437.
(4) J. Lecomte, A. Boullé, Cl. Dorémieux-Morin et B. Lelong, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 131.
(5) W. Bues et H. W. Gehrke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 291-306 et 307-323.
(6) Herzberg, *Infrared and Raman spectra of Polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York, 1945.
(7) C. Duval et J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 23, 1947, p. 101-106.
(8) L. Winand et G. Duyckaerts, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 71, 1962, p. 142.
(9) J.-P. Mathieu et J. Jacques, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 346.
(10) C. Duval et J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 62, 1947, p. 276-279.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Département Infrarouge, Sorbonne, Paris* et *Laboratoire de Chimie, École des Mines, Paris.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Étude de transitions laser couplées dans un mélange hélium-néon.* Note (*) de MM. **Richard Grudzinski**, **Michel Paillette** et **Jacques Becrelle**, présentée par M. Maurice Ponte.

Description d'une expérience qui a pour but de démontrer l'existence d'une transition laser entre les niveaux $3p_4$ ($4p\,[3/2]_2$) et $2s_2$ ($4s'\,[1/2]_1^0$) du néon.

Les transitions $3s_2 - 3p_4$ à 3,3922 μ, $3s_2 - 2p_4$ à 0,632817 μ et $2s_2 - 2p_4$ à 1,1526 μ ont déjà été observées ([1]) (*fig.* 1).

Gires, Mayer et Paillette ([2]) ont noté une raie à 2,37 ± 0,02 μ. Un étalonnage plus précis à l'aide d'un spectrographe à réseau, nous a donné pour cette transition la valeur 2,3951 μ correspondant à 4175,1 cm⁻¹. Les tables de Moore ([3]) donnent les résultats suivants :

$$4d\,[7/2]_3^0 - 4p\,[5/2]^3 = 4\,180{,}8\ \text{cm}^{-1},$$
$$4d\,[3/2]_2^0 - 4p\,[5/2]_3 = 4\,170{,}4\ \text{cm}^{-1},$$
$$4p'\,[3/2]_2 - 4s'\,[1/2]_1^0 = 4\,174.01\ \text{cm}^{-1}.$$

La dernière valeur est très voisine de notre valeur expérimentale. Cette coïncidence numérique suggère que la transition à 2,395 μ connecte le niveau inférieur de la transition 3,392 μ au niveau supérieur de la transition 1,1526 μ. (Les transitions du type p—s ne donnent normalement pas d'émission laser.)

L'objet de la présente Note est de fournir une vérification expérimentale directe de cette connection.

Le laser utilisé fonctionne sur deux cavités, couplées par une lame de verre mince L (*fig.* 2). Le couplage entre les deux cavités étant faible (6 %), l'insertion, sans précaution particulière, d'un prisme P dans l'un des bras de la cavité auxiliaire, ne supprime pas l'oscillation : c'est là une caractéristique originale de notre montage. Les miroirs sont tous argentés et permettent le fonctionnement simultané sur les trois longueurs d'onde : 1,15, 2,39 et 3,39 μ. Le tube amplificateur de 7 mm de diamètre et 100 cm de long est rempli d'un mélange de 0,1 mm de mercure de néon et 0,7 mm de mercure d'hélium. Le prisme P assure une séparation spatiale des faisceaux à 1,15 et 2,39 μ et, de ce fait, un modulateur mécanique peut interrompre sélectivement le faisceau à 1,15 μ, modulant ainsi la population du niveau $2s_2$.

Une cellule PbS, munie de filtres, permet d'étudier les signaux 1,15 et 2,39 μ. Pour une modulation de 7 % du signal à 1,15 μ, on mesure une variation maximale de 2 % à 2,395 μ. Ces modulations sont de même signe. Ceci vérifie notre hypothèse; l'oscillation sur 1,15 μ ayant pour effet de dépeupler le niveau $2s_2$ et d'augmenter ainsi l'inversion de population entre $3p_4$ et $2s_2$, ce qui intensifie l'oscillation à 2,39 μ. La modu-

lation à 2,39 μ, à la fréquence du modulateur mécanique, apparaît de façon aléatoire au cours du temps.

L'amplification à 2,39 μ (appréciée par l'introduction de lames minces de silice apportant des pertes par réflexion) est supérieure à 50 % par

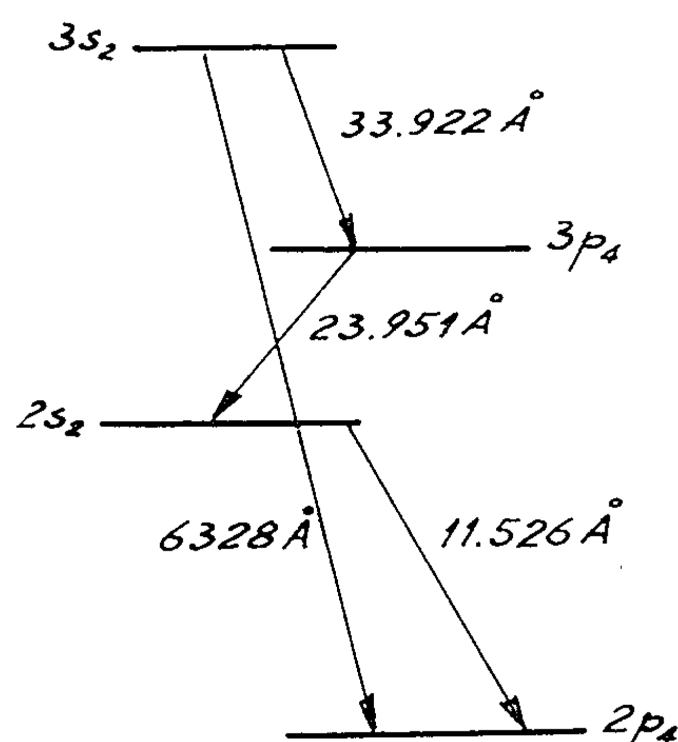


Fig. 1.

mètre. Nous avons mesuré de façon directe (¹) l'amplification à 2,39 μ d'un tube à électrodes internes excité en continu. Le gain est négatif et l'absorption atteint 40 % par mètre pour la valeur du courant correspondant à l'optimum d'émission en fonctionnement laser. Le gain à 2,39 μ n'est positif que si l'oscillation à 3,39 μ a lieu, car c'est elle qui permet l'inversion des populations entre $3p_4$ et $2s_2$. Ce fait explique que cette

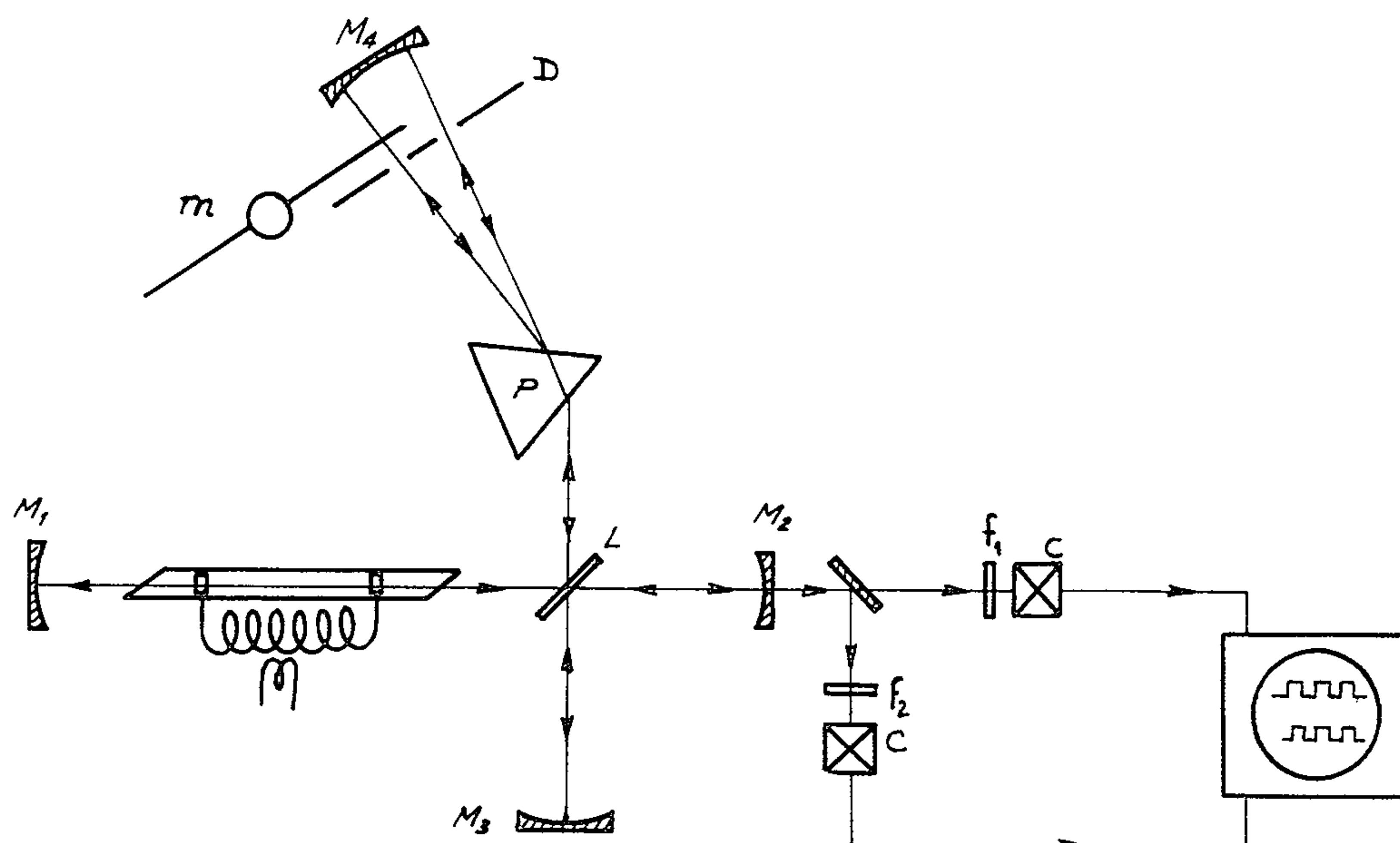


Fig. 2.

M_1, M_2, M_3, M_4, miroirs argentés; L, lame séparatrice; *m*, modulateur mécanique; D, diaphragmes; P, prisme dispersif; f_1, f_2, filtres à 1,15 et 2,39 μ; C, détecteurs.

nouvelle raie ait échappé quelques temps aux expérimentateurs. Le même tube, placé dans une cavité à miroirs multidiélectriques centrés à 1,15 μ et transparents à 2,39 μ, présente une absorption moins forte à 2,39 μ. L'oscillation à 1,15 μ, en dépeuplant le niveau $2s_2$, explique cette diminution.

Un examen simultané des modulations sur les longueurs d'onde de 1,15 et 2,39 μ, a montré une apparition aléatoire de la modulation à 2,39 μ. Ceci peut s'expliquer par un couplage entre les deux transitions laser. L'effet Doppler a pour conséquence qu'à un mode donné d'oscillation, ne peuvent participer que les atomes ayant un spectre de vitesse déterminé (5). L'effet de couplage révélé par notre expérience de modulation sera maximal lorsque le spectre déterminé par les modes à 2,39 μ coïncidera avec le spectre déterminé par les modes à 1,15 μ. Ces modes dépendent de la géométrie de la cavité, les vibrations et les effets thermiques modifient celle-ci de façon aléatoire dans le temps.

Nous nous proposons d'étudier de façon plus précise ces effets de couplage, dans une cavité laser, entre des transitions ayant un niveau commun.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) A. JAVAN, W. R. BENNETT et D. R. HERRIOT, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 106; A. D. WHITE et J. D. RIGDEN, *Proc. Inst. Radio Engrs.* (Corresp.), 50, 1962, p. 1697; W. E. BELL, A. L. BLOOM et R. G. REMPELL, *Appl. Opt.*, 21, 1963, p. 317.

(2) F. GIRES, G. MAYER et M. PAILLETTE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3438.

(3) C. E. MOORE, *Atomic Energy Levels*, N. B. S., 467, I, 1949.

(4) R. GRUDZINSKI et J. SPALTER, 3e *Congrès Intern. d'Élect. Quant.*, Paris, 1963.

(5) W. R. BENNETT, Suppl. *Applied Optics*, décembre 1962, p. 24-61.

Nota. — La transition à 2,39 μ vient d'être signalée par H. J. HERRITSEN et P. V. GOEDERTIER dans *Appl. Phys. Lett.*, 4, 1964, p. 20.

(*Laboratoires de la C. S. F., Corbeville par Orsay, Seine-et-Oise.*)

POLARIMÉTRIE HERTZIENNE. — *Étude de la rotation de résonance paramagnétique électronique du sulfate de manganèse monohydraté dans la bande des* 3 000 MHz. Note (*) de M. **Yves Servant**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Mesures, dans la bande des 3 000 MHz, des rotations et des ellipticités de l'anomalie de rotation Faraday du sulfate de manganèse monohydraté dans sa région d'absorption paramagnétique électronique.

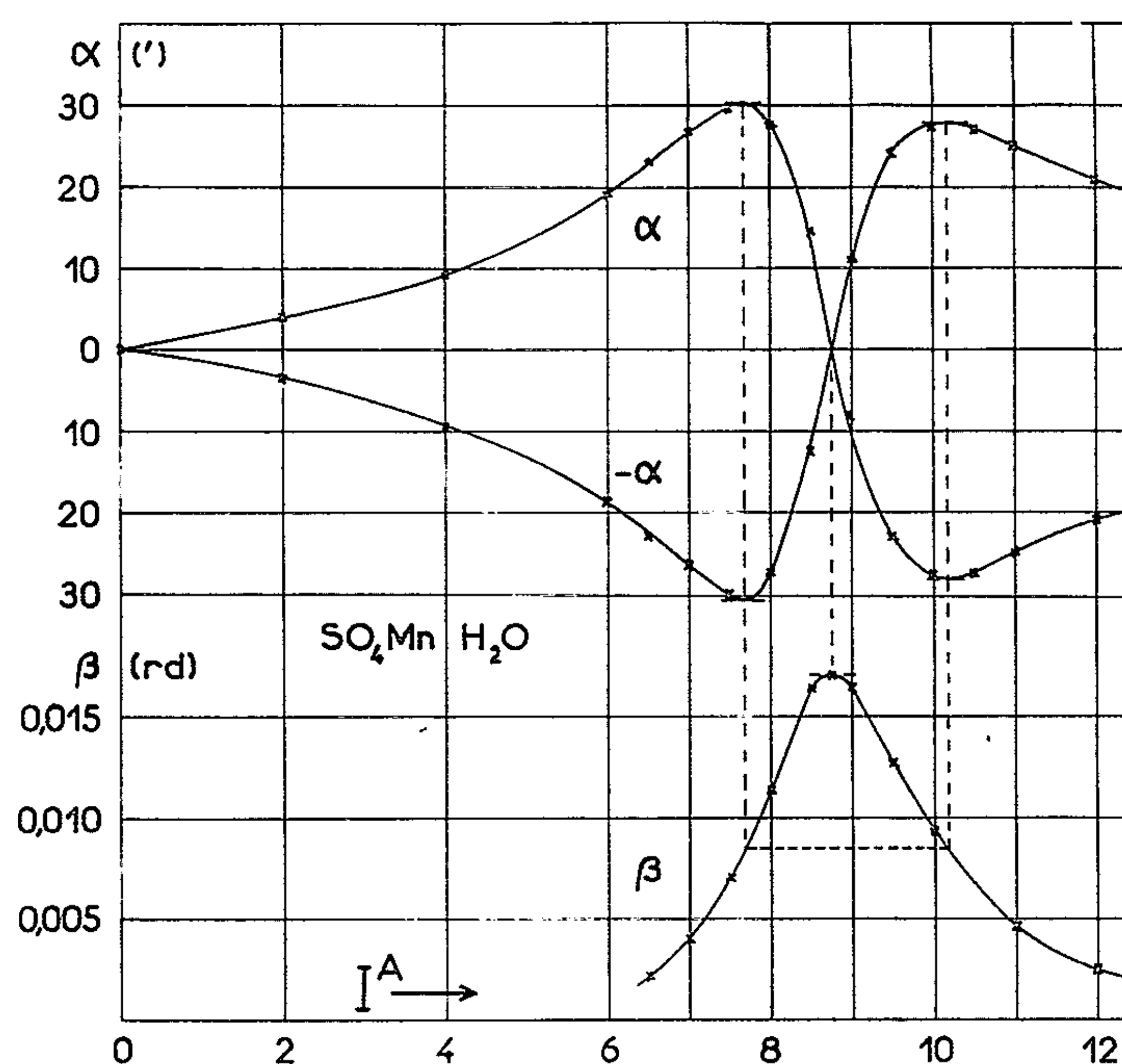
Les sels paramagnétiques présentent, aux hyperfréquences, une anomalie de rotation Faraday dans leur région d'absorption paramagnétique électronique. Cette anomalie a été prévue par A. Kastler [1] et mise en évidence d'abord par Ch. Ryter, R. Extermann, R. Lacroix, Mme Soutif, A. Gozzini, N. Neprimerov [2].

L'effet est relativement fort pour le sulfate de manganèse dont la *dispersion rotatoire* a été étudiée par tous ces physiciens, et plus récemment par G. Raoult, F. Fanguin, A. Chabrier [3].

J'ai repris cette étude, dans la bande des 3 000 MHz, avec un dispositif polarimétrique très simple, mais permettant non seulement la mesure des rotations Faraday, mais aussi celle des *ellipticités* qui accompagnent ces rotations. Le polarimètre utilisé, en éléments de guides d'onde circulaires de 7 cm de diamètre, comporte un klystron 426 A, modulé à 1000 Hz, un analyseur tournant à une seule sonde et un microvoltmètre amplificateur recevant le courant détecté. Des bobines d'Helmholtz créent, autour de la section de guide contenant la cuve polarimétrique, le champ magnétique nécessaire à la résonance. Comme microvoltmètre j'emploie, en réalité, un « indicateur de taux d'ondes stationnaires (TOS) » dans des conditions un peu spéciales : La difficulté de la mesure des ellipticités, par pointés successifs du grand et du petit axe, provient, en effet, de ce que dans le cas présent elles correspondent à des atténuations comprises entre 24 et 54 dB environ. Dans un tel intervalle l'hypothèse d'une « détection quadratique », sur laquelle est basée la graduation de l'appareil, n'est certainement pas valable. La discussion de ce problème, qui sera publiée ailleurs, montre cependant qu'on peut continuer à utiliser des lectures directes à condition d'opérer au départ un « tarage » différent du tarage conventionnel. L'étude préalable (au moyen d'atténuateurs calibrés) du courant de réponse détecteur-sonde indique en effet le « gain » (17,5 dB) qu'il faut réaliser au lieu de 20, lors des pointés des maximums, pour qu'on puisse ensuite, par la manœuvre du contacteur de sensibilités et en calculant toujours les accroissements de gains à partir de 20, faire une lecture directe du TOS θ, dont l'inverse $\beta = 1/\theta$ donne l'ellipticité en radians. (La correction est donc faite sur le pointé du grand

axe de niveau constant, car lors des pointés du petit axe, la réponse est toujours quadratique.)

La figure fournit les résultats obtenus : rotations α en minutes (d'arc) et $-\alpha$ (obtenues en inversant la direction du champ magnétique) et ellipticités β en radians, à la fréquence de 3 320 MHz, pour une cuve de lucoflex de diamètre intérieur 64,2 mm et de longueur utile 53,8 mm, remplie de sulfate de manganèse à 1 mol d'eau ($m = 277,6$ g) placée dans la partie uniforme du champ. La correspondance entre le courant magnétisant I et le champ B, établie soigneusement au moyen d'un fluxmètre Norma, lui-même contrôlé par un fluxmètre nucléaire Varian, étant $B^{Gs} = 135,7\ I^{A}$.



L'inversion de signe de α, coïncidant avec le maximum d'ellipticité, correspond à $g = 2,00$. Une étude directe au spectromètre E. P. R. Varian, de la résonance de SO_4MnH_2O, avec repérage par DPPH et « pitch in KCl » m'a montré que cette valeur était correcte ($g = 2,005$). L'analyse de la courbe de signal dérivé montre que l'absorption est rigoureusement lorentzienne.

Comme la distance entre maximum et minimum du signal dérivé, mesurée au Varian par référence au peroxylaminedisulfonate de potassium, est de 192 Gs, on en déduit que la largeur à mi-hauteur de l'absorption RPE est de $192 . \sqrt{3} = 333$ Gs. Or, l'écart trouvé entre le maximum et le minimum de la courbe de rotation de résonance paramagnétique (RRP) est de 339 Gs. Il y a donc accord entre ces phénomènes. On voit enfin que l'anomalie RRP du SO_4MnH_2O présente, entre rotations et ellip-

ticités, les relations quantitatives que la théorie du dichroïsme circulaire et de « l'effet Cotton » rotatoire laissent prévoir : Le maximum d'ellipticité est ici de 0,017 rad, soit 58',5. Or, « l'amplitude » de rotation de l'anomalie (entre maximum et minimum) est précisément 58',5. D'autre part, l'ellipticité vaut seulement la moitié de sa valeur maximale au niveau du maximum et du minimum de pouvoir rotatoire magnétique.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) A. KASTLER, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1640.

(2) CH. RYTER, R. LACROIX et R. EXTERMANN, *Helv. Physica Acta*, 23, 1950, p. 539; CH. RYTER et R. EXTERMANN, *Physica*, 17, 1951, p. 440; Mme J. SOUTIF-GUICHERD et M. LAMBINET, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1160; Mme J. SOUTIF-GUICHERD, *Thèse*, Grenoble, 1957 et *Ann. Télécommunications*, 13, 1958, p. 169-185 et 222-238; A. GOZZINI, *Nuovo Cimento*, 8, 1951, p. 928; N. NEPRIMEROV, *Isvestia Acad. Sc. U. R. S. S.*, 18, 1954, p. 368 et *J. Phys. Exp. Th.*, 26, 1954, p. 511.

(3) G. RAOULT, R. FANGUIN et A. CHABRIER, *Archives des Sciences de Genève*, 12, fasc. spécial, 1959, p. 215; R. FANGUIN, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1962.

(Centre d'Optique ultra-hertzienne de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Rendement photoélectrique des couches minces de magnésium.* Note (*) de M. **Roger Garron**, transmise par M. Louis Néel.

Dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'aluminium ([1]), l'argent ([2]) et l'or ([3]) mais sous un vide amélioré (de l'ordre de quelques 10^{-6} torrs) nous avons étudié le comportement photoélectrique des couches minces de magnésium, obtenues par évaporation thermique sur une plaque de quartz. Cette étude porte sur les variations du rendement en fonction de l'épaisseur des couches (de 10 à 150 mμ) ainsi qu'en fonction de la longueur d'onde (de 440 à 244 mμ); ces dernières variations nous ont permis de calculer le potentiel de sortie par la méthode de Fowler ([4]) pour chacune des épaisseurs étudiées.

Comme le montre la figure 1, la variation du rendement photoélectrique ρ passe par un maximum très net, dont la position dépend du type de rendement choisi : pour toutes les longueurs d'onde, le rendement rapporté au flux absorbé passe par un maximum pour une épaisseur de l'ordre de 18 mμ, tandis que la valeur maximale du rendement rapporté au flux incident correspond à une épaisseur d'environ 30 mμ. La valeur limite correspondant au rendement du métal massif est atteinte à partir d'une épaisseur de l'ordre d'une centaine de millimicrons.

Corrélativement, le potentiel de sortie présente un minimum pour une épaisseur voisine de 20 mμ. Le potentiel du métal massif est atteint pour des épaisseurs de l'ordre d'une centaine de millimicrons et sa valeur, 3,66 V est en bon accord avec les mesures de Mann et du Bridge ([5]),

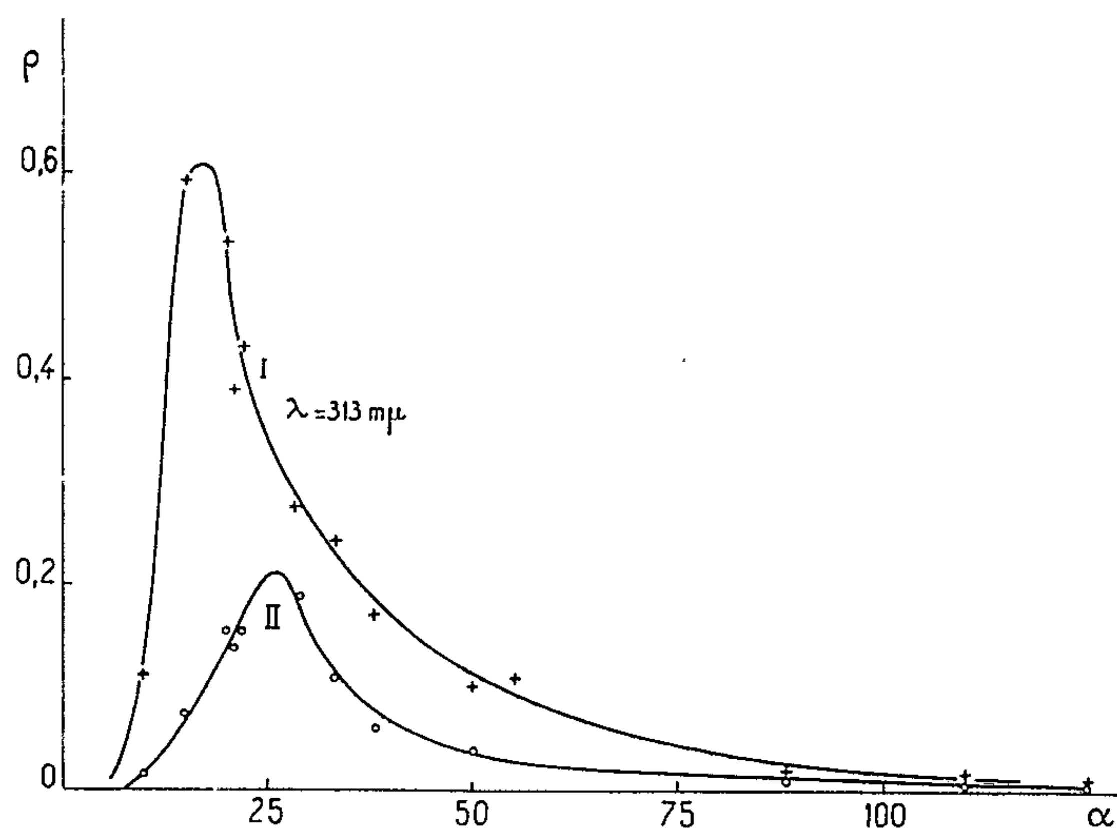


Fig. 1. — Variations du rendement photoélectrique ρ (unités arbitraires) rapporté au flux absorbé (courbe I) et au flux incident (courbe II) en fonction de l'épaisseur des couches *d* exprimée en millimicrons.

Cashman ([6]) et Anderson ([7]). Dans l'intervalle des épaisseurs étudiées, l'amplitude des variations du potentiel de sortie est de l'ordre de 0,5 V.

Nous avons, comme pour les métaux précédemment cités, étudié les variations du rendement intrinsèque ρ_i ([2]), défini comme le rapport

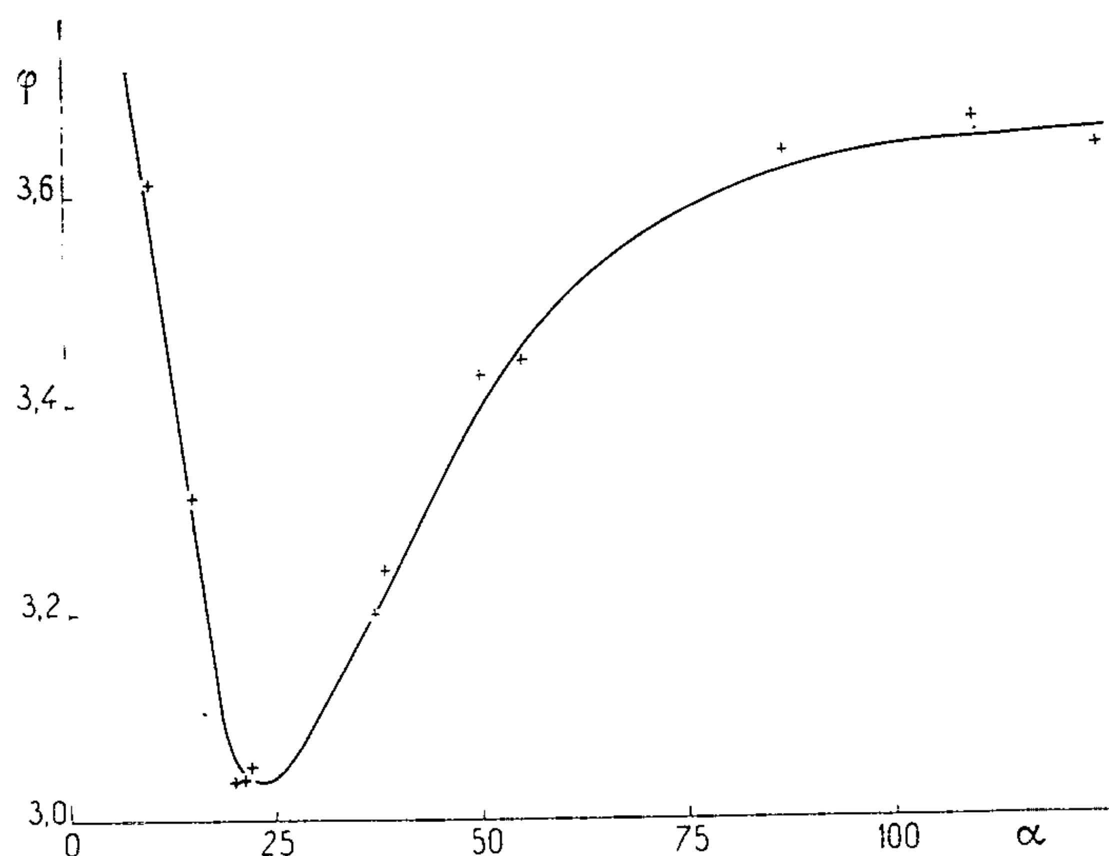


Fig. 2. — Variation du potentiel de sortie Φ (en volts) en fonction de l'épaisseur d des couches.

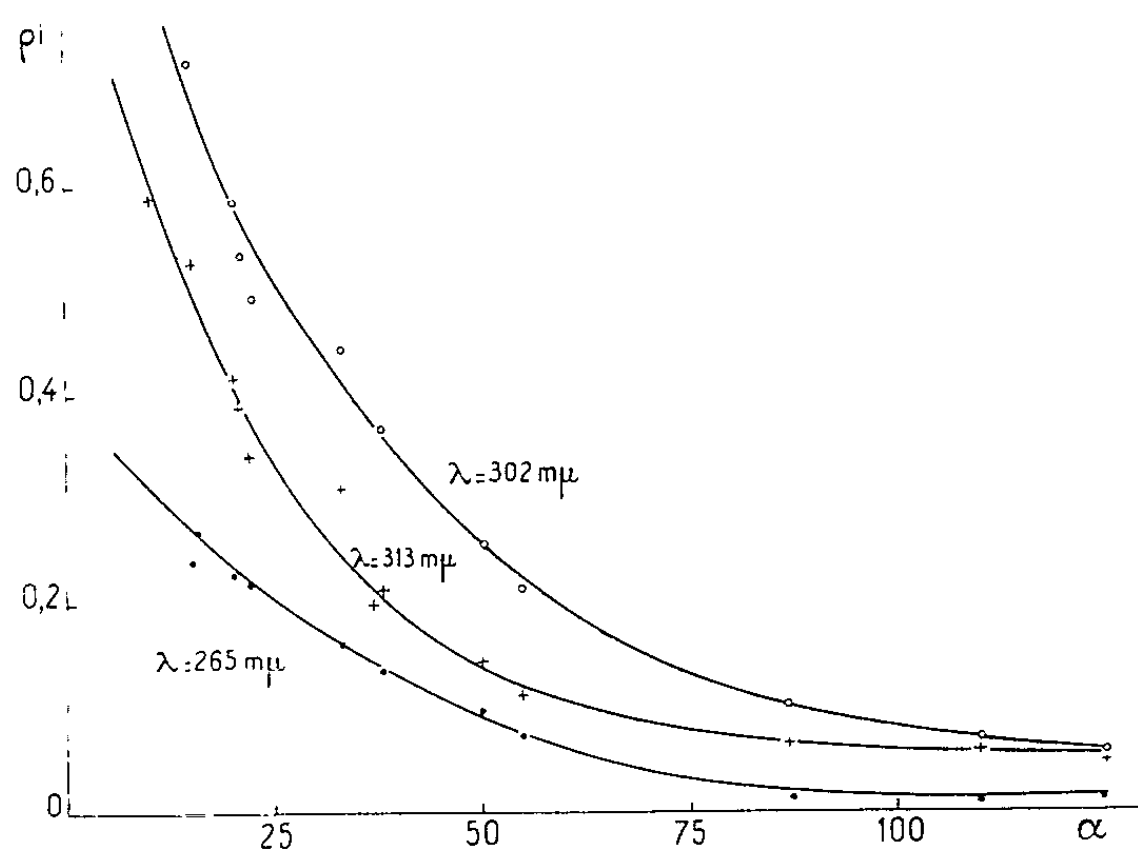


Fig. 3. — Variations du rendement intrinsèque ρ_i (unités arbitraires) rapporté au flux absorbé en fonction de l'épaisseur des couches.

$\rho/f(\delta)$ du rendement photoélectrique à la fonction de Fowler. Les courbes ρ_i en fonction de d sont représentées sur les figures 3 et 4 respectivement pour les rendements rapportés aux flux absorbé et incident. Les premiers sont comme dans le cas de l'or, régulièrement décroissants et tendent vers une limite inférieure pour des épaisseurs de l'ordre d'une centaine

de millimicrons. Remarquons que ces courbes décroissent d'une manière moins rapide que celles relatives à l'or, ce qui semble impliquer pour le magnésium une profondeur de sortie beaucoup plus grande, de l'ordre de 80 mμ.

Les rendements intrinsèques rapportés au flux incident présentent un maximum dont la position dépend sensiblement de la longueur d'onde (*fig.* 4), contrairement aux mêmes quantités pour les autres métaux

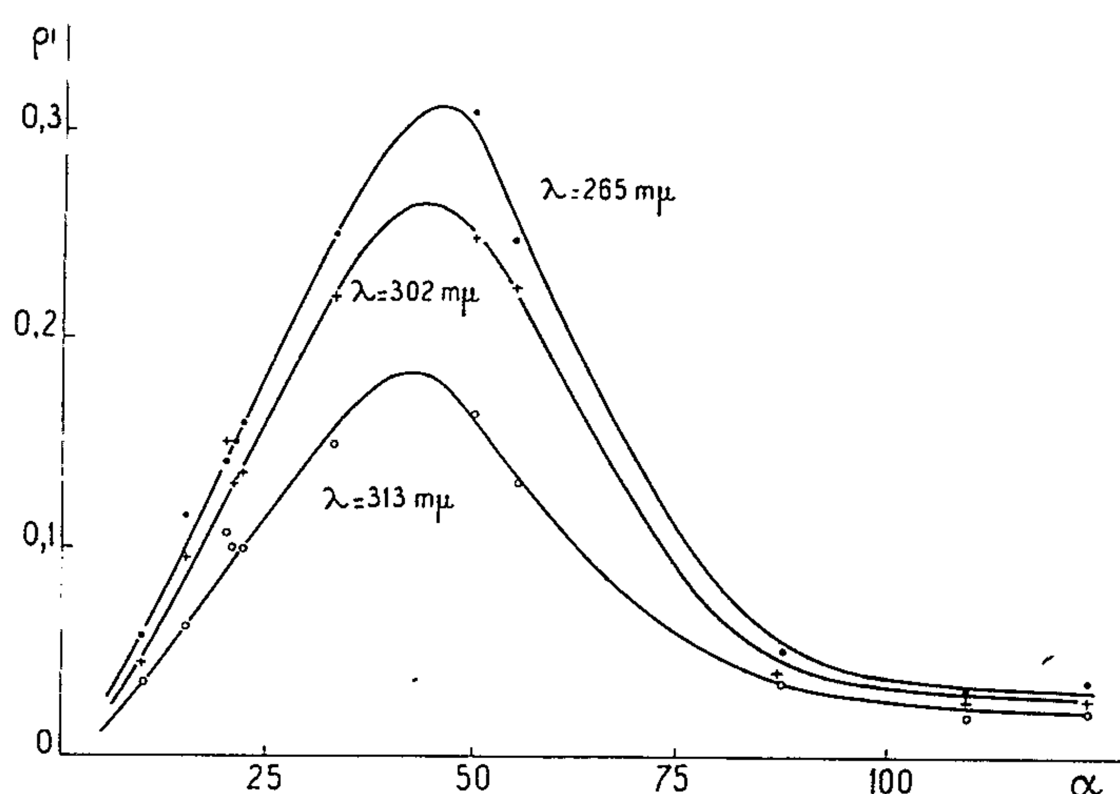


Fig. 4. — Variations du rendement intrinsèque ρ_i (unités arbitraires) rapporté au flux incident en fonction de l'épaisseur des couches.

étudiés. Ce fait semble indiquer que la probabilité de photoexcitation, supposée constante dans la théorie de Fowler, dépend non seulement de la longueur d'onde mais aussi de l'épaisseur des couches : la dépendance avec cette dernière variable pourrait être imputée aux variations correspondantes de la liaison des électrons de conduction au réseau métallique.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) R. Garron, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 243.
(2) R. Garron, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4278.
(3) R. Garron, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1107.
(4) Fowler, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.
(5) Mann et du Bridge, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 120.
(6) Cashman, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 971.
(7) Anderson, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 753.

(*Laboratoire de Physique expérimentale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur une possibilité d'expérience utilisant l'effet Mössbauer dans les supraconducteurs de deuxième espèce.* Note (*) de M. **Gobalakichéna Sarma**, présentée par M. Francis Perrin.

Une expérience utilisant l'effet Mössbauer est proposée pour mettre en évidence et mesurer l'amplitude d'oscillation du champ magnétique à l'intérieur d'un supraconducteur de deuxième espèce dans la phase « mixte » caractérisée par la présence de « lignes de vortex ». Il est montré que l'effet d'élargissement de la raie Mössbauer, dû à l'inhomogénéité du champ auquel sont soumis les spins nucléaires, est du bon ordre de grandeur dans le cas du rayon γ sans recul de 6,25 keV de ^{181}Ta.

A. A. Abrikosov (1) a fait l'étude des supraconducteurs de deuxième espèce, c'est-à-dire ceux pour lesquels le paramètre K est plus grand que $1/\sqrt{2}$. Les propriétés particulières de ce groupe de supraconducteurs résultent essentiellement du fait que pour $K > 1/\sqrt{2}$ l'énergie de surface au contact d'un supraconducteur et d'un métal normal est négative. V. L. Ginzburg et L. D. Landau (2) avaient déjà constaté ce fait grâce à un calcul numérique, et nous le démontrerons ailleurs.

La conclusion de l'étude d'Abrikosov est que, dans ce groupe de supraconducteurs, il existe, entre deux valeurs H_{c_1} et H_{c_2} du champ magnétique uniforme appliqué à l'extérieur, une phase « mixte » thermodynamiquement stable caractérisée par un potentiel de paires $\Delta(\vec{r})$ spatialement variable. En fait, $\Delta(\vec{r})$ oscille autour de la valeur zéro et présente une structure doublement périodique dans un plan perpendiculaire au champ appliqué. Quant au champ $H(\vec{r})$ régnant à l'intérieur du supraconducteur, il présente la même structure doublement périodique que $\Delta(\vec{r})$ et oscille autour d'une valeur moyenne liée à la valeur du champ appliqué.

Les deux caractéristiques intéressantes de la structure du champ magnétique à l'intérieur du supraconducteur sont donc, d'une part sa double périodicité, d'autre part son amplitude d'oscillation, qui est liée à celle du potentiel de paires $\Delta(\vec{r})$.

La double périodicité a conduit P. G. de Gennes et J. Matricon (3) à proposer une expérience de diffraction de neutrons qui a été entreprise à Saclay par D. Cribier et B. Jacrot et a déjà donné des résultats (4).

L'inhomogénéité du champ nous a conduit, d'autre part, à proposer l'idée que l'amplitude d'oscillation du champ devrait être mesurable par effet Mössbauer. En effet, le champ variant lentement d'un spin nucléaire à l'autre, il devrait en résulter un élargissement de la raie centrale (5) d'absorption Mössbauer proportionnel à l'amplitude d'oscillation du champ, dans la mesure où la différence des valeurs du champ entre deux sites voisins ne serait pas plus grande que la largeur naturelle de la raie. Nous montrerons plus loin que cette dernière condition est toujours satisfaite.

En fait, les calculs d'ordre de grandeur montrent que, dans la plupart des cas, l'élargissement total attendu ne dépasserait pas quelques pour-cent de la largeur naturelle de la raie. Un exemple typique en est fourni par ^{119}Sn (l'étain est un constituant de nombreux supraconducteurs de deuxième espèce tels que Nb_3Sn, etc.). La largeur de raie observée pour ^{119}Sn est de l'ordre de $2\Gamma = 0{,}6$ mm/s, mesurée en vitesse de déplacement relatif de la source par rapport à l'absorbant. D'autre part, le rapport gyromagnétique de l'état fondamental de ^{119}Sn est $\gamma_g = 1587$ c/s. L'énergie Zeeman ΔE correspondant à une variation de champ ΔH de 1 gauss est $\Delta E = \gamma_g h \, \Delta H = 0{,}8.10^{-4}$ mm/s. Le champ inférieur H_{c_1} d'apparition de la phase mixte est pour l'étain de 300 gauss au maximum, ce qui fournit un élargissement maximal de la raie de $2{,}4.10^{-2}$ mm/s car l'amplitude d'oscillation du champ $H(\vec{r})$ est au maximum de l'ordre de H_{c_1}. On voit donc que dans les meilleures conditions l'élargissement à attendre pour l'étain serait de l'ordre de 4 % de la largeur de la raie [6]. On notera aussi que, le pas du réseau à deux dimensions des « lignes de vortex » étant dans un cas typique de l'ordre de 300 Å, la différence des valeurs du champ entre deux noyaux voisins reste bien extrêmement inférieure à la largeur de raie.

Un cas exceptionnel d'élargissement relatif très notable est fourni par le rayon γ « Mössbauer » de 6,25 keV de ^{181}Ta. La largeur naturelle 2Γ attendue est ici de l'ordre de $0{,}7.10^{-2}$ mm/s. Le rapport gyromagnétique de l'état fondamental est de l'ordre de $\gamma_g = 460$ c/s, ce qui permet de calculer comme plus haut une énergie de $0{,}9.10^{-4}$ mm/s correspondant à 1 gauss. Le champ critique H_{c_1} est pour ^{181}Ta de l'ordre de 830 gauss au maximum, ce qui fournirait un élargissement maximal de l'ordre de 7.10^{-2} mm/s, soit 10 fois la largeur de raie naturelle. Notons qu'il est toujours facile de réduire l'amplitude d'oscillation du champ, donc l'élargissement : il suffit de se placer au voisinage du champ supérieur H_{c_2} de disparition de la phase mixte pour rendre l'inhomogénéité de champ aussi faible qu'on le désire. L'avantage de ^{181}Ta serait justement de pouvoir mesurer la variation de cette inhomogénéité au voisinage de H_{c_2} en fonction du champ et de la température, car elle est liée à celle du potentiel de paires, et dans ce domaine de champ, elle est assez bien prévisible par la théorie en utilisant, comme l'a fait Abrikosov, les équations de Landau et Ginzburg [2]. Notons qu'au voisinage du champ critique supérieur ces dernières équations souffrent dans beaucoup de cas du fait qu'elles ne tiennent pas compte de l'effet paramagnétique, c'est-à-dire l'effet du champ magnétique $H(\vec{r})$ sur le moment magnétique de spin des électrons. Ce dernier effet est un effet souvent déterminant au voisinage du point de disparition de la phase mixte, et nous publierons ailleurs un travail qui est en cours en vue de compléter les équations de Landau-Ginzburg par l'inclusion de cet effet.

^{181}Ta présente malheureusement un certain nombre de difficultés expérimentales qui nous sont apparues plus clairement au cours des nombreuses discussions que nous avons eues avec MM. P. Imbert et C. Tzara. La première est la gamme de vitesses relatives source-absorbant très faibles qu'il faut atteindre tout en évitant la présence dans le laboratoire de vitesses aléatoires du même ordre de grandeur. Une deuxième difficulté signalée par S. G. Cohen, A. Marinov et J. I. Budnick (7) dans leur travail d'observation de la raie de 6,25 keV de ^{181}Ta semble liée à son moment quadrupolaire important et à l'existence dans le tantale de gradients de champ électrique aléatoires, ce qui a pour effet d'aplatir la raie. Il faudrait donc disposer d'échantillons de tantale présentant une perfection cristallographique suffisante. Une dernière difficulté semble résider dans l'observation d'un rayon γ de 6 keV, qui est un rayon très « mou ».

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) A. A. Abrikosov, *J. Exptl. Theoret. Phys.* (U. S. S. R.), 32, 1957, p. 1442 et *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 5, 1957, p. 1174.

(2) V. L. Ginsburg et L. D. Landau, *J. Exptl. Theoret. Phys.* (U. S. S. R.), 20, 1950, p. 1064.

(3) P. G. de Gennes et J. Matricon, *International Conference on the Science of Superconductivity*, Colgate University, U. S. A., 1963.

(4) Communication privée.

(5) Nous pensons ici à une expérience où source et absorbant seraient deux supraconducteurs identiques placés dans le même champ et à la même température. Les raies d'émission sont alors « en face » des raies d'absorption et nous appelons raie centrale celle qui résulte du balayage autour de la vitesse nulle.

(6) Le calcul qui donne vraiment l'élargissement correspondant à un champ ΔH dans l'expérience décrite plus haut est un peu plus compliqué et fait intervenir les rapports gyromagnétiques et les spins de l'état fondamental et de l'état excité. Nous nous contentons ici, pour des calculs d'ordre de grandeur, de définir la correspondance simple $\Delta E = \gamma_g \hbar \Delta H$.

(7) S. G. Cohen, A. Marinov et J. I. Budnick, *Abstract of the 3rd Conference on the Mössbauer effect*, Cornell University, U. S. A.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Champ de claquage dans les jonctions p-n d'arséniure d'indium.* Note (*) de M. **René Granger**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Résultat de mesures de caractéristiques courant-tension et de capacité effectuées sur des jonctions *p-n* d'arséniure d'indium. On en déduit un champ de claquage de 5.10^{6} V/m.

Nous avons étudié les propriétés des diodes d'arséniure d'indium aux polarisations inverses à 77°K, pour en déduire une valeur du champ d'ionisation intrinsèque de ce matériau.

Les jonctions ont été préparées [1] à partir de plaquettes de type *n* de concentration 5.10^{17} cm^{-3}, par diffusion à 680°C de cadmium à la pression de 0,2 atm. Nous avons fait varier la profondeur de diffusion en contrôlant le temps de diffusion, entre 10 et 300 μ [2].

Dans le domaine des faibles tensions inverses, la capacité C d'une jonction graduelle est donnée par [3]

$$C = \frac{C_0}{(\psi + V)^{\frac{1}{3}}} \qquad (1)$$

(ψ, potentiel de contact; V, tension appliquée).

Le champ électrique maximal dans la jonction a pour valeur (dans le système M. K. S. A.) :

$$E_{max} = \frac{3}{2}\,\frac{C}{S\varepsilon\varepsilon_0}(\psi + V), \qquad (2)$$

S est l'aire de la jonction, $\varepsilon_0 = 8{,}85$ pF.m^{-1} et $\varepsilon = 12{,}5$ pour InAs [4].

Pour mesurer la capacité de la jonction, nous avons utilisé un pont de mesure nécessitant une résistance dynamique, en parallèle sur la capacité, supérieure à 10 Ω; ceci impose que le courant inverse de la diode soit suffisamment faible.

La conductance de surface a été nettement abaissée par décapage au CP 4. L'état de la surface très sensible aux agents extérieurs est altéré par la vapeur d'eau de l'atmosphère, mais il est facilement régénéré par un léger décapage.

Les diodes peuvent être divisées en deux groupes, la transition entre ces deux groupes se faisant de façon continue :

a. Les diodes dont la profondeur de jonction est inférieure à 50 μ présentent un effet tunnel marqué (exemple : LG 8, *fig.* 2) masquant le phénomène de claquage et empêchant toute mesure de capacité (résistance dynamique : < 10 Ω).

b. Les diodes dont la profondeur de jonction est supérieure à 50 μ ont un effet tunnel faible et permettent d'observer le phénomène de claquage (exemple : LG 7, *fig.* 1).

Le début du claquage a été défini ([5]) par l'intersection des quasi-segments de droite représentant la caractéristique courant-tension : d'une part aux faibles tensions inverses, et d'autre part en avalanche, les mesures étant alors effectuées en courant pulsé (point A, *fig.* 1).

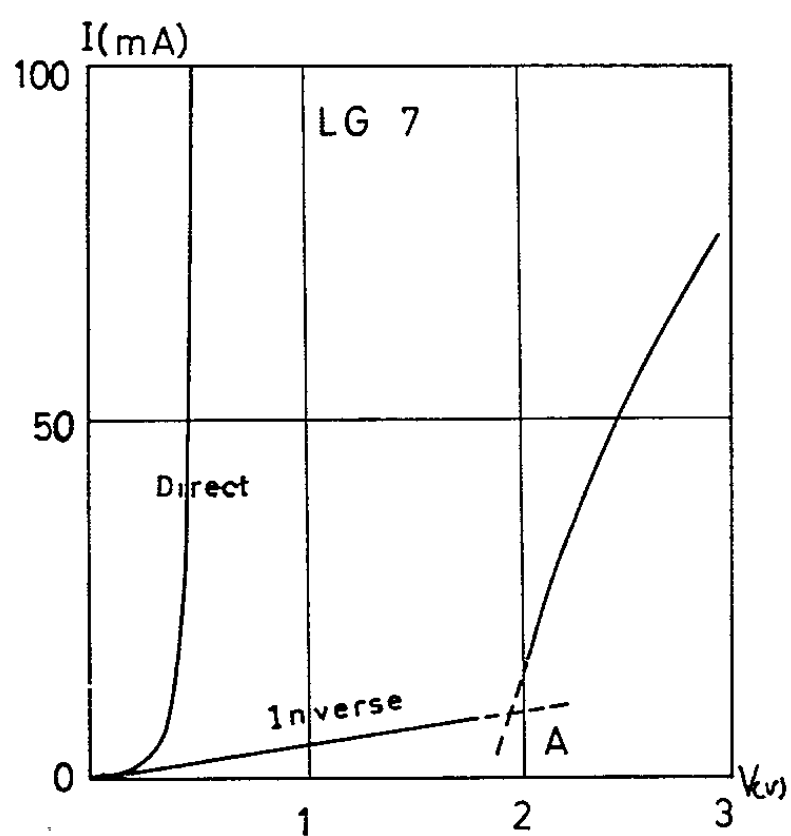


Fig. 1.

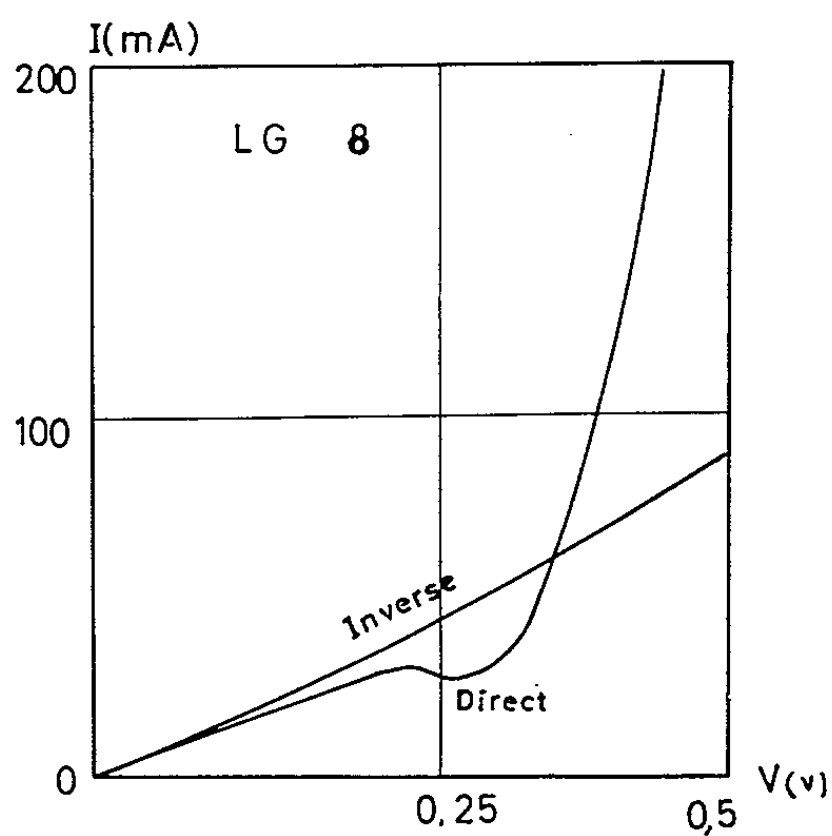


Fig. 2.

La capacité de chaque jonction a été mesurée aux fréquences de 500 kHz et 1 MHz, en fonction de la polarisation inverse; certains résultats sont rapportés sur la figure 3. La capacité suit bien la loi caractéristique des jonctions graduelles définie par la relation (1) et représentée par la courbe en trait plein de la figure 3.

La valeur de la capacité au début du claquage est déterminée par extrapolation de la courbe C ($\psi + V$) jusqu'à la tension de claquage (désignée

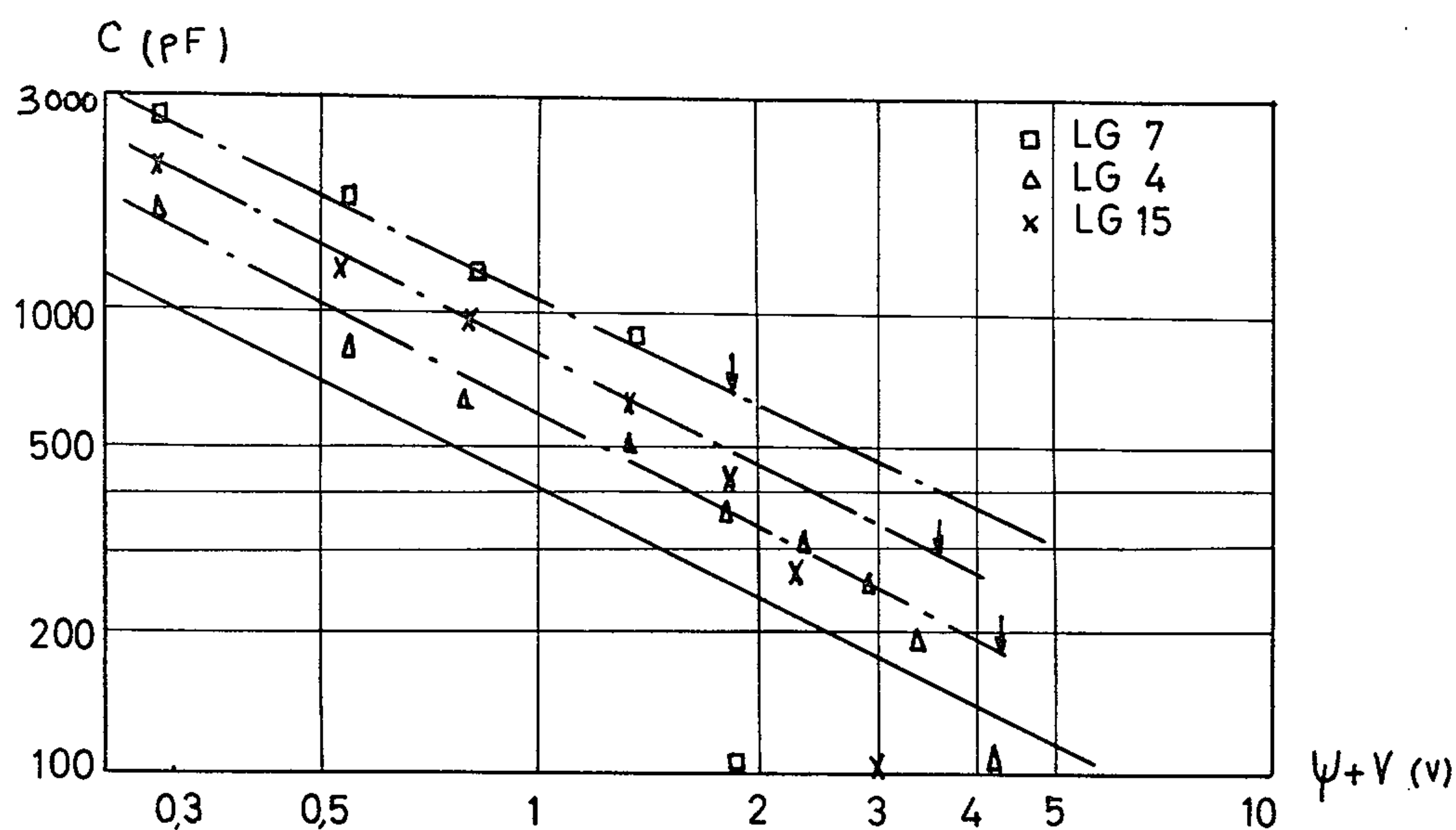


Fig. 3.

par une flèche sur la figure 3). La formule (2) donne alors la valeur de E_{max} pour cette tension.

TABLEAU I.

	S (mm²).	Tension de claquage (V).	C claquage (pF).	E_{max} (V/m).
LG 4	4,6	4,3	170	3.10^6
LG 7	2,3	2	600	7.10^6
LG 15	2,5	3,5	450	$4,5.10^6$

La valeur moyenne de E_{max} pour une dizaine de diodes est 5.10^6 V/m, les valeurs extrêmes étant celles de LG 4 et LG 7.

On peut comparer la valeur du champ d'ionisation obtenu pour InAs avec celles déjà déterminées pour d'autres matériaux, par des méthodes analogues (tableau II).

TABLEAU II.

	Matériau.				
	GaAs.	Si.	Ge.	InAs.	InSb.
ΔE (eV)	1,4	1,1	0,8	0,40	0,25
E_C (V/m)	4 à 5.10^7	4.10^7	$2,6.10^7$	5.10^6	10^5
Référence	(6)	–	(7)	–	(8)

La valeur que nous donnons pour InAs semble raisonnable, compte tenu de sa largeur de bande interdite ΔE.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) Préparations effectuées dans ce laboratoire par P. Leroux-Hugon.

(2) Notons que ces diodes ont présenté une émission de lumière de recombinaison (expérience effectuée à la Société Anonyme de Télécommunications par MM. Besson et Truffert).

(3) W. SHOCKLEY, *Bell Syst. Techn. J.*, 28, 1949, p. 435.

(4) P. AIGRAIN et M. BALKANSKI, *Constantes sélectionnées relatives aux semi-conducteurs*, Pergamon Press, 1961.

(5) G. MC KAY et K. B. MC AFEE, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1079.

(6) D. N. NASLEDOV et B. V. TSARENKOV, *Sov. Phys. Sol. State*, 5, 1963, p. 862.

(7) S. L. MILIER, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1234.

(8) M. C. STEELE et M. GLICKSMAN, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 474.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Induction et champs transversaux d'une onde lumineuse privilégiée.* Note (*) de M. **Jean Billard**, présentée par M. Jean Laval.

Des équations de Maxwell et de l'hypothèse suivant laquelle la perméabilité magnétique est isotrope, se déduit une relation de proportionnalité entre l'induction électrique et la composante transversale du champ électrique d'une onde lumineuse monochromatique privilégiée, qui se propage dans un milieu homogène, actif ou non. En conséquence, hors du milieu, les états de polarisation des seules vibrations *privilégiées* sont repérables.

Relation entre induction et champ transversal électriques. — Les parties réelles Re $\vec{E}$ et Re $\vec{H}$ représentent les champs électrique et magnétique des ondes électromagnétiques qui se propagent dans un milieu isolant. Les quantités $\vec{E}$, $\vec{H}$, $\vec{D}$ et $\vec{B}$ sont liées entre elles, en tout point, par les équations de Maxwell qui s'écrivent, dans le système de Giorgi rationalisé, sous la forme

$$\partial_t \vec{D} = \operatorname{rot} \vec{H}, \tag{1}$$

$$\partial_t \vec{B} = -\operatorname{rot} \vec{E}. \tag{2}$$

En un point défini, à partir d'une orgine arbitraire, par le vecteur $\vec{X}$, dans un milieu homogène éclairé en lumière monochromatique, les champs et inductions des vibrations privilégiées [vibrations dont la forme reste invariable au cours de leur propagation (¹)] peuvent s'écrire

$$\left\{\begin{array}{l} \vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[i\omega\left(t - \dfrac{\vec{k}.\vec{X}}{v}\right)\right], \\ \vec{D} = \vec{D}_0 \exp\left[i\omega\left(t - \dfrac{\vec{k}.\vec{X}}{v}\right)\right], \\ \vec{H} = \vec{H}_0 \exp\left[i\omega\left(t - \dfrac{\vec{k}.\vec{X}}{v}\right)\right], \\ \vec{B} = \vec{B}_0 \exp\left[i\omega\left(t - \dfrac{\vec{k}.\vec{X}}{v}\right)\right], \end{array}\right. \tag{3}$$

où t est le temps, ω la pulsation de l'onde, $\vec{k}$ le vecteur unitaire normal à l'onde, v la vitesse de phase de la vibration privilégiée considérée, $\vec{E}_0$, $\vec{D}_0$, $\vec{H}_0$ et $\vec{B}_0$ sont des vecteurs complexes indépendants du temps et du point considéré.

Soit $(O\, x_1\, x_2\, x_3)$ un repère trirectangle. Pour les ondes étudiées les opérateurs de dérivation partielle s'écrivent

$$\partial_t . = i\omega. \qquad \partial_{x_i} . = -\frac{i\omega k_i}{v},$$

où les grandeurs k_i sont les composantes du vecteur $\vec{k}$.

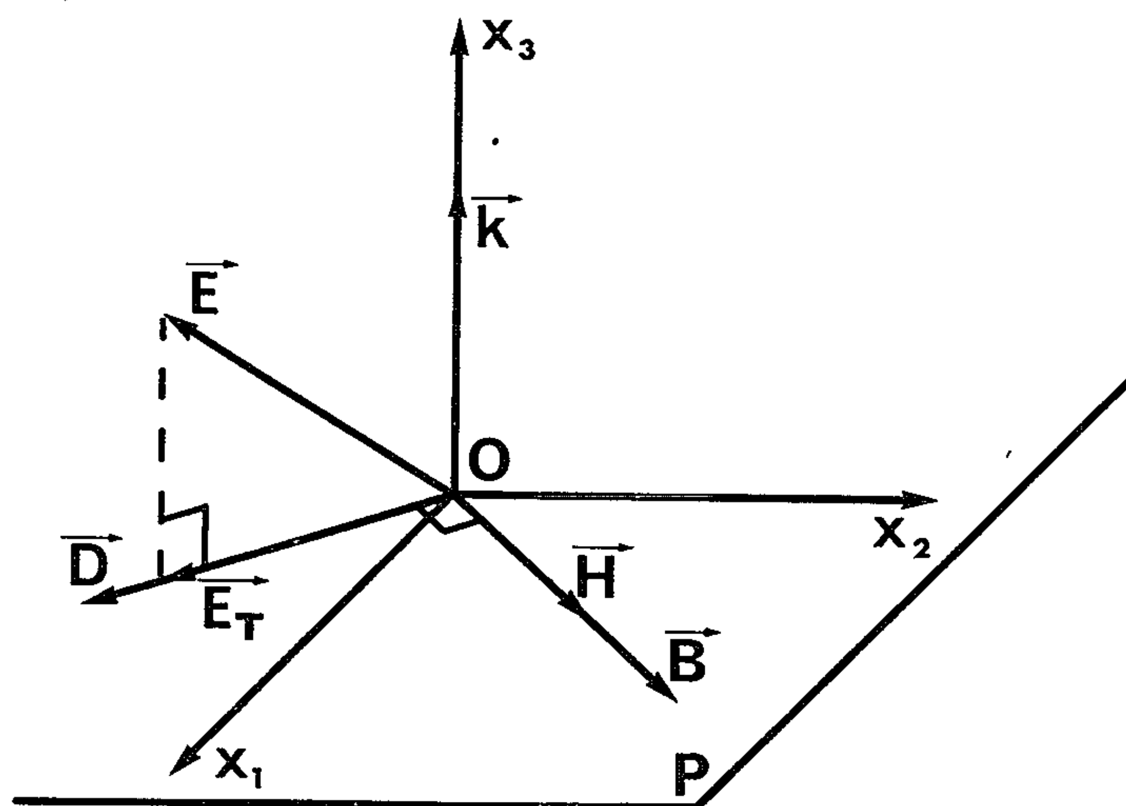
Si les vecteurs sont représentés par des matrices colonnes, le rotationnel peut être représenté par une matrice. En effet, si $\vec{V}$ est un vecteur quelconque

$$\mathrm{rot}\,\vec{V} = \begin{bmatrix} 0 & -\partial_{x_3} & \partial_{x_2} \\ \partial_{x_3} & 0 & -\partial_{x_1} \\ -\partial_{x_2} & \partial_{x_1} & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \end{bmatrix}$$

et si le vecteur $\vec{V}$ est de la forme (3) on a, en posant

$$[R] = \begin{bmatrix} 0 & -k_3 & k_2 \\ k_3 & 0 & -k_1 \\ -k_2 & k_1 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathrm{rot.} = -\frac{i\omega}{v}[R].$$



$\vec{k}$ est la normale au plan P de l'onde priviligiée de champ électrique $\vec{E}$, d'induction électrique $\vec{D}$, de champ magnétique $\vec{H}$ et d'induction magnétique $\vec{B}$. $\vec{E}_T$ est la composante transversale du champ électrique.

Dans ces conditions les équations (1) et (2) deviennent

(4) $$[D] = -\frac{[R][H]}{v},$$

(5) $$[B] = \frac{[R][E]}{v}.$$

Si l'on suppose, comme on le fait habituellement en optique, que la *susceptibilité magnétique*, χ, est *isotrope*, on a

(6) $$[H] = \chi[B],$$

donc

(7) $$[D] = -\frac{\chi[R][R][E]}{v^2}.$$

Si l'axe Ox_3 est choisi perpendiculaire au plan de l'onde, $k_1 = k_2 = 0$ et $k_3 = 1$, alors

$$[R] = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad [R]^2 = -\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

L'équation (7) devient

$$[D] = \frac{\chi}{v^2}[E_T]$$

si $[E_T] = \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ 0 \end{bmatrix}$ représente la composante du champ électrique dans le plan d'onde.

L'indice de réfraction n correspondant à l'onde privilégée considérée est lié à la vitesse de phase v par la relation $n = c/v$ où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

On a donc

$$\vec{D} = \frac{\chi n^2 \vec{E}_T}{c^2}. \tag{8}$$

Cette relation (8) montre qu'à chaque instant le champ électrique transversal et l'induction électrique d'une onde privilégiée sont colinéaires et en phase; l'induction électrique $\vec{D}$ est dans le plan d'onde (transversalité des ondes lumineuses) et les vecteurs $\vec{D}$, $\vec{E}$ et $\vec{k}$ sont coplanaires (plan de vibration).

L'équation (5) s'écrit

$$[B] = \frac{n}{c}\begin{bmatrix} -E_2 \\ E_1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

et, compte tenu de (6), $\vec{H}$ et $\vec{B}$ sont transversaux et perpendiculaires à $\vec{E}_T$, $\vec{D}$ et $\vec{E}$.

Nous avons utilisé les équations de Maxwell (1) et (2) et supposé χ isotrope. La deuxième équation de matière $\vec{D} = f(\vec{E})$ n'est pas prise en compte explicitement, elle n'intervient que pour déterminer les vitesses de phase v des vibrations privilégiées. La relation (8) est donc valable pour toute équation de matière $\vec{D} = f(\vec{E})$ *compatible* avec l'existence *d'ondes* privilégiées *sinusoïdales*, progressives, *planes* (3).

Une relation $\vec{D} = f(\vec{E})$ convenable rend compte du pouvoir rotatoire et de l'anisotropie des propriétés optiques d'un milieu [2] et cette relation conduit à des ondes privilégiées de la forme (3).

La relation $\vec{D} = \chi n^2 \vec{E}_T/c^2$ [3] est donc valable pour des ondes monochromatiques planes *privilégiées*, quelle que soit la symétrie du milieu, et reste valable si ce milieu est optiquement actif pourvu que la perméabilité magnétique puisse être considérée isotrope pour les fréquences de l'optique.

Application : Incidence normale sur un dioptre plan qui sépare un milieu anisotrope, actif ou non, d'un milieu isotrope inactif. — Les milieux sont caractérisés par les indices I et II. Les conditions aux limites impliquent l'égalité $\vec{E}_{IT} = \vec{E}_{IIT}$ [4], c'est-à-dire que ce sont les composantes transversales du *champ* électrique qui franchissent sans altération les dioptres sous l'incidence normale. Soit II le milieu optiquement isotrope et inactif, une onde quelconque y est privilégiée et

$$\vec{D}_{II} = \frac{\chi_{II} n_{II}^2 \vec{E}_{IIT}}{c^2} = \frac{\chi_{II} n_{II}^2 \vec{E}_{II}}{c^2}.$$

Si le milieu I est magnétiquement isotrope, ses vibrations privilégiées sont telles que

$$\vec{D}_{I} = \frac{\chi_{I} n_{I}^2 \vec{E}_{IT}}{c^2} = \frac{\chi_{I} n_{I}^2 \vec{E}_{IIT}}{c^2}.$$

Ainsi les inductions et les champs électriques transversaux des ondes privilégiées du milieu anisotrope et des ondes correspondantes dans le milieu isotrope sont homothétiques et en phase si le milieu anisotrope est magnétiquement isotrope et si l'incidence est normale.

Pour une onde qui ne transporte pas une vibration privilégiée du milieu I on a $\vec{D}_I = [\varepsilon]\,\vec{E}_I$ et l'état de polarisation de l'induction $\vec{D}_I$ est en général différent de celui de $\vec{D}_{II}$ et $\vec{E}_{II}$. Habituellement, dans l'étude expérimentale des propriétés optiques d'un milieu anisotrope, on recherche la matrice $[\varepsilon]$ et l'on procède à des mesures d'état de polarisation d'un faisceau qui traverse le milieu anisotrope. Ces mesures sont effectuées, en général, après émergence normale du faisceau dans un milieu isotrope (dans l'air par exemple). Les mesures effectuées dans le milieu isotrope ne permettent de connaître les vibrations dans le milieu anisotrope que dans le cas particulier des vibrations privilégiées et des milieux à susceptibilité magnétique isotrope.

Conclusion. — Dans un milieu de symétrie quelconque, optiquement actif ou non, mais de susceptibilité magnétique isotrope pour les fréquences des radiations considérées, il existe une relation de proportionnalité entre l'induction et le champ électrique transversal d'une onde monochromatique plane privilégiée. Ce fait rend possible l'étude expérimentale, hors du milieu, des états de polarisation des vibrations privilégiées à l'exclusion de toute autre vibration.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) G. Bruhat, *Traité de Polarimétrie*, Éd. *Rev. Opt.*, Paris, 1930, p. 321.

(2) G. Landau et E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, Pergamon, Oxford, 1960, p. 337.

(3) Cette relation s'écrit $\vec{D} = \chi n^2 \vec{E}_T$ si les quantités $\vec{D}$ et $\vec{E}$ sont exprimées avec les unités du système C. G. S. électrostatique et les quantités $\vec{B}$, $\vec{H}$ et χ avec les unités du système C. G. S. électromagnétique.

(4) M. Philips, *Hand. Physik*, 4, Springer, Berlin, 1963, p. 1.

(*Laboratoire de Physique théorique du Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul des taux d'absorption des mésons π^- par les noyaux.* Note (*) de Mme **Magda Ericson**, présentée par M. Francis Perrin.

On calcule les probabilités d'absorption des mésons π dans les atomes mésiques en supposant une absorption par des paires de nucléons et en utilisant les amplitudes de production des mésons π. On construit le potentiel optique imaginaire correspondant. Les expériences sont en bon accord avec l'hypothèse d'une absorption par paires.

Les mésons π^- sur des orbites de Bohr d'atomes mésiques finissent par être capturés par le noyau. L'absorption se fait en principe par des paires de nucléons et non par des nucléons individuels. La réaction $\pi^- + p \to n$ est en effet quasi interdite dans un noyau par la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie. Par contre, l'absorption peut se faire sur une paire de nucléons suivant les réactions

$$\pi^- + p + p \to p + n, \qquad \pi^- + p + n \to n + n.$$

Si les nucléons émis se partagent l'énergie disponible et sont émis dos à dos, la quantité de mouvement de l'ensemble est petite et égale à celle présente initialement. Ozaki et coll. [1] ont vérifié que les paires de nucléons émis sont corrélés à 180°, mais il n'y a pas de preuve expérimentale directe que les processus d'absorption par paires sont prédominants. L'étude des probabilités d'absorption dans les atomes mésiques est intéressante à ce point de vue : on peut prévoir ces probabilités en supposant une absorption par paires et en les comparant aux valeurs expérimentales on peut vérifier la validité de cette hypothèse.

On peut avoir une estimation de l'absorption par des paires à partir des simples considérations suivantes : l'hamiltonien effectif d'interaction pion-nucléon, dans le cas non relativiste, est proportionnel à $\vec{\sigma}.(\vec{V} - \vec{v})$, où $\vec{\sigma}$ est le spin du nucléon, $\vec{V}$ et $\vec{v}$ les vitesses du méson π et du nucléon. A partir de cette interaction, en négligeant l'interaction des nucléons émis, on peut calculer la probabilité d'absorption par un noyau formé de Z protons et N neutrons. Les deux nucléons étant très proches l'un de l'autre au moment de l'absorption, on les suppose dans un état s relatif. On trouve alors ($\hbar = c = 1$) :

$$(1) \quad \Gamma \propto |F(\vec{q})|^2 \left\{ \frac{m^3}{M} \left[\frac{Z(Z-1)}{2} + \frac{5ZN}{2} \right] \int |\Psi|^2 d\tau + \left[\frac{Z(Z-1)}{3} + ZN \right] \int |\vec{\nabla}\Psi|^2 d\tau \right\},$$

où Ψ est la fonction d'onde mésique, l'intégration portant sur le volume du noyau ; m et M sont les masses du méson et du nucléon ; $\vec{q}$ est la différence des quantités de mouvement des nucléons émis, $|\vec{q}|$ est grand car les nucléons partent dos à dos ; $F(\vec{q})$ est un facteur de forme relié au compor-

tement à courte distance de la fonction de corrélation de paires. Cette absorption peut s'interpréter comme résultant d'une interaction pion-noyau décrite par un potentiel local V et une masse effective $1/m_e = (1 + \alpha_0)/m$, tous deux ayant une partie imaginaire. Ceci est en accord avec le modèle optique pour les mésons π. Nous avons déterminé Im (V) et Im (α_0) d'après les taux d'absorption expérimentaux [2]; soit ρ la densité de nucléons :

$$\mathrm{Im}\,(\mathrm{V}) \equiv \nu\rho^2 = (300 \pm 70)\,\rho^2 \quad \mathrm{MeV}, \qquad \mathrm{Im}\,(\alpha_0) \equiv b\rho^2 = (14 \pm 4)\,\rho^2.$$

L'expression (1) ne permet pas de calculer Im (V) et Im (α_0) car le facteur de forme $\mathrm{F}(\vec{q})$ n'est pas connu, mais on peut calculer le rapport de ces quantités, indépendant de $\mathrm{F}(\vec{q})$:

$$\frac{\mathrm{Im}\,(\mathrm{V})}{\mathrm{Im}\,(\alpha_0)} = \frac{\nu}{b} = \frac{9m^2}{8\mathrm{M}} = 23\ \mathrm{MeV} \qquad (\text{pour } \mathrm{Z} = \mathrm{N})$$

à comparer à $\nu/b = 21$ MeV, déterminé expérimentalement. Mais ceci n'est qu'une estimation car on ne peut négliger l'interaction des nucléons émis. Nous avons donc calculé les taux d'absorption d'après les sections efficaces inverses de production de mésons π par des paires de nucléons, par le principe de la balance détaillée. L'absorption des mésons π a été en partie étudiée par Brueckner et coll. [3] dans les noyaux complexes, Eckstein [4] a également calculé l'absorption dans l'hélium pour un état *s* du méson. Dans la réaction $\mathrm{N} + \mathrm{N} \to \pi + \mathrm{N} + \mathrm{N}$, N désignant un nucléon, le spin isotopique de la paire de nucléons subit la transition

$$\mathrm{T} = 1 \to \mathrm{T} = 1, \qquad \mathrm{T} = 1 \to \mathrm{T} = 0, \qquad \mathrm{T} = 0 \to \mathrm{T} = 1$$

(les sections efficaces correspondantes sont habituellement dénommées σ_{11}, σ_{10}, σ_{01}).

On relie les probabilités d'absorption aux différents termes σ_{11}, σ_{10}, σ_{01}. Les nucléons qui absorbent sont supposés dans un état *s* relatif. Le tableau suivant représente les états spectroscopiques de la paire de nucléons initiale et finale, ainsi que leur spin isotopique.

	Paire initiale.	Méson dans un état *s* (transition en Ψ).	Paire finale.	Paire initiale.	Méson dans un état *p* (transition en $\nabla\Psi$).	Paire finale.
Absorption sur une paire *p-p*	$^1S_0$	$T_+S_- \to T_+S_+$	$^3P_0$	$^1S_0$	$T_+S_- \to T_-S_+$	$^3S_1$ ou $^3D_1$
Absorption sur une paire *p-n*	$^1S_0$	$T_+S_- \to T_+S_+$	$^3P_0$	$^3S_1$	$T_-S_+ \to T_+S_-$	$^1S_0$ ou $^1D_2$
	$^3S_1$	$T_-S_+ \to T_+S_+$	$^3P_1$			

Les indices — et + se rapportent aux états singlets et triplets. Nous allons calculer les probabilités d'absorption correspondant aux différents termes de ce tableau.

Considérons d'abord l'absorption sur une paire *p-n* qui passe de l'état $^3S_1$ aux états $^3P_1$, $^1S_0$ ou $^1D_2$; son spin isotopique varie de T = 0 à T = 1. On reliera donc ces termes à la section efficace inverse de production σ_{10} ou, ce qui revient au même, à la section efficace σ'_{10} de production d'un pion et d'un deuton : $p + p \rightarrow \pi^+ + d$. Au voisinage du seuil, σ'_{10} varie comme $\beta_0\eta + \gamma_0\eta^3$ en termes de deux constantes β_0 et γ_0 et de la quantité de mouvement η du méson dans le système du centre de masse (en unité de *m*). La balance détaillée donne la probabilité d'absorption d'un méson π dans un noyau :

$$\Gamma = \int \sigma'_{10} \frac{1}{4} \frac{M}{m\eta} \frac{\rho^2}{|\Psi_D(0)|^2} |\Psi|^2 d\tau = \frac{1}{4} \frac{M}{m} \frac{1}{|\Psi_D(0)|^2} \left[\beta_0 \int \rho^2 |\Psi|^2 d\tau + \gamma_0 \int \left|\vec{\nabla}\Psi\right|^2 \rho^2 d\tau \right].$$

La deuxième expression est obtenue en remplaçant $\vec{\eta}\Psi$ par $-(i/m)\vec{\nabla}\Psi$. L'intégration porte sur le volume du noyau, $\Psi_D(0)$ est la fonction d'onde relative du deuton à l'origine. La probabilité de capture dans le noyau fait intervenir le rapport entre le nombre de paires de nucléons présents dans le volume d'interaction dans le noyau et dans le deuton; on considère ce volume petit et l'on suppose les nucléons répartis au hasard dans la matière nucléaire; d'où le terme $\rho^2/|\Psi_D(0)|^2$. Ces hypothèses peuvent entraîner des erreurs; le rapport entre les deux termes, c'est-à-dire le rapport φ/b dépend peu de ces approximations et est donc plus exact que chacun des deux termes.

Tous les coefficients peuvent être évalués numériquement, ce qui donne la contribution à φ de la transition $^3S_1 \rightarrow {}^3P_1$ et à *b* de la transition $^3S_1 \rightarrow {}^1S_0$ ou $^1D_2$. On procède de la même façon pour les autres termes.

L'absorption par une paire *p-n* qui passe de l'état $^1S_0$ à $^3P_0$, et dont le spin isotopique T = 1 reste inchangé sera reliée à la section efficace inverse σ_{11}; celle-ci est égale, au voisinage du seuil à $B\eta^2_{max}$, où η_{max} est la valeur maximale de η. Soit E l'énergie de la paire de nucléons produits dans le système du centre de masse,

$$\frac{d\sigma_{11}}{dE} = 4B\eta[\pi^2 2mE]^{-\frac{1}{2}}.$$

La balance détaillée donne la probabilité d'absorption pour ce terme :

$$\Gamma = \int \frac{d\sigma_{11}}{dE} \frac{M}{m\eta^2} \frac{4}{16} \frac{\rho^2}{|\Psi_S(0)|^2 g(E)} |\Psi|^2 d\tau,$$

où $\Psi_S(0)$ est la fonction d'onde relative à l'origine des deux nucléons émis, $g(E)$ la densité d'états des nucléons :

$$|\Psi_S(0)|^2 g(E) = (4\pi^2)^{-1} MV_S \left(\frac{M}{E}\right)^{\frac{1}{2}},$$

où V_S est la profondeur du puits de potentiel carré qui permet de retrouver la longueur de diffusion et la portée effective de la diffusion nucléon-

nucléon :

$$\Gamma = \pi B\left[m V_S \sqrt{2mM}\right]^{-1} \int \rho^2 |\Psi|^2 d\tau.$$

On procède de façon identique pour obtenir, à partir de σ_{11}, la probabilité d'absorption sur des paires p-p qui subissent la transition ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_0$.

Enfin, pour les paires p-p qui subissent la transition ${}^1S_0 \rightarrow {}^3S_1$ ou ${}^3P_1$, la variation de spin isotopique est $T = 1 \rightarrow T = 0$; la probabilité de capture correspondante sera donc reliée à σ_{01}, la plus mal connue des sections efficaces inverses. Celle-ci varie comme $D\eta^4_{max}$ au voisinage du seuil :

$$\frac{d\sigma_{01}}{dE} = 16 D\left[3\pi\sqrt{2mE}\right]^{-1} \eta^3,$$

$$\Gamma = \frac{16\pi}{3}\sqrt{\frac{M}{2m}}\,\frac{D}{V_S}\,\frac{1}{M^2 m^3}\int \rho^2 \left|\vec{\nabla}\Psi\right|^2 d\tau.$$

Finalement en ajoutant les contributions de tous les termes, on trouve

$$\frac{\Gamma}{2} = 165\int \rho^2 |\Psi|^2 d\tau + \frac{17}{2m}\int \rho^2 \left|\vec{\nabla}\Psi\right|^2 d\tau,$$

$$\nu = 165 \pm 20 \text{ MeV (fermis)}^6; \quad b = 17 \pm 4 \text{ (fermis)}^6; \quad \frac{\nu}{b} = 10 \pm 3 \text{ MeV}.$$

Dans les erreurs indiquées, nous n'avons tenu compte que des erreurs expérimentales sur les sections efficaces inverses, et non de celles pouvant résulter d'approximation faites dans le calcul. Outre les approximations signalées, notons que ce calcul néglige l'interaction des nucléons émis avec le noyau. L'accord avec les valeurs expérimentales :

$$\nu = 300 \pm 70 \text{ MeV (fermis)}^6; \quad b = 14 \pm 4 \text{ (fermis)}^6; \quad \frac{\nu}{b} = 21 \pm 9 \text{ MeV}$$

est assez satisfaisant pour confirmer la prédominance de l'absorption par paires. Il n'y a en effet aucune raison pour qu'un mécanisme d'absorption différent donne pour l'absorption des valeurs voisines de celles-ci.

Ce calcul permet aussi d'étudier le rapport entre le nombre de paires n-n et n-p émis, égal à 3,9 dans le carbone, 5 dans l'aluminium (1). Pour ces deux éléments, l'absorption se fait sur la couche $2p$. Nous avons calculé le rapport entre le nombre de paires n-n et n-p émis, en utilisant la théorie de perturbations modifiée (2), on trouve pour le carbone : 3,2 ± 1,2 et pour l'aluminium : 4 ± 1,3, en bon accord avec celles mesurées.

En résumé, toutes les expériences sur l'absorption des mésons π sont en accord satisfaisant avec ce qu'on calcule en admettant une absorption par paires et confirment la prédominance de ce mécanisme.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) S. Ozaki, R. Weinstein, G. Glass, E. Loh, L. Neimala et A. Wattenberg, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 533.
(2) M. Ericson, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. .
(3) K. A. Brueckner, R. Serber et K. N. Watson, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 258.
(4) S. G. Eckstein, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 413.

(*Institut de Physique nucléaire de l'Université de Lyon.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Période du niveau de* 123,6 keV *du lutécium* 173. Note (*) de M. **Nils Perrin**, présentée par M. Francis Perrin.

A. W. Schardt [1] a déjà montré qu'un cristal puits se prête particulièrement bien à la mesure des vies moyennes dans une gamme qui s'étend de 1 μs à quelques millisecondes. Ceci pour plusieurs raisons, notamment : les angles solides sont proches de 4π, les rayonnements retardés sont en général bien séparés des phénomènes instantanés qui sont rejetés vers des énergies plus élevées par des effets d'addition. On est limité vers les temps courts par le temps de fluorescence du cristal (I Na (Tl)) et vers les temps longs par l'augmentation du taux de fortuites.

Appareillage. — Le cristal utilisé est celui monté au laboratoire dont les caractéristiques principales sont : diamètre extérieur, 100 mm; hauteur, 130 mm.

Puits : diamètre intérieur, 10 mm; hauteur, 70 mm; la paroi du puits est en béryllium et il y a moins de 1 mg de matière entre le puits et le cristal. L'efficacité totale calculée est de 96,5 % à 53 keV et de 97,5 % à 125 keV [2].

Dispositif électronique. — *Dispositif* 1. — L'impulsion venant de l'anode du photomultiplicateur attaque simultanément deux voies (*fig.* 1).

a. Voie 1. — L'impulsion amplifiée par l'amplificateur A_1 passe dans le sélecteur S_1 qui est ouvert sur l'énergie correspondant au γ qui peuple le niveau isomérique étudié.

L'impulsion de sortie de S_1 déclenche la base de temps B d'un oscilloscope Tektronix 545 A, qui, au bout d'un temps variable t déclenche la base A; l'impulsion de déclenchement de A (retardée de t et de largeur Δt) attaque une des entrées d'un circuit de coïncidence (6 B-N 6).

b. Voie 2. — L'impulsion amplifiée par l'amplificateur A_2 passe dans le sélecteur S_2 ouvert sur l'énergie correspondant à la transition isomérique; le signal sortant de S_2 attaque l'autre entrée du circuit de coïncidence. Les coïncidences comptées (E) à la sortie du circuit (6 B-N 6) correspondent à des impulsions d'énergie donnée (S_2) qui arrivent pendant l'intervalle de temps $(t, t + \Delta t)$ après l'impulsion de déclenchement (S_1). En faisant varier t, on mesure directement la période de l'état isomérique.

Dispositif 2 (*fig.* 1). — On peut modifier le précédent dispositif pour isoler du reste du spectre le ou les rayonnements γ issus de l'état isomérique. Pour cela, il suffit d'ouvrir par la voie 1 la porte d'un sélecteur multicanaux attaqué par le spectre venant de A_2. Ce spectre est retardé d'un temps T supérieur à la largeur totale à la base des impulsions venant de A_1 auquel s'ajoute éventuellement le retard pris par la voie 1 dans S_1 ($T \sim 6\ \mu$s).

Ces deux dispositifs ont permis d'étudier l'état isomérique du ^{173}Lu. Valentin et coll. (3) ont donné une valeur de 70 ± 15 μs et attribué cette période à la transition de 123,6 keV. Le caractère E_1 de ce γ était déterminé par le rapport $L_I/L_{II}/L_{III}$ rapport qui n'excluait pas la possibilité d'un mélange 75 % M_1 + 25 % E_2.

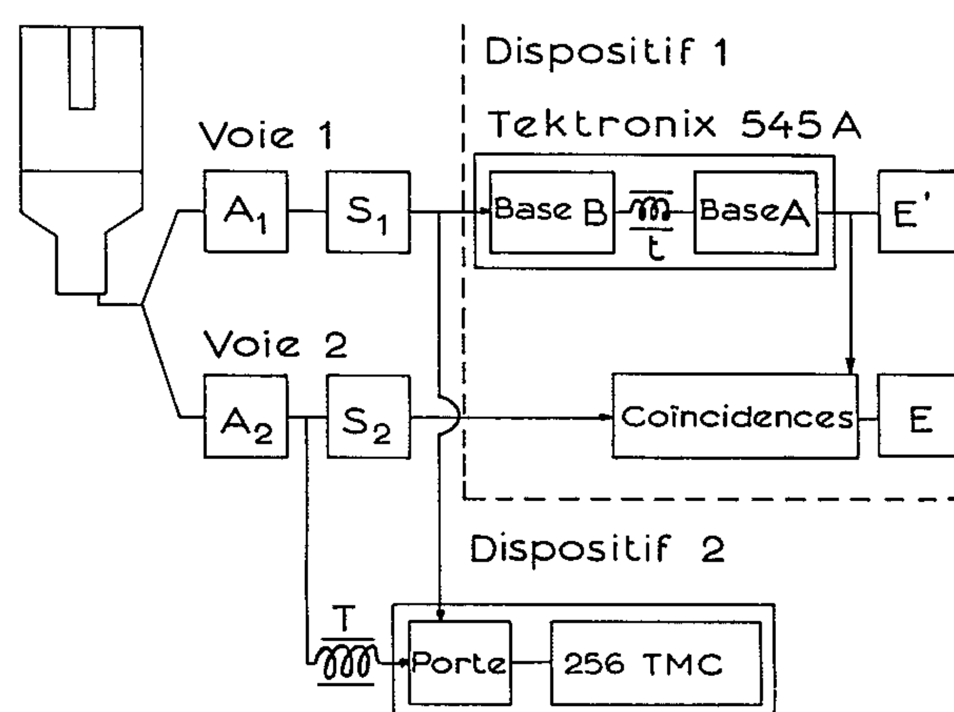


Fig. 1. — Électronique.

Nous avons donc mesuré cette période à nouveau et trouvé (*fig.* 2) 77 ± 5 μs.

De plus, le spectre de 123,6 isolé des autres transitions par le dispositif 2 (*fig.* 3) permet de calculer directement le coefficient de conversion à partir des surfaces S_x et S_γ des pics x et γ. On a directement

$$\alpha_k = \frac{S_x}{S_\gamma} \frac{1}{\varpi} \frac{\rho_\gamma}{\rho_x} = 0,145 \pm 0,02;$$

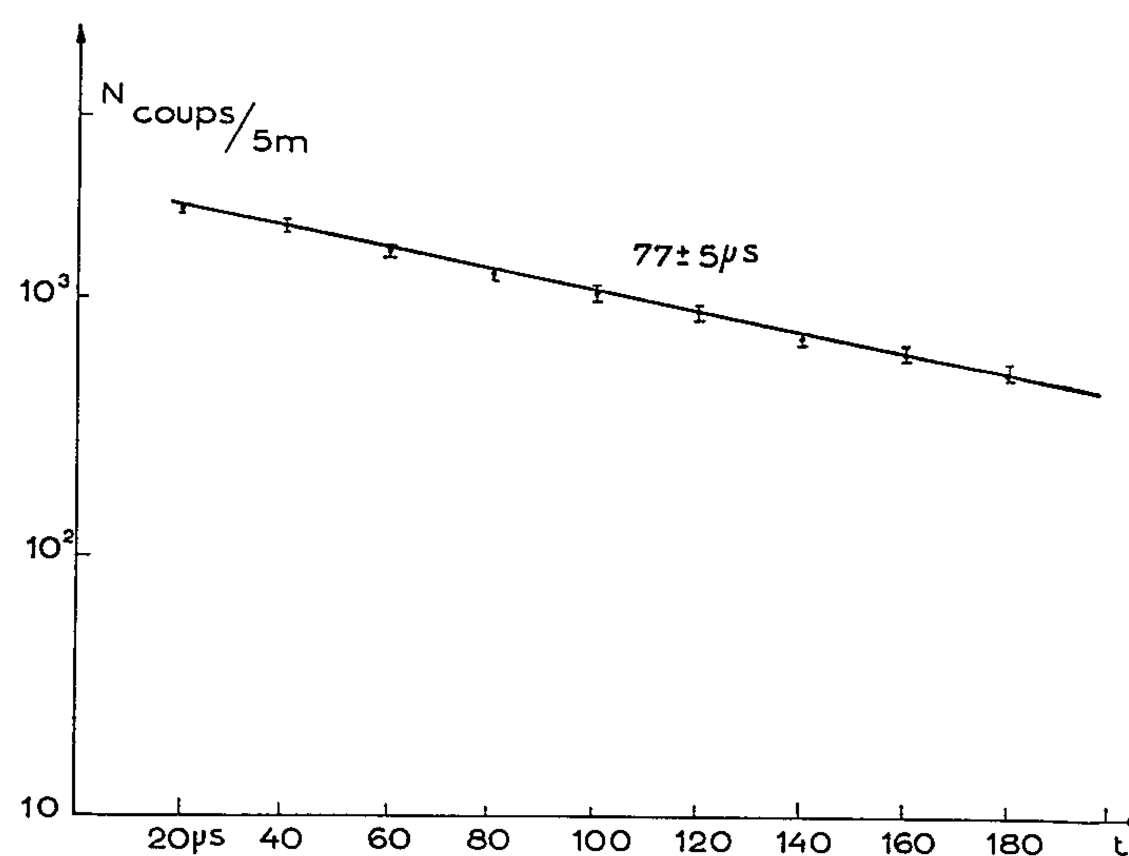


Fig. 2. — Période de l'état isomérique de 123,6 keV du ^{173}Lu.

alors que les valeurs théoriques sont [Rose ([4])]

	E_1.	E_2.	M_1.	M_2.
α_K	0,160	0,560	1,8	11,7

La valeur trouvée, bien qu'un peu faible, permet cependant d'assurer le caractère E_1 de la transition; le mélange de M_2, s'il existe, est inférieur à 2 %. On ne peut malheureusement pas calculer la probabilité de transition E_1 dans le cadre de la théorie de Nilsson, les coefficients de Clebsch-Gordan correspondant à cette transition étant nuls.

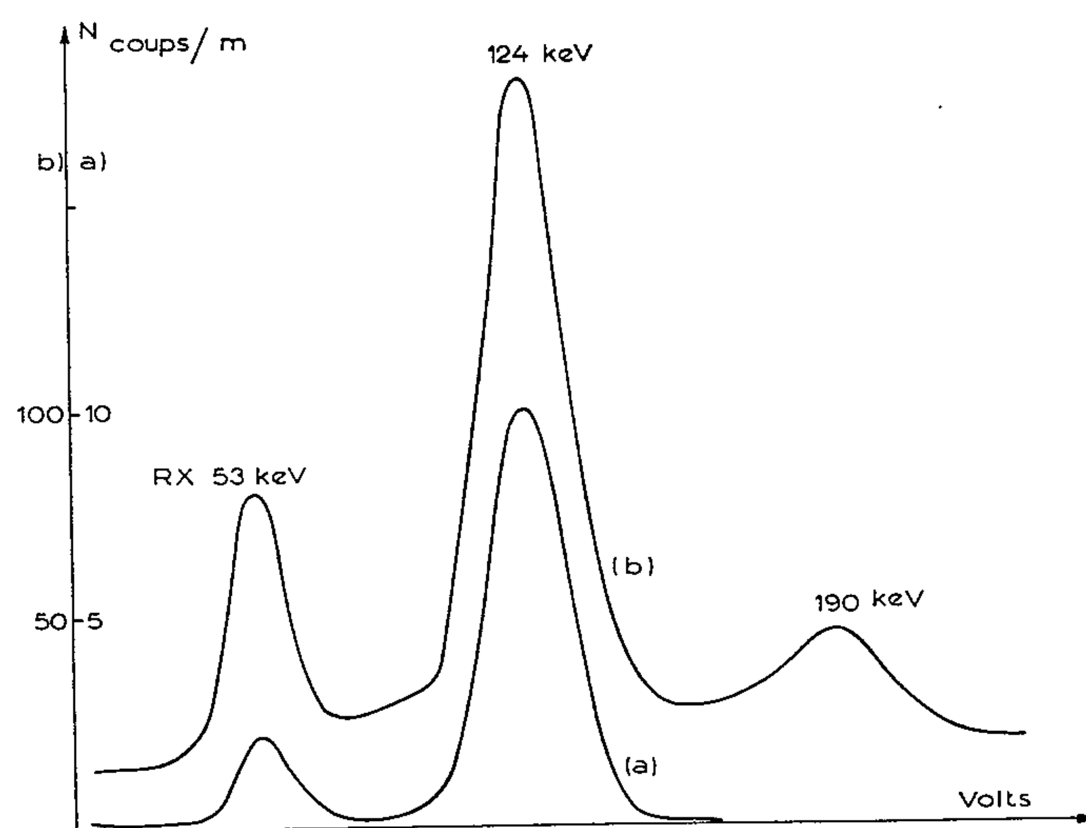


Fig. 3. — Spectre de basse énergie du ^{173}Lu.
a, coïncidences retardées; *b*, spectre direct.

Enfin, les spectres d'addition obtenus au cristal puits avec et sans absorbant, sont en accord avec le schéma de Valentin et coll. ([3]).

Les sources de ^{173}Hf ont été préparées par réaction (*p*, 3 *n*) sur $^{175}Lu_2O_3$ à 38 MeV au synchrocyclotron d'Orsay. M. Leblanc nous a apporté son aide dans le montage de l'électronique.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) A. W. Schardt, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 398.
([2]) J. Kalifa, *Thèse 3e Cycle*, Paris, 1964.
([3]) J. Valentin, D. J. Horen et J. M. Hollander, *Nucl. Phys.*, 31, 1962, p. 353.
([4]) M. E. Rose, *Internal Conversion Coefficients*, North Holland, Amsterdam, 1958.

(*Institut du Radium, Laboratoire Joliot-Curie, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Section efficace neutronique du chrome de* 500 keV *à* 1200 keV. Note (*) de MM. **Jean Cabe**, **Michel Laurat** et **Pierre Yvon**, présentée par M. Francis Perrin.

L'utilisation du faisceau d'un Van de Graaff de 2 MeV nous a permis de mesurer la section efficace totale du chrome pour des neutrons de 500 à 1200 keV. La courbe de variation présente de nombreux niveaux dont trois particulièrement bien séparés au voisinage de 755, 873 et 902 keV. La formule de Breit-Wigner appliquée aux résultats expérimentaux, donne J = 3/2 pour le premier et le troisième (en tenant compte du fait que l'échantillon ne contient que 84 % de ^{52}Cr) et J = 1/2 pour le second.

Ce travail fait suite à celui donnant les résultats des mesures de section efficace neutronique du phosphore de 830 à 1200 keV (1). Nous avons choisi le chrome pour la rareté des résultats dans cette gamme d'énergie. Du fait de son numéro atomique peu élevé on pouvait espérer avec une haute résolution séparer les niveaux existant. Les derniers résultats publiés datent de 1957 (2). Les mesures sont distantes de 80 keV et la résolution de l'ensemble n'excède pas 100 keV. Nous avons comparé nos mesures aux résultats publiés dans le *B. N. L.* 325 de 500 à 1200 kev.

Dispositif expérimental. — Les neutrons que nous utilisons sont obtenus par la réaction T $(p, n)^3$He en bombardant par des protons une cible de tritium adsorbé dans du titane. Ces protons sont accélérés par le Van de Graaff de 2 MeV qui donne un faisceau défini à $\pm$ 1 keV. Leur énergie est déterminée grâce à un ensemble gaussmètre à résonance nucléaire, fréquencemètre.

Les neutrons sont détectés par un cristal de stilbène $2,5 \times 3,8$ cm couplé à un photomultiplicateur 56 A. V. P. Nous utilisons deux voies lentes, à savoir une discrimination de forme neutron-γ et une voie linéaire provenant de la 13e dynode. Les signaux de chaque voie passent après amplification dans un discriminateur, puis dans un sélecteur de coïncidences lentes du type « dynatron ». La sortie des coïncidences lentes est envoyée, d'une part sur une échelle de comptage et, d'autre part, ouvre la porte du sélecteur multicanaux sur lequel on regarde la discrimination neutron-γ.

Le moniteur est un compteur Mac Kibben. Il voit la cible sous un angle de 90° relativement à la direction du faisceau incident.

Résultats de nos mesures. — La mesure de la section efficace totale du chrome se ramène à celle du coefficient de transmission d'un échantillon bien défini. Il a été choisi de dimensions telles que la transmission soit de l'ordre de 50 %.

Les résultats ont été obtenus avec une dispersion en énergie de l'ordre de 4 keV. Ils sont corrigés du bruit de fond et des diffusions élastiques. L'erreur commise sur σ_T a été évaluée à 3 %.

Nous présentons nos mesures sur la figure. La résolution en énergie utilisée nous a permis de mettre en évidence des niveaux encore jamais résolus. Il en existe trois particulièrement bien définis et isolés au voisinage de 755, 873 et 902 keV. Nous avons appliqué la formule de Breit-Wigner à ces trois niveaux. Elle s'écrit dans ces conditions :

$$\sigma_m = \frac{2\pi}{k^2}\,\frac{2J+1}{2I+1},$$

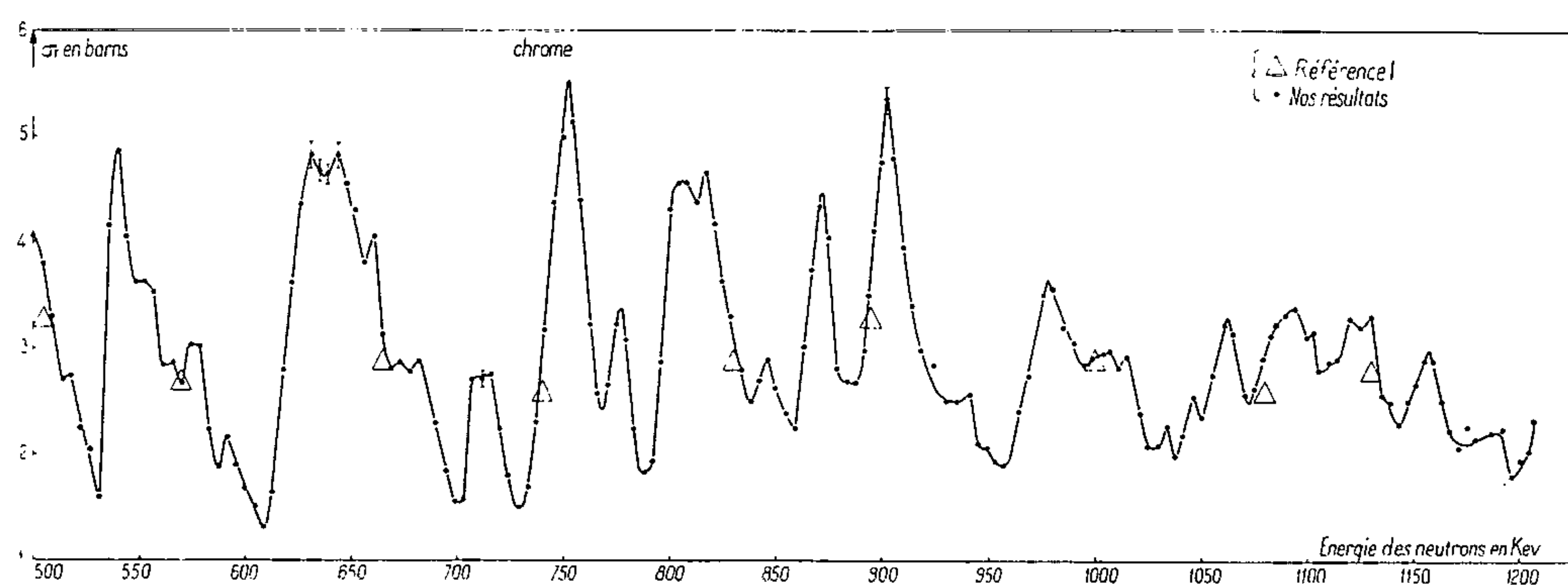
où

σ_m représente la différence entre le maximum et le minimum de la résonance;

k est le nombre d'onde du neutron incident;

J, le moment angulaire total du noyau composé;

I, le moment angulaire total du noyau bombardé.



Dans le cas du $^{52}_{24}$Cr (84 %); I = 0. Quant à J moment angulaire total du $^{53}_{24}$Cr, il sera demi-entier. Il est entièrement apporté par le neutron, par son spin $s = 1/2$ et par son moment orbital l.

La mesure expérimentale donne pour le premier niveau à 755 keV une valeur de σ_m expérimental = 3,6 barns. Le calcul fait avec J = 1/2 donne σ_m calculé = 3,4 barns et 6,8 barns pour J = 3/2. Pour le deuxième niveau à 873 keV on obtient σ_m expérimental = 2,3 barns. Le calcul avec J = 1/2 donne σ_m calculé = 2,9 barns. Les valeurs $l = 0$ et $l = 1$ sont possibles. Quant au troisième niveau à 902 keV, on obtient σ_m expérimental = 2,7 barns. Le calcul fait avec J = 1/2 donne σ_m calculé = 2,8 barns et 5,6 pour J = 3/2. La forme de la résonance permet de penser qu'il s'agit d'une interaction avec des neutrons p, ce qui fixe $l = 1$.

Les valeurs de σ_m calculées sont supérieures aux σ_m expérimentales. L'expérience n'exclut pas cette possibilité car, d'une part les pics se détachent sur un fond de résonances et, d'autre part, l'échantillon utilisé ne contient que 84 % de $^{52}_{24}$Cr.

Conclusion. — Les diverses améliorations apportées dans les appareillages de mesure et de détection ainsi que dans la dispersion en énergie

des neutrons incidents, nous ont permis de mettre en évidence l'existence de nombreux niveaux et de pouvoir calculer pour des résonances bien séparées la valeur du moment angulaire total du noyau composé.

Le moment angulaire orbital l se définit avec moins de précision. Dans le cas présent, seule la forme de la courbe peut nous donner des renseignements.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) J. Cabe, M. Laurat et P. Yvon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1073.

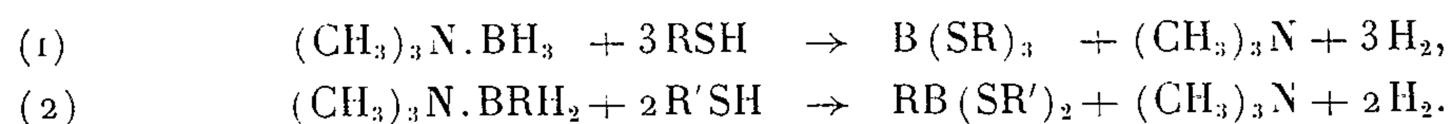
(2) *B. N. L.* 325 (édition de 1958).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique de la liaison bore-soufre.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Paul Pascal.

Les composés soufrés du bore n'ont reçu que récemment une attention comparable à celle qu'on a pu porter aux combinaisons oxygénées par exemple. A l'heure actuelle, cependant, le nombre et la variété des combinaisons connues s'avèrent suffisants pour qu'on puisse envisager favorablement un examen détaillé des propriétés magnétooptiques de la liaison B—S. Au cours de cette étude qui vient compléter les travaux précédemment effectués sur le comportement magnétooptique des liaisons contractées par le bore et des atomes d'oxygène, de carbone, de chlore ou d'azote ([1]) nous avons envisagé des combinaisons appartenant aux trois types suivants : $B(SR)_3$, $RB(SR')_2$ et R_2BSR'. Nous avons volontairement écarté les combinaisons $RSBX_2$ ou $(RS)_2BX$ ($X = Br$ ou Cl) qui, semble-t-il, sont dimères ([2]). Précisons enfin que les composés dans la structure desquels interviennent non seulement des liaisons B—S et B—C mais aussi des liaisons B—N, comme par exemple dans $(C_2H_5)_2NB(R)SR'$, feront l'objet d'une étude ultérieure.

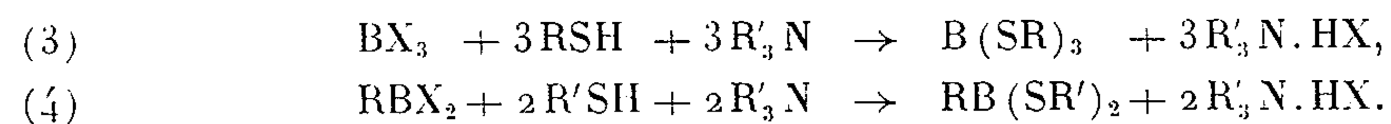
Préparation et caractérisation. — 1° La préparation des *tri-(alcoylthio)-bores* $B(SR)_3$ et celle des *alcoyl-di-(alcoylthio)-bores* $RB(SR')_2$ s'effectuent suivant des modes opératoires identiques.

C'est ainsi qu'il est possible suivant le procédé dû à Hawthorne [([3]), ([4])] de faire agir un thiol sur le composé d'addition soit de BH_3 soit de BRH_2 avec la triméthylamine :



$$(1)\qquad (CH_3)_3N.BH_3 + 3RSH \rightarrow B(SR)_3 + (CH_3)_3N + 3H_2,$$
$$(2)\qquad (CH_3)_3N.BRH_2 + 2R'SH \rightarrow RB(SR')_2 + (CH_3)_3N + 2H_2.$$

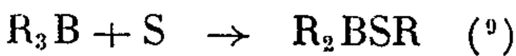
On peut encore utiliser les réactions entre un thiol et un dérivé halogéné (BX_3 ou RBX_2) qui ont été proposées par Mikhailov et ses collaborateurs [([5]) à ([8])] :



$$(3)\qquad BX_3 + 3RSH + 3R'_3N \rightarrow B(SR)_3 + 3R'_3N.HX,$$
$$(4)\qquad RBX_2 + 2R'SH + 2R'_3N \rightarrow RB(SR')_2 + 2R'_3N.HX.$$

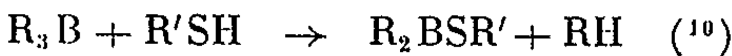
Ce dernier procédé semble plus commode que le premier car les réactions (3) et (4) peuvent être effectuées à partir de produits commerciaux (BX_3) ou facilement accessibles (RBX_2) tandis que les réactions (1) et (2) nécessitent la préparation préalable des composés d'addition $(CH_3)_3N.BH_3$ et $(CH_3)_3N.RBH_2$. Celles-ci cependant présentent l'avantage de ne fournir en dehors des composés recherchés que des produits gazeux c'est-à-dire faciles à éliminer du milieu réactionnel. Les composés n°s 1, 2, 5, 6 et 10 ont été préparés par la méthode de Hawthorne et les composés n°s 3, 4, 7, 8 et 9 par le procédé de Mikhailov.

2° Pour obtenir les *dialcoyl-(alcoylthio)-bores* R_2BSR' nous avons préféré à l'action directe du soufre sur les trialcoylbores



$$R_3B + S \rightarrow R_2BSR \quad (^9)$$

la réaction entre un thiol et un trialcoylbore :



$$R_3B + R'SH \rightarrow R_2BSR' + RH \quad (^{10})$$

qui s'effectue beaucoup plus rapidement et à des températures plus basses.

Les constantes physiques ainsi que la teneur en bore des composés examinés sont groupées dans le tableau I. Précisons que toutes ces combinaisons sont des liquides incolores, d'odeur désagréable, très sensibles aux phénomènes d'hydrolyse.

TABLEAU I.

Nos	Composés.	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	B % calculé.	B % trouvé.	[ρ]M [μ rad].
1.	$B(SC_2H_5)_3$	85- 87/2	1,0178	1,5432	5,57	5,53	1266
2.	$B(Sn\text{-}C_3H_7)_3$	120-122/2	0,9944	1,5320	4,58	4,54	1479
3.	$B(Sn\text{-}C_4H_9)_3$	145-147/2	0,9690	1,5208	3,89	3,87	1701
4.	$B(Sn\text{-}C_5H_{11})_3$	152-155/0,1	0,9503	1,5118	3,38	3,35	1920
5.	$n\text{-}C_3H_7B(SC_2H_5)_2$	60- 62/2	0,9294	1,4983	6,14	6,10	1189
6.	$n\text{-}C_3H_7B(Sn\text{-}C_4H_9)_2$	105-107/2	0,9095	1,4942	4,66	4,63	1483
7.	$n\text{-}C_4H_9B(SC_2H_5)_2$	113-115/13	0,9311	1,5005	5,69	5,63	1268
8.	$n\text{-}C_4H_9B(Sn\text{-}C_4H_9)_2$	160-163/13	0,9060	1,4930	4,39	4,38	1560
9.	$n\text{-}C_5H_{11}B(Sn\text{-}C_4H_9)_2$	172-174/13	0,8981	1,4865	4,16	4,13	1631
10.	$n\text{-}C_6H_{13}B(Sn\text{-}C_4H_9)_2$	112-114/0,1	0,8865	1,4829	3,94	3,90	1706
11.	$(n\text{-}C_3H_7)_2BSC_2H_5$	68- 70/13	0,8217	1,4570	6,84	6,79	1021
12.	$(n\text{-}C_3H_7)_2BSn\text{-}C_4H_9$	82- 84/1	0,8291	1,4600	5,81	5,77	1170
13.	$(n\text{-}C_4H_9)_2BSn\text{-}C_3H_7$	109-111/13	0,8302	1,4602	5,40	5,34	1241
14.	$(n\text{-}C_4H_9)_2BSn\text{-}C_4H_9$	125-126/13	0,8324	1,554	5,06	5,01	1316
15.	$(n\text{-}C_6H_{13})_2BSn\text{-}C_4H_9$	118-120/0,5	0,8177	1,4368	4,16	4,12	1605

Étude magnétooptique. — Les rotations magnétiques moléculaires $[\rho]_M$ figurent dans la dernière colonne du tableau I. Ces résultats sont exprimés en millionièmes de radians (μrad) et ont été obtenus dans les conditions expérimentales habituelles [$\lambda = 0{,}578\,\mu$, $t = 20°C$ ([11])].

La contribution d'un chaînon—CH_2— restant dans tous les cas très voisine de la valeur habituelle soit 73 μrad, il semblerait légitime d'utiliser les valeurs de $[\rho]_M$ pour chercher à atteindre le module de la liaison B—S. Cependant un examen plus approfondi des résultats amène à constater que la substitution progressive des restes soufrés par des groupements alcoyliques ne s'accompagne pas d'une variation uniforme de la rotation moléculaire. C'est ainsi que, la comparaison des différents termes de la série $R_nB(SR)_{3-n}$ (avec $n = 0, 1, 2, 3$, et par exemple $R = n - C_4H_9$) :

	Composés. B(SR)3.	RB(SR)2.	R2BSR.	R3B ([12]).
$[\rho]_M$	1701	1560	1316	1038
$\delta[\rho]_M$	141 (B(SR)3 → RB(SR)2)	244 (RB(SR)2 → R2BSR)	278 (R2BSR → R3B)	

montre que la différence $\delta[\rho]_M$ croît avec le nombre des substitutions. C'est dire que les rotations des liaisons B—C et B—S ne doivent pas conserver dans ces composés des valeurs rigoureusement constantes. Dans ces conditions il paraît préférable, pour le moment, d'utiliser dans une systématique de rotations les contributions des groupements fonctionnels pris dans leur ensemble, soit

$$\rho\left(\cdot\cdot\ S{-}B\begin{matrix}\diagup S\\ \diagdown S\end{matrix}\right) = 420\,\mu\text{rad},\qquad \rho\left(-\ C{-}B\begin{matrix}\diagup S\\ \diagdown S\end{matrix}\right) = 403\,\mu\text{rad},$$

$$\rho\left(\cdots C{-}B\begin{matrix}\diagup S\\ \diagdown C\end{matrix}\right) = 287\,\mu\text{rad}.$$

On peut cependant atteindre l'ordre de grandeur de la liaison B—S en supposant, arbitrairement, que la liaison B—C conserve ici un module constant, et égal à la valeur précédemment déterminée, soit 45 μrad ([12]). On trouve alors :

	Composés.		
	$B(SR)_3$.	$RB(SR')_2$.	R_2BSR'.
ρ(B—S) (μrad)	140	179	197

Ceci suffit à établir un résultat qui pour nous est essentiel à savoir que, quelle que soit la valeur exacte du module de la liaison B—S existant dans ces combinaisons, cette liaison demeure très différente de la liaison de coordination $\bar{B}$—$\bar{S}$ qui se caractérise par des rotations beaucoup plus faibles et même négatives [— 369 μrad dans $F_3B.SR_2$ et — 26 μrad dans $Cl_3B.SR_2$ ([13])].

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3283.
([2]) J. Goubeau et H. W. Wittmeier, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 270, 1952, p. 16.
([3]) M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1345.
([4]) M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 748.
([5]) B. M. Mikhailov et Yu. N. Bubnov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk*, 1962, p. 1378.
([6]) B. M. Mikhailov, T. K. Kozminskaya, N. S. Fédotov et V. A. Dorokhov, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 127, 1959, p. 1023.
([7]) B. M. Mikhailov et T. K. Kozminskaya, *Zh. obshch. Khim.*, 30, 1960, p. 3619.
([8]) B. M. Mikhailov et T. K. Kozminskaya, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk*, 1962, p. 256.
([9]) B. M. Mikhailov et Yu. N. Bubnov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk*, 1959, p. 172.
([10]) B. M. Mikhailov et Yu. N. Bubnov, *Zh. obshch. Khim.*, 31, 1961, p. 150.
([11]) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.
([12]) J.-P. Laurent, non publié.
([13]) J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 677.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évolution des coefficients de diffusion de* ^{6}Li, ^{22}Na *et* ^{42}K *dans les systèmes* KNO_3-$LiNO_3$ *fondus.* Note (*) de MM. **Frédéric Lantelme** et **Marius Chemla**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients de diffusion D_{Li}, D_{Na} et D_K ont été déterminés dans divers mélanges KNO_3-$LiNO_3$ de composition pondérale variant de 4 à 99 % en $LiNO_3$. Les rapports D_{K}/D_{L}, D_{L}/D_{N}, D_{Na}/D_{L} ainsi mesurés sont plus voisins de l'unité que la relation de Stokes-Einstein ne le laisse prévoir : cette différence peut être expliquée par un processus de migration polyionique. La variation des coefficients de diffusion en fonction de la composition du mélange confirme également cette hypothèse.

Dans une publication récente [1] nous avons montré que la détermination des coefficients de diffusion permettait de préciser le mécanisme des migrations ioniques dans les milieux fondus; l'étude mathématique de ces mouvements a été développée par la théorie des coefficients de friction de Laity [2]. Il nous a paru intéressant d'étendre notre méthode aux systèmes KNO_3-$LiNO_3$ fondus. En effet, au cours d'expériences d'électromigration à contre-courant [3] effectuées dans ces mélanges, nous avons constaté l'existence d'une composition pour laquelle les mobilités électriques des deux cations Li^+ et K^+ deviennent égales. Pour approfondir l'étude de ce phénomène nous avons déterminé dans ces mélanges les coefficients de diffusion du lithium, du potassium et du sodium, ce dernier élément étant introduit à l'état de traces. Ces expériences vont permettre de connaître la variation des coefficients D en fonction de la composition du milieu et, d'autre part, pour chaque milieu déterminé, l'influence du rayon ionique des particules envisagées.

Le principe de la méthode de mesure consiste à suivre simultanément la diffusion des éléments à l'aide des isotopes radioactifs ^{22}Na et ^{42}K et de l'isotope stable ^{6}Li : le mélange KNO_3-$LiNO_3$, marqué par ces trois isotopes, est introduit dans un tube capillaire en silice fermé à une extrémité; ce tube est ensuite plongé dans un bain inactif de même composition chimique. Pour éviter toute décomposition des nitrates fondus ces expériences sont effectuées sous atmosphère d'azote additionné d'anhydride azotique préparé par action de l'acide nitrique sur l'anhydride phosphorique. Les coefficients de diffusion D sont déduits des concentrations initiales C_0 et finales C_f des isotopes dans le capillaire suivant la relation [4] : $D = -(4l^2/\pi^2 t)\log_e[(\pi^2/8)(C_f/C_0)]$, l étant la longueur du capillaire et t le temps de diffusion. Les concentrations C_0 et C_f des radioéléments ^{22}Na et ^{42}K sont données directement par des mesures d'activités. Dans le cas particulier du lithium, le bain extérieur, préparé à partir de $LiNO_3$ naturel, contient déjà ^{6}Li à une concentration C_N; le rapport C_f/C_0 doit alors être remplacé par l'expression $(C_f - C_N)/(C_0 - C_N)$.

La teneur du sel en ^6Li est calculée à partir du rapport isotopique $^6Li/^7Li$ trouvé à l'aide d'un spectromètre de masse à déviation constante; la source d'ions est constituée par un filament de tungstène chauffé sur lequel on a déposé quelques microgrammes de sel à analyser. Comme l'analyse isotopique est effectuée sur un mélange KNO_3-$LiNO_3$ les ions K^+ peuvent créer un bruit de fond gênant et pour éviter cet inconvénient le $LiNO_3$ est, au préalable, purifié par extraction à l'alcool isoamylique. D'autre part, l'émission thermoionique utilisée dans la source introduit une légère erreur systématique du fait que le ^6Li est émis plus facilement que le ^7Li; nous avons tenu compte de cet effet en faisant intervenir un facteur de correction d'effet isotopique calculé en mesurant par notre méthode un échantillon étalon de $LiNO_3$ dont la composition isotopique absolue a été préalablement déterminée par M. G. Nief du Commissariat à l'Énergie Atomique.

Nous avons examiné plusieurs mélanges KNO_3-$LiNO_3$ de composition pondérale en $LiNO_3$ variant de 4 à 99 %. Chaque expérience comporte six capillaires de diffusion; les résultats, rassemblés dans le tableau I, sont connus avec une précision de $\pm$ 3 %. La variation des coefficients de diffusion en fonction de la température permet d'évaluer à $\pm$ 15 % près l'énergie d'activation W des différents ions (tableau I).

TABLEAU I. — *Coefficients de diffusion de* Li, Na *et* K *dans les mélanges* KNO_3—$LiNO_3$.

Composition pondérale.	Température (°C).	Coefficients de diffusion ($D \times 10^5 cm^2/s$). D_{Li}.	D_{Na}.	D_K.	Énergie d'activation à 350°C [W (kcal/mole)].
$LiNO_3$, 99 % / KNO_3, 1 %	351,0	2,69	2,48	1,92	$W_{Li} = 4,5$
	311,0	2,12	1,95	1,52	$W_{Na} = 4,6$
	282,5	1,69	1,55	1,17	$W_K = 4,7$
	262,0	1,41	1,30	0,99	
$LiNO_3$, 75 % / KNO_3, 25 %	348,7	2,58	2,41	1,91	$W_{Li} = 4,8$
	314,0	2,05	1,89	1,50	$W_{Na} = 5,2$
	279,5	1,57	1,42	1,13	$W_K = 5,1$
$LiNO_3$, 50 % / KNO_3, 50 %	348,3	2,40	2,27	1,88	$W_{Li} = 4,7$
	315,0	1,95	1,81	1,47	$W_{Na} = 5,0$
	278,5	1,47	1,35	1,06	$W_K = 5,6$
$LiNO_3$, 34 % / KNO_3, 66 %	352,0	2,27	2,13	1,81	$W_{Li} = 5,1$
	298,0	1,54	1,45	1,16	$W_{Na} = 5,2$
	234,0	0,85	0,77	0,62	$W_K = 5,7$
	197,5	0,59	0,56	0,44	
$LiNO_3$, 25 % / KNO_3, 75 %	350,0	2,20	2,07	1,71	$W_{Li} = 4,8$
	313,5	1,72	1,59	1,29	$W_{Na} = 5,2$
	274,0	1,29	1,15	0,92	$W_K = 5,6$
$LiNO_3$, 4 % / KNO_3, 96 %	383,8	2,59	2,33	1,93	$W_{Li} = 4,8$
	366,5	2,24	2,04	1,75	$W_{Na} = 5,0$
	330,7	1,85	1,65	1,36	$W_K = 5,3$
	330,2	1,82	1,63	1,37	

Pour connaître l'influence de la composition du mélange sur la diffusion des trois éléments étudiés nous avons tracé, à partir des données précédentes, les courbes isothermes des coefficients de diffusion en fonction de la concentration molaire (*fig.* 1); nous avons également fait figurer sur ces courbes les valeurs déterminées précédemment [1] dans KNO_3 pur; en outre, aux extrémités du système, les valeurs de D_{Li} dans $LiNO_3$ pur et D_K dans KNO_3 pur sont en bon accord avec celles trouvées précédemment par Dworkin et coll. [5]. Dans tous les cas nos expériences montrent que l'ion le plus petit diffuse le plus rapidement; ce classement est conforme à la relation de Stokes-Einstein qui indique que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel au rayon ionique; cependant, les rapports D_K/D_{Li}, D_K/D_{Na}, D_{Na}/D_{Li} ainsi calculés devraient avoir respectivement pour valeur 0,45, 0,72 et 0,63, alors que les nombres trouvés expérimentalement sont toujours plus près de l'unité comme le montre la figure 2. Ces écarts peuvent être expliqués par l'hypothèse des déplacements polyioniques que nous avons déjà développée [6] : par suite des attractions électrostatiques un ion peut entraîner dans son mouvement un ou plusieurs ions de signe opposé. L'encombrement de ces associations varie peu en fonction des différents cations, ce qui rend compte des différences observées.

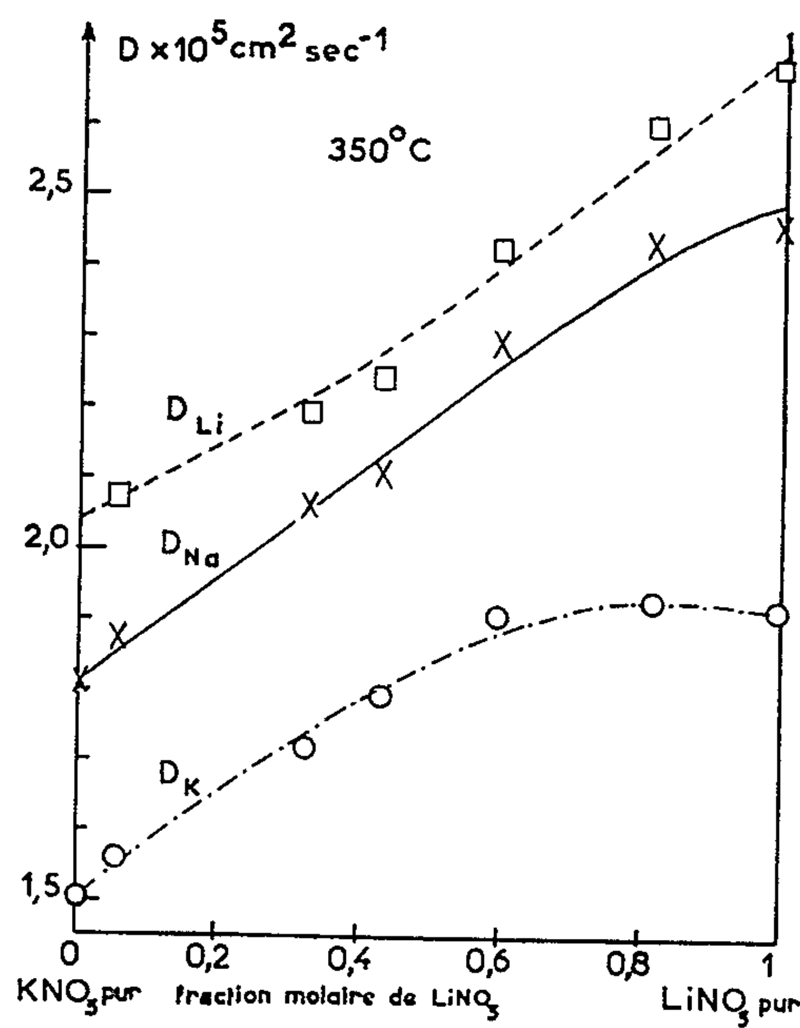


Fig. 1

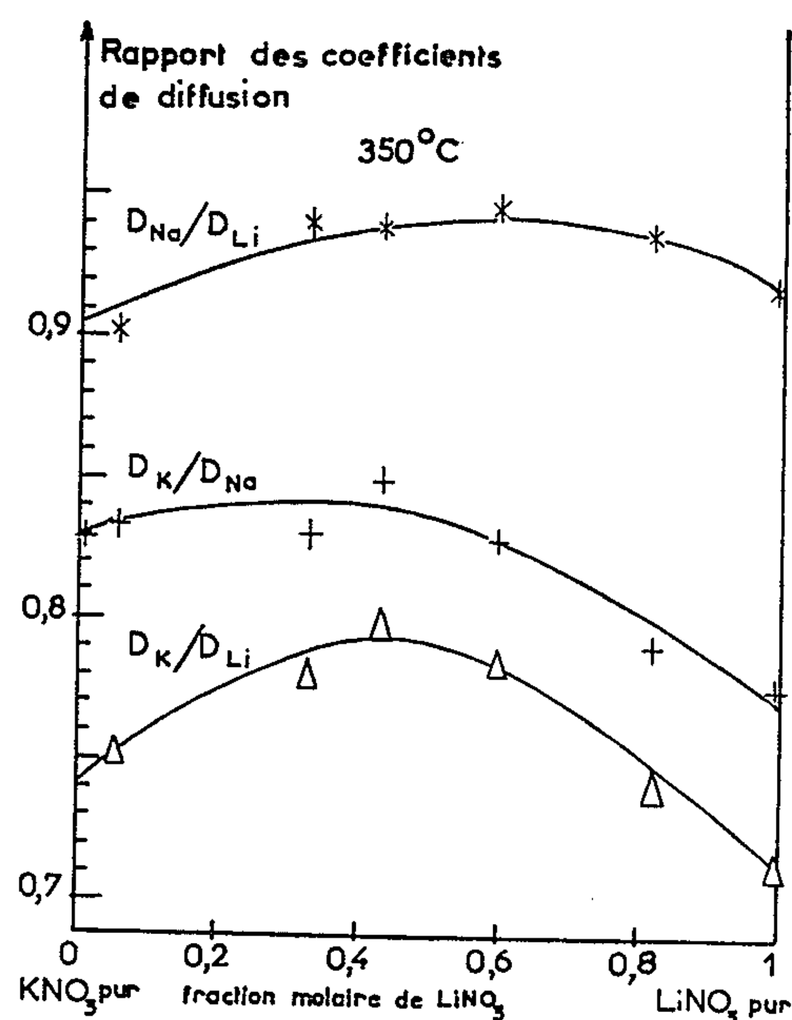


Fig. 2

D'autre part, l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la composition du mélange semble également confirmer ce mécanisme de migration. En effet, si l'on considère les propriétés physiques d'un mélange de sels, on constate que ces propriétés ne varient en général pas d'une

façon linéaire en fonction de la composition, car la présence d'ions de différentes grosseurs diminue l'énergie réticulaire comme le montre en particulier l'abaissement important de la température de fusion; du point de vue cinétique, ceci se traduit d'ailleurs par une diminution de la viscosité (7) : on devrait donc s'attendre, d'après la loi de Stokes, à observer dans les mélanges des coefficients de diffusion plus élevés que dans les sels purs. Mais ce raisonnement n'est valable que si les particules diffusent suivant le même processus quel que soit le milieu envisagé; or, dans les mélanges, la diminution de la cohésion favorise les associations anions-cations ce qui tend à diminuer les coefficients de diffusion contrairement à l'effet précédent. En outre, pour des cations de même charge, les attractions électrostatiques étant d'autant plus faibles que l'ion est plus volumineux, il y a compétition entre les différents cations dans le mécanisme d'association. Donc l'influence de ces associations qui atténuent l'effet dû à l'abaissement de la viscosité est plus marquée dans le cas du lithium et du sodium que dans celui du potassium. Les courbes des coefficients de diffusion de la figure 1 montrent bien que la déviation positive par rapport à la linéarité n'apparaît nettement que dans le cas du potassium.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) F. Lantelme et M. Chemla, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 969.
(2) R. W. Laity, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 79, 1960, p. 997.
(3) F. Lantelme et M. Chemla, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 250.
(4) A. C. Wahl et N. A. Bonner, *Radioactivity applied to chemistry*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 77, 1951, p. 507.
(5) A. S. Dworkin, R. B. Escue et E. R. Van Artsdalen, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 872.
(6) F. Lantelme et M. Chemla, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2200.
(7) C. E. Fawsitt, *J. Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 1299.

(Laboratoire de Physique nucléaire, Collège de France, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation de la variation de la fréquence fondamentale d'absorption dans l'ultraviolet lointain des halogénures alcalins au cours de la fusion.* Note (*) de MM. **Jerzy Zarzycki** et **Francis Naudin**, présentée par M. Maurice Ponte.

En comparant les variations de l'énergie $E = h\nu_1$, associée à la fréquence fondamentale ν_1 d'absorption dans l'ultraviolet lointain des halogénures alcalins au cours de la fusion et calculée à partir des mesures magnétooptiques, à une expression théorique du type $E = A + B d^{2/3}$ (d, masse spécifique; A et B, constantes), on montre que l'abaissement de l'énergie E est plus faible que celui prévu par cette formule. Ceci confirme l'existence d'une structure lacunaire des halogénures fondus et permet de préciser le modèle déduit de l'étude de diffraction X.

Dans une Note précédente [1] on a calculé en fonction de la température, à partir des mesures magnétooptiques, les variations de la fréquence fondamentale d'absorption dans l'ultraviolet lointain des halogénures alcalins suivants : LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr, KI et CsI. Cette étude a fait apparaître une discontinuité au passage par le point de fusion.

Pour rendre compte des variations du spectre ultraviolet d'absorption avec la température, Cleaver, Rhodes et Ubbelohde [2] ont proposé un modèle simplifié dans lequel l'électron en état d'excitation provenant de l'anion est supposé localisé dans un puits de potentiel sphérique défini approximativement par la couche des cations adjacents. Dans ces conditions, l'énergie E correspondant au maximum de la bande d'absorption est donnée par la formule

$$E = A + \frac{h^2}{8\mu r^2}, \qquad (1)$$

où A est un terme constant indépendant de la température, h la constante de Planck, μ la masse de l'électron et r le rayon du puits de potentiel qui retient l'électron excité. En supposant que r est sensiblement proportionnel à la distance de contact $r^- + r^+$ de l'anion et du cation, on peut introduire la relation $r^3 d = \text{Cte}$, d étant la masse spécifique du milieu et l'équation (1) prend alors la forme

$$E = A + B d^{\frac{2}{3}}, \qquad (2)$$

A et B étant des constantes indépendantes de la température. En construisant à partir des données expérimentales, les courbes $E = f(d^{2/3})$, on constate qu'elles comportent effectivement une partie linéaire s'étendant depuis 20°C jusqu'à une température située environ à 250°C au-dessous du point de fusion et qu'une relation du type (2) s'applique à cet intervalle. Le tableau I renferme les valeurs des constantes A et B déterminées de cette manière pour les différents corps étudiés. A partir du coefficient B on peut alors déduire le rayon r du puits de potentiel. On constate que

la valeur r_{20} ainsi trouvée à 20°C est comprise entre le rayon r^- de l'anion et la distance de contact $r^- + r^+$ de l'anion et du cation (tableau I), en accord suffisant avec l'hypothèse du début.

TABLEAU I.

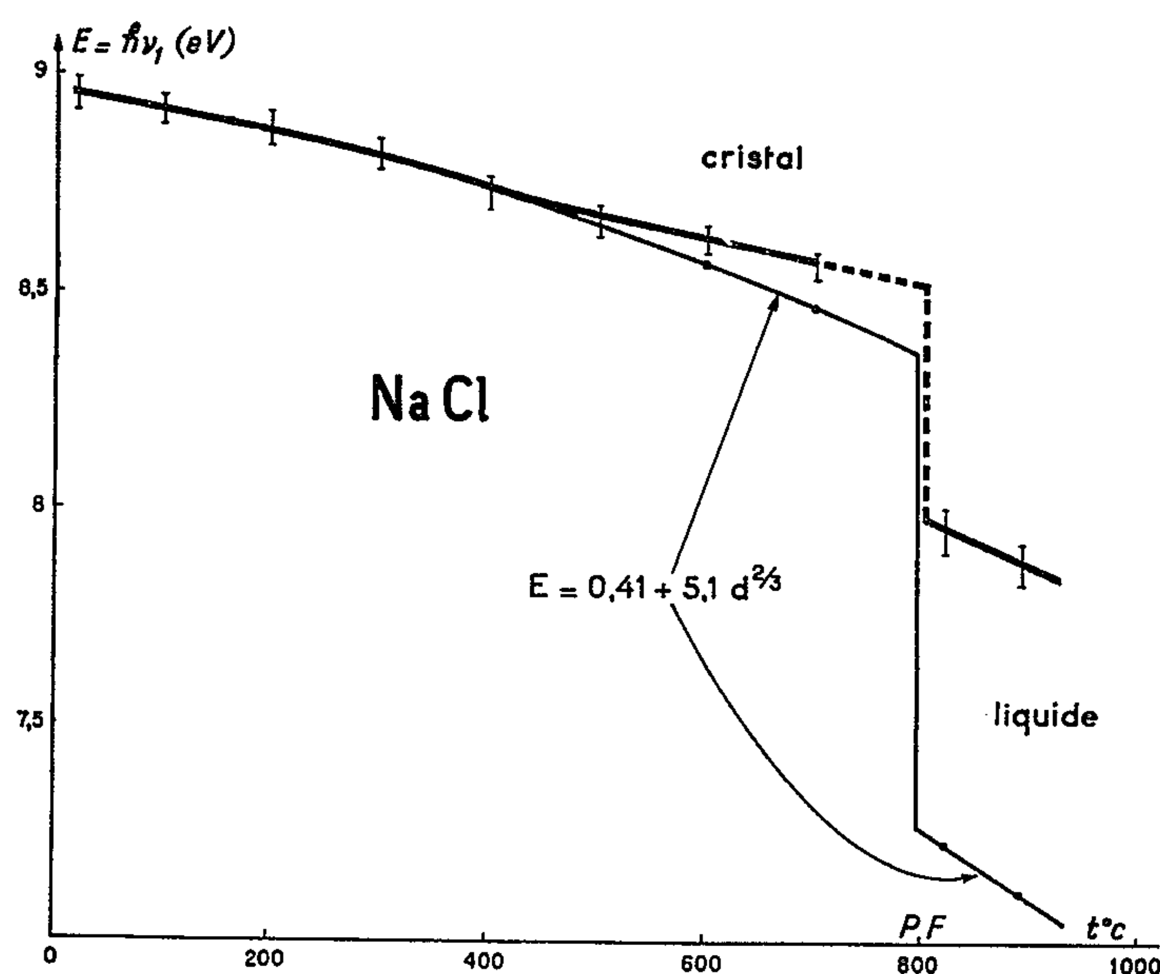
Résultats des calculs relatifs aux variations de l'énergie $E = h\nu_1$ *des halogénures alcalins au cours de la fusion.*

	LiF.	NaF.	NaCl.	KCl.	KBr.	KI.	CsI.
A (eV)	— 3,95	— 1,33	0,41	0,57	0,87	0,69	1,02
B $(eV.g^{-\frac{2}{3}}.cm^2)$	10,25	7,3	5,1	5,2	3,5	2,8	2,1
r_{20} (Å)	1,39	1,69	2,10	2,14	2,34	2,44	2,55
r^- (Å)	1,36	1,36	1,81	1,81	1,95	2,16	2,16
$r^- + r^+$ (Å)	1,96	2,31	2,76	3,14	3,28	3,49	3,85
d_{PF} $(g.cm^{-3})$	2,28	2,44	1,95	1,78	2,47	2,83	4,11
d_L $(g.cm^{-3})$	1,79	1,95	1,55	1,53	2,13	2,45	3,21
d^i_{PF} $(g.cm^{-3})$	2,36	2,51	1,99	1,80	2,51	2,88	4,16
d^i_L $(g.cm^{-3})$	2,11	2,30	1,81	1,70	2,33	2,64	3,56
ε (%)	3,4	3,2	2	1,1	1,5	1,7	1,2
χ (%)	11,8	9,1	10	5,9	7,7	9,1	16,8
η (%)	15,2	15,2	14,3	10	8,6	7,2	9,8
δ (%)	27,2	25	26	16,2	16	15,5	28

En utilisant les valeurs de A et B déterminées précédemment, nous avons tracé, pour chaque corps étudié, la courbe théorique de variation de l'énergie E en fonction de la température t, en supposant que la relation (2) se trouve vérifiée dans tout l'intervalle de température, aussi bien dans le cristal que dans le liquide, et nous avons comparé cette courbe à la courbe obtenue expérimentalement (à partir des mesures magnéto-optiques). La figure donnée à titre d'exemple, montre les résultats obtenus de cette manière dans le cas du NaCl. On constate que pour le solide, l'expansion du réseau du cristal permet d'expliquer la décroissance de E jusqu'à la température $t = 550$°C environ. La divergence entre la courbe théorique et la courbe expérimentale au-delà de cette température peut s'expliquer par l'apparition des défauts du réseau. Le désaccord est encore plus frappant pour le *liquide* pour lequel la relation théorique (2) conduit à une valeur de E beaucoup plus faible que celle observée expérimentalement (7,3 eV au lieu de 8,0 eV pour NaCl au point de fusion, *fig.*).

On peut faire coincider la courbe calculée avec la courbe expérimentale à condition de définir des masses spécifiques fictives « *internes* » pour le solide et pour le liquide au point de fusion, soient d^i_{PF} et d^i_L calculées respectivement par l'équation (2) à partir des valeurs expérimentales de l'énergie E du solide et du liquide au point de fusion. d^i_{PF} est supérieure à la masse spécifique d_{PF} du solide au point de fusion, on peut considérer qu'elle représente la masse spécifique du réseau *dense*, corrigée de l'effet des lacunes. Le rapport $\varepsilon = (d^i_{PF} - d_{PF})/d^i_{PF}$ représente le pour-

centage en volume des lacunes du solide au point de fusion. De même d_L^l est supérieure à la masse spécifique d_L macroscopique du liquide au point de fusion. L'étude des sels fondus par la diffraction des rayons X conduit à adopter un modèle « lacunaire » ([3]) dans lequel le liquide est supposé constitué par des amas ioniques ou « îlots » séparés les uns des autres par des « fissures fluctuantes »; chaque îlot se compose en moyenne d'une ou deux couches d'ions entourant un ion central, l'ordre à courte distance régnant dans chaque îlot étant sensiblement le même que celui du cristal au point de fusion. Avec ce modèle le rapport $\eta = (d_L^l - d_L)/d_L^l$



Variation de l'énergie $E = h\nu_1$ dans le cas du NaCl.
En gros trait : courbe expérimentale d'après les mesures magnétooptiques.
En trait fin : courbe calculée à partir des variations de la masse spécifique.

représente le rapport du volume des trous (fissures fluctuantes) rapporté au volume total du liquide au point de fusion, alors que le rapport $\chi = (d_{PF}^l - d_L^l)/d_L^l$ mesure l'expansion de chacun des îlots constituant le liquide rapportée au volume du réseau dense du solide avant la fusion. Le tableau I renferme les résultats des calculs concernant d_{PF}^l et d_L^l et celui des rapports ε, η et χ. L'introduction des masses spécifiques « internes » d_{PF}^l et d_L^l peut être justifiée par le fait que le rayon du puits de potentiel ne dépend en principe que de la couche des cations immédiatement adjacente à l'anion, donc uniquement de l'ordre à courte distance du réseau *dense* et peut être supposé indépendant de la présence des trous et des lacunes dans la structure. En calculant les rayons du puits de potentiel r_L^l et r_{PF}^l correspondant respectivement aux masses spécifiques d_L^l et d_{PF}^l, on constate qu'ils sont peu différents (la variation relative est égale à $\chi/3$). La discontinuité d'énergie de la bande déduite

des mesures magnétooptiques [*cf.* figure dans ([1])] correspond donc à cette légère variation du rayon du puits de potentiel, ou, autrement dit, à la légère expansion du réseau des îlots par rapport à celui du cristal, tandis que l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe calculée du *liquide* correspond à l'apparition des trous ou « fissures fluctuantes ». Il devient donc possible de séparer ces deux effets et de les comparer à l'expansion totale $\delta = (d_{PF} - d_L)/d_L$ mesurée au point de fusion ([4]).

Entre les rapports ε, η, χ et δ il existe la relation évidente $(1 - \varepsilon)(1 + \eta) = (1 - \chi)(1 + \delta)$ et l'intérêt du tableau I réside dans la décomposition de l'expansion totale δ en ses composantes : ε (lacunes du solide avant le point de fusion), χ (expansion du réseau dense se morcelant en îlots) et η (trous ou fissures fluctuantes). Le pourcentage des lacunes ε passe par un minimum pour KCl, la proportion en volume des trous η décroît régulièrement depuis LiF jusqu'à KI. Les variations de la quantité η que nous venons de définir sont plus régulières que celles de l'expansion relative totale δ observée expérimentalement au cours de la fusion. Remarquons que l'expansion du réseau χ au cours du morcelement en « îlots » représente une part appréciable de la dilatation totale observée au cours de la fusion. Pour les fluorures χ est plus petit que η, pour les sels à gros anions tels que KBr et KI, χ et η sont du même ordre de grandeur, pour CsI enfin, qui présente un changement de structure au point de fusion ([5]) χ est nettement plus grand que η.

Cette méthode permet donc de préciser davantage le modèle « lacunaire » déduit des études aux rayons X en montrant l'importance respective des différents modes d'expansion de la structure contribuant à un accroissement global du volume au cours de la fusion.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) J. ZARZYCKI et F. NAUDIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3163.

([2]) B. CLEAVER, E. RHODES et A. R. UBBELOHDE, *Disc. Faraday Soc.*, n° 32, 1961, p. 22.

([3]) J. ZARZYCKI, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 44 A; 18, 1957, p. 65 A; 19, 1958, p. 13 A; *Disc. Faraday Soc.*, n° 32, 1962, p. 38; *Verres et réfractaires*, 11, 1957, p. 3.

([4]) H. SCHINKE et F. SAUERWALD, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 287, 1956, p. 313.

([5]) J. W. JOHNSON, P. A. AGRON et M. A. BREDIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2734.

(Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, 52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.)

THERMOCHIMIE. — *Mesure directe de la chaleur de formation des oxydes non stœchiométriques* FeO_{1+x} *à* 800°C. Note (*) de MM. **Paul Gerdanian** et **Maurice Dodé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré qu'il était possible de mesurer directement des chaleurs d'oxydation à 800°C à l'aide du microcalorimètre Ed. Calvet à haute température. La même méthode est utilisée pour déterminer les chaleurs de formation des oxydes non stœchiométriques FeO_{1+x}. Nous envoyons des petites quantités d'oxygène, de l'ordre du milligramme, et parfaitement connues, sur une masse de $Fe\,O_{1+x}$ homogène de l'ordre du gramme et formant un bloc unique, de forme cylindrique, placé dans le tube laboratoire en silice. L'oxygène introduit est consommé très rapidement et, au bout d'une vingtaine de minutes, nous n'observons plus aucun effet thermique. La seule question qui importe dès lors est de savoir à quelle réaction chimique correspond la quantité de chaleur mesurée. Dans la zone d'homogénéité du $Fe\,O_{1+x}$, seul cet oxyde est stable; mais il aurait pu se faire que la réaction d'oxydation ne conduise pas immédiatement à l'état le plus stable. Il était donc nécessaire de connaître la vitesse d'atteinte de l'équilibre thermodynamique lors de l'action de l'oxygène sur du protoxyde de fer homogène.

Nous avons étudié cette réaction sur un fil d'oxyde ferreux en suivant les variations de sa résistance électrique. Marion a montré [2] qu'il est possible de fabriquer des fils de protoxyde de diverses compositions et de mesurer leur résistance. Nous avons repris ces expériences en utilisant un fil de clavecin (Merck) de 0,2 mm de diamètre, d'une longueur de quelques centimètres et de poids connu. Ce fil est oxydé, à 800°C, à l'état de protoxyde de composition bien définie, à l'aide de mélanges H_2-H_2O appropriés, et la résistance mesurée. Nous avons vérifié que cette résistance est une fonction bien définie de la composition, dans le domaine d'homogénéité. Cette résistance varie très vite avec le degré d'oxydation, passant de 134,80 Ω pour $Fe\,O_{1,0634}$ à 82,2 Ω pour $Fe\,O_{1,1078}$ et constitue une mesure précise de celle-ci.

Ayant préparé un fil de composition particulière $Fe\,O_{1+x_1}$, repérée par sa résistance R_1, nous l'oxydons à 800°C par l'introduction d'une petite quantité connue d'oxygène comme nous le faisons pour les mesures calorimétriques. La quantité de fer connue par pesée au départ, il est possible de calculer la composition de l'oxyde à l'équilibre thermodynamique $Fe\,O_{1+x_2}$ et par suite de prévoir sa résistance R_2. Nous observons une chute très rapide de la résistance qui, au bout de 5 mn, reste ensuite remarquablement stable. La valeur expérimentale observée se confond pratiquement avec la valeur calculée, comme on peut le voir sur le tableau I où sont consignés les résultats de deux essais. On constate donc que la vitesse d'homogénéi-

sation est très grande pour une masse compacte d'oxyde ferreux. Mais il n'est pas, *a priori*, certain qu'il en soit de même pour les poudres, ou les frittés, la diffusion intergranulaire risquant d'être lente. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé un échantillon massif de protoxyde. Nous l'obtenons par oxydation, contrôlée à la thermobalance, d'une plaquette de fer Armco de 0,3 mm d'épaisseur façonné sous forme d'un cylindre de 10 mm de hauteur et 10 mm de diamètre. La composition est finalement ajustée à la valeur limite du domaine à 800°C par transfert d'oxygène avec une masse de fer et de protoxyde limite. Cette méthode, qui nous a permis de déterminer de façon très précise les limites du domaine ($FeO_{1,0500}$-$FeO_{1,1149}$) a été décrite dans une Note précédente.

TABLEAU I.

	Valeurs initiales.		Valeurs finales expérimentales.		Valeurs finales calculées.	
	R_1 (Ω).	$1+x_1$.	R_2 (Ω).	$1+x_2$.	R_2 (Ω).	$1+x_2$.
1er essai	128,3	1,0651	98,0	1,0866	98,5	1,0861
2e essai	124,7	1,0670	97,0	1,0876	96,8	1,0878

Nous avons effectué trois expériences. Les résultats de la première série de mesures sont consignés dans le tableau II. Dans la première colonne se trouvent les variations de composition correspondant aux petites oxydations successives; dans la deuxième les quantités de chaleur recueillies, rapportées à 1 mole de FeO_{1+x}. Les grandeurs portées dans la colonne 4 sont obtenues en adoptant pour chaleur de formation de $FeO_{1,0500}$ la valeur + 66,33 kcal, calculée à 800° à partir des données de l'IRSID ([3]). En portant $1+x$ en abscisse et Q^0_{1073} en ordonnée on obtient une droite dans le domaine du protoxyde. Les écarts à la linéarité ne peuvent être mis en évidence que sur un graphique à grande échelle. Pour les apprécier nous avons porté dans la colonne 5 les pentes des segments de droite joignant deux points expérimentaux consécutifs. Or dans le diagramme utilisé, l'enthalpie spécifique (molaire partielle) de l'oxygène dans l'oxyde $h^M_{O_2}$ est représentée par la pente de la tangente à la courbe $Q(1+x)$, au signe près. Ainsi chaque valeur portée dans la colonne 5 est une moyenne de $-h^M_{O_2}$ entre deux points expérimentaux consécutifs. Il est possible d'admettre qu'elle représente la valeur de $-h^M_{O_2}$ pour la composition intermédiaire, sans modifier sensiblement la précision.

Ainsi les mesures calorimétriques nous permettent d'obtenir directement Q^0_{1073} et $h^M_{O_2}$.

Nous observons une cassure de la courbe $Q(1+x)$ à la limite de la phase FeO_{1+x}, ainsi que l'atteste l'augmentation brusque de $\Delta Q/\Delta x$. Dans le domaine à deux phases FeO-Fe_3O_4 les mesures sont beaucoup moins précises car les réactions deviennent de plus en plus lentes et nous ne savons plus si l'équilibre thermodynamique est encore atteint. Nous avons cherché à représenter l'ensemble des valeurs de Q^0_{1073} des trois

TABLEAU II.

Δx.	Δ^0_{1073} (kcal/mole de FeO_{1+x}).	$1+x$.	Q^0_{1073} (kcal/mole de FeO_{1+x}).	$\frac{\Delta Q^0_{1073}}{\Delta x}$. (kcal).
–	–	1,0500	66,330	–
0,005 54	0,381 2	1,055 5	66,711	68,80
0,006 54	0,451 2	1,061 2	67,162	68,99
0,006 13	0,418 6	1,068 2	67,581	68,29
0,007 06	0,505 7	1,075 3	68,087	71,63
0,007 19	0,510 1	1,082 5	68,597	70,94
0,007 70	0,560 3	1,090 2	69,157	72,77
0,007 45	0,538 3	1,097 6	69,695	72,25
0,007 63	0,556 7	1,105 2	70,252	72,96
0,008 72	0,630 9	1,114 0	70,883	72,35
0,008 90	0,665 6	1,122 9	71,549	74,79
0,009 00	0,673 7	1,131 9	72,223	74,85
0,008 50	0,620 5	1,140 4	72,844	73,00
0,008 97	0,673 2	1,149 4	73,517	75,05
0,008 40	0,618 2	1,157 8	74,135	73,60
0,008 84	0,668 9	1,166 6	74,804	75,67

séries d'expériences, correspondant au domaine du protoxyde, par une fonction du premier degré en x, à l'aide de la méthode des moindres carrés. Il vient

(I) $$Q_{cal} = 70\,140\,x + 62\,820$$

et la valeur maximale de l'écart relatif entre les valeurs expérimentales et calculées est inférieure à 3 %. Or l'intervalle de confiance à 95 % pour une mesure individuelle est de 3 % environ, il est donc inutile de rechercher une représentation plus fine des résultats expérimentaux. En utilisant la même méthode nous avons représenté l'ensemble des valeurs de $-h^{M}_{O_2}$ dans le domaine d'homogénéité, en fonction de la variable $\theta = x/(1+x)$, cette forme particulière ayant été choisie parce qu'elle se présente dans les nombreux modèles ou l'on fait intervenir des interactions par paires :

(II) $$-h^{M}_{O_2,\,cal} = 80\,000\,\theta + 64\,700.$$

Nous avons constaté que la régression (II) est significative avec un écart type d'estimation de 880 cal. Les erreurs quadratiques moyennes sont respectivement de 10150 et 2 800 calories sur le coefficient de θ et sur le terme constant.

On pourrait penser qu'il existe une contradiction entre (I) et (II), mais il n'en est rien car la relation (I), purement formelle, ne possède aucune signification physique, et il est impossible d'en déduire la forme de la fonction théorique reliant la chaleur de formation à la composition. En particulier la dérivée de (I) ne représente pas nécessairement $-h^{M}_{O_2}$, le fait que cette dérivée soit constante n'implique pas qu'il en soit de même de $h^{M}_{O_2}$, ce qui signiefirait que le système se comporte comme un mélange hétérogène ou comme une solution idéale.

Jusqu'à présent des trois grandeurs molaires partielles de l'oxygène dans l'oxyde $g^{M}_{O_2}$, $h^{M}_{O_2}$, $s^{M}_{O_2}$ seule $g^{M}_{O_2}$ était directement accessible à l'expérience au moyen des équilibres physicochimiques entre le protoxyde de fer et une phase oxydoréductrice appropriée. La mesure calorimétrique de $h^{M}_{O_2}$ rend possible le calcul de $s^{M}_{O_2}$ à l'aide de la relation $g^{M}_{O_2} = h^{M}_{O_2} - T s^{M}_{O_2}$.

Nous pensons calculer ainsi cette valeur instantanée avec une précision bien supérieure à celle qu'on peut obtenir par l'emploi de l'équation $s^{M}_{O_2} = -\partial g^{M}_{O_2}/\partial T$.

Disposant ainsi de valeurs précises de $h^{M}_{O_2}$ et de $s^{M}_{O_2}$ il devient possible de faire un choix parmi les différents modèles qu'on peut imaginer pour représenter la constitution des composés non stœchiométriques.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) GERDANIAN, MARUCCO et DODÉ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2591.

(2) F. MARION, *Revue Doc. Métallurgiques*, 24, 1955, p. 87.

(3) *Recueil des données thermodynamiques à l'usage des Chimistes*, I.R.S.I.D., série B, n° 26, novembre 1955.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Le α, α-diphényl-β-picrylhydrazyl (DPPH), étalon de résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de MM. **Jean-Victor Zanchetta**, **André Marchand** et **Adolphe Pacault**, transmise par M. Paul Pascal.

Le DPPH est encore un étalon couramment utilisé en résonance paramagnétique électronique (R. P. E.). Ce radical est vendu par des fabricants de produits chimiques et l'on considère souvent que le produit est parfaitement pur.

Or, aucune tentative sérieuse n'a été faite afin de connaître le taux de dissociation du radical par des méthodes autres que la R. P. E. [(1) à (6)]. Nous avons pu montrer (7) que, si l'on peut ainsi sélectionner grossièrement un échantillon, on ne peut, en aucun cas, évaluer de façon précise son degré de pureté.

Le DPPH forme avec le benzène un complexe équimoléculaire [(1), (6), (8), (9), (10)]. Les résultats concernant les autres solvants sont peu précis, et souvent contradictoires. Nous avons entrepris l'étude d'échantillons de DPPH cristallisés dans le benzène, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Étude de la quantité de solvant fixé. — Des analyses thermogravimétriques, ainsi que la cinétique d'élimination du solvant (à 80°C sous 10^{-3} mm de mercure) (11), montrent que seul le benzène donne un complexe équimoléculaire solvant-radical. Il ne se forme pas de composé défini avec les autres solvants. Les pertes de poids subies par les échantillons chauffés sous vide ou dans l'air, correspondent suivant les expériences, à une quantité de solvant fixé allant de 0,17 à 0,3 mole, par mole de DPPH. L'ensemble des résultats montre que, vraisemblablement, ces solvants sont adsorbés.

Étude magnétique. — La pureté des différents échantillons pulvérulents de DPPH peut être contrôlée par voie magnétique. Le terme paramagnétique de la susceptibilité molaire χ'_M d'un radical de masse molaire M, contenant, par mole de radical, α mole de solvant de cristallisation de masse molaire M′, est donné par la relation :

$$\chi_M = \chi_S (M + \alpha M') - \chi_d - \alpha \chi',$$

χ_S étant la susceptibilité spécifique mesurée du produit brut; χ_d, la contribution diamagnétique du squelette moléculaire du radical; χ', la susceptibilité molaire du solvant.

Dans le cas du DPPH, la contribution diamagnétique χ_d évaluée à partir de la susceptibilité magnétique du α, α-diphényl-β-picrylhydrazine et des systématiques magnétochimiques est prise égale à $-188 \cdot 10^{-6}$ C.G.S. Le nombre de molécules α est calculé à partir de la perte de poids de l'échantillon, au cours de la dessiccation.

. . . .

La susceptibilité molaire théorique correspondant à un électron célibataire par molécule de radical est $\chi_M = 1270.10^{-6}$ C. G. S. ($\chi_S = 2,74.10^{-6}$ C. G. S. pour $\alpha = 0$) à 20°C. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II. Dans le cas des produits commerciaux I, II et III (tableau I) nous ne connaissons pas le solvant utilisé; il est donc impossible d'évaluer α. Mais les valeurs des susceptibilités spécifiques χ_S comparées à la valeur théorique $2,74.10^{-6}$ montrent que ces produits sont très impurs. En général, la susceptibilité dépend fortement de la provenance du produit, et du solvant de recristallisation. Ainsi, les échantillons II et III issus d'un même fournisseur donnent des valeurs de χ_S très différentes.

En ce qui concerne tous les autres échantillons figurant aux tableaux I et II, χ_M peut être calculé puisque α est connu. Le fait que χ_M soit différent de la valeur théorique 1270.10^{-6} C. G. S. indique la présence certaine d'une autre impureté, à côté du solvant.

Ces résultats peuvent s'expliquer par la présence d'une proportion appréciable de α, α-diphényl-β-picrylhydrazine non convertie en radical libre. En effet, les cristaux de DPPH obtenus, apparemment parfaits, contiennent des inclusions rougeâtres de α, α-diphényl-β-picrylhydrazine, et cela malgré des recristallisations successives. Une méthode simple de purification consiste à utiliser le fait que ce corps est moins soluble dans les solvants usuels que le DPPH.

Nous avons mené de cette manière une série de recristallisations dans le mélange benzène-ligroïne. On a pu obtenir ainsi aisément un DPPH contenant 100 % de radicaux libres ($\chi_S = 2,73.10^{-6}$ C. G. S.). Des mesures de susceptibilité, sur différents échantillons de DPPH, exempts de solvant, conservés pendant 4 ans, ont donné des résultats rigoureusement identiques, égaux à la valeur théorique.

La paramagnétisme du DPPH suit la loi de Curie-Weiss entre 80 et 300°K [(3), (4), (14), (15)]. Nous avons déterminé la température de Curie θ d'un produit parfaitement pur et nous avons trouvé : $\theta = (-3 \pm 2)$°K.

TABLEAU I.

Échantillons.		Provenance.	$\chi_S.10^6$.	Perte de poids (%).	α.	$\chi_M.10^6$.	Écart % de χ_M avec la valeur théorique 1270.10^{-6}.
DPPH I		Anglaise	2,37	–	–	–	–
			2,30	–	–	–	–
DPPH II	avant dessiccation...	Suisse	2,27	–	–	–	–
			2,25	–	–	–	–
	après dessiccation...	»	2,62	5,9	0	1220	3,9
			2,59			1210	4,7
DPPH III	avant dessiccation...	Suisse	1,97	–	–	–	–
			2,025	–	–	–	–
			1,97	–	–	–	–
	après dessiccation...	»	2,27	6,4	0	1082	14,8

TABLEAU II.

Échantillons.	$\chi_S \cdot 10^6$.	Perte de poids (%).	α.	$\chi_M \cdot 10^6$.	Écart en % avec la valeur théorique de χ_M.
Après recristallisation dans le benzène :					
I a	2,23	–	0,95	1 283	— 1
I b	2,29	–	0,83	1 295	— 2
I c	2,10	–	0,6	1 146	9,8
II a	2,41	–	0,93	1 359	— 7
II b	2,46	–	0,93	1 382	— 8
III a	1,90	–	1	1 139	10,3
III b	1,90	–	1	1 139	10,3
IV (*)	2,11	–	0,79	1 190	6,7
Après élimination du benzène :					
I a	2,39	11,3	0	1 130	11
I b	2,42	15,7	0	1 141	10
I c	2,44	15,7	0	1 150	9,4
I d	2,225	15,7	0	1 070	15,7
I e	2,32	13,7	0	1 102	13,2
I f	2,40	10	0	1 133	17
II	2,65	15,6	0	1 230	3,1
III a	2,19	16,5	0	1 053	17,1
III b	2,23	17	0	1 066	16
IV (*)	2,53	13	0	1 185	6,7
Après recristallisation dans le chloroforme :					
II a	2,36	–	0,32	1 226	3,5
II b	2,32	–	0,32	1 210	4,7
Après élimination du chloroforme :					
II	2,534	7,4	0	1 190	6,6
III	2,34	3,5	0	1 110	12,6
Après recristallisation dans l'éther :					
II	2,55	–	0,19	1 236	3
III	2,47	–	0	1 160	8,7
Après élimination de l'éther :					
II	2,55	3	0	1 195	6,1
III	2,47	–	0	1 160	8,7
Après recristallisation dans le sulfure de carbone :					
III	2,135	–	0,32	1 095	13,8
Après élimination du sulfure de carbone :					
III	2,22	5,3	0	1 065	16,8

Les valeurs *a*, *b*, *c*, ... correspondent à des échantillons provenant d'un même lot, sur lesquels on a effectué des recristallisations distinctes.

(*) Cet échantillon a été préparé au laboratoire.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) J. TURKEVICH, P. F. OERSPER et C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1179.

(2) S. SUGDEN et F. L. ALLEN, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 440.

(3) J. TURKEVICH et P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1077.

(4) H. J. GERRITSEN, R. OKKES, H. M. GIJSMAN et J. VAN DEN HANDEL, *Physica*, 20, 1954, p. 13.

(5) R. LIVINGTON et H. ZELDES, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 170.

(6) J. J. LOTHE et G. EIA, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1535.

(7) J. ZANCHETTA, A. MARCHAND et A. PACAULT, *The fifth International Symposium on Free Radicals*, July 1961, Uppsala, Suède.

(8) J. A. LYONS et W. F. WATSON, *J. Polym. Soc.*, 18, 1955, p. 141.

(9) J. E. BENNETT et E. J. H. MORGAN, *Nature*, 182, 1958, p. 199.

(10) Mlle BERTHET, *Thèse*, Paris, 1957.

(11) J. ZANCHETTA, *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1961.

(12) P. PASCAL, *Ann. Phys. Chim.*, 195, 1910; 25, 1912, p. 289; 29, 1913, p. 218; A. PACAULT et J. HOARAU, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1078.

(13) H. KATZ, *Z. Physik.*, 87, 1933, p. 283.

(14) E. MULLER et I. MULLER-RODLOFF, *Ann. Chem.*, 520, 1935, p. 235.

(15) W. DUFFY, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 490.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des impuretés métalliques résiduelles sur la structure de l'interface d'oxydation du fer pur.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous montrons que les irrégularités de l'ordre du micron observées par Sifferlen à l'interface d'oxydation du fer de zone fondue ([1]), résultent d'un enrichissement superficiel en impuretés métalliques moins oxydables que le fer. Sous l'action de cette ségrégation, la structure de l'interface subit une modification importante si l'oxydation est suffisamment longue.

Des échantillons de fer de zone fondue de 50/100 à 1 mm d'épaisseur sont oxydés pendant des temps croissant entre 700 et 900°C, dans des mélanges H_2-H_2O. L'interface métal-oxyde est alors examiné au microscope optique après enrobage, polissage mécanique et attaque micrographique.

Les différents aspects présentés par l'interface au cours de l'oxydation restent les mêmes lorsque la température et le rapport PH_2O/PH_2 varient dans de fortes proportions. A titre d'exemple nous allons décrire l'évolution de l'interface dans le cas d'oxydations effectuées à 850°C dans un mélange oxydant dont le rapport des pressions partielles est égal à 5. Lorsque la durée de l'oxydation est inférieure à une dizaine d'heures, l'interface ne présente que les irrégularités de l'ordre du micron déjà signalées par Sifferlen ([1]). L'amplitude et la période de ces anomalies ne cessent d'augmenter lentement au cours de l'oxydation. C'est ainsi qu'entre 3 et 10 h d'oxydation leur espacement passe de 1 à 6 μ et leur amplitude de 1 à 2 μ. Une attaque au nital révèle alors l'existence d'une modification superficielle de la structure du métal liée à ces irrégularités (*fig.* 1). Il apparaît en effet une couche monocellulaire de quelques microns d'épaisseur dont les joints, pratiquement perpendiculaires à l'interface, sont à l'aplomb de chacune des irrégularités. Ainsi ces irrégularités résultent d'une oxydation préférentielle à l'aplomb de ces joints, Nous n'avons pas pu observer cette couche au début de l'oxydation, néanmoins, nous pensons qu'elle existe mais avec une épaisseur très faible. L'augmentation de la période des anomalies lorsque progresse l'oxydation est donc due à la croissance latérale des cellules superficielles.

Lorsque la durée de l'oxydation dépasse une dizaine d'heures, ces petites irrégularités donnent naissance progressivement à des anomalies d'un autre type : les irrégularités s'enfoncent plus profondément dans le métal et subissent une croissance latérale. Le développement de cette oxydation préférentielle fait apparaître des colonnes de métal non encore oxydé, régulièrement réparties le long de l'interface et de 10 à 20 μ de hauteur. Les colonnes d'oxyde finissent par épouser complètement le contour des cellules superficielles, laissant ainsi subsister des globules métalliques dans l'oxyde (*fig.* 2).

Ce nouvel aspect de l'interface s'accompagne toujours d'une modification de la structure de l'oxyde : des petits cristaux naissent à l'interface et les joints de ces cristaux se forment à l'aplomb des irrégularités (*fig.* 3).

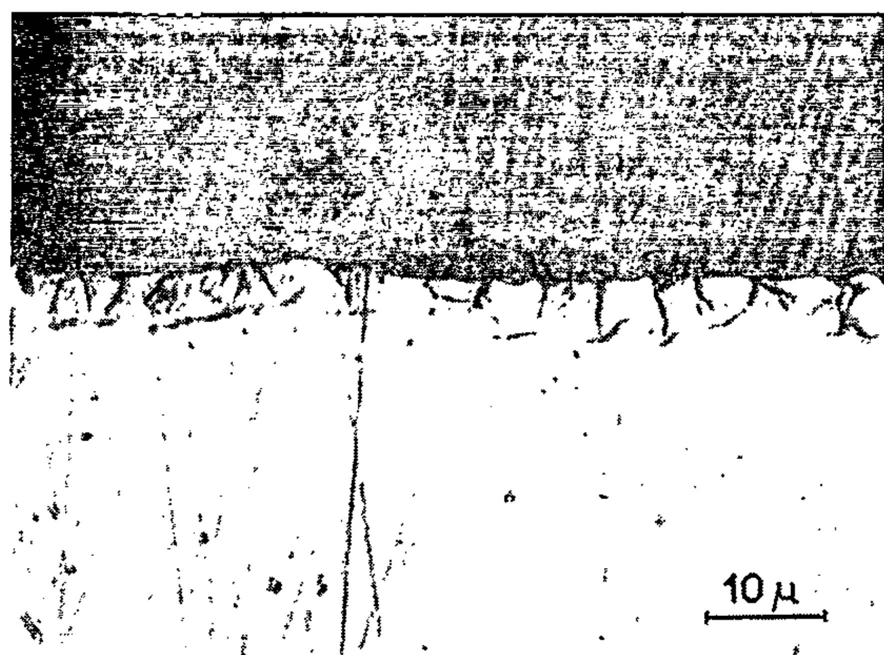


Fig. 1. — Liaison entre les irrégularités de l'interface et la modification de la couche métallique superficielle. Fer de zone fondue, oxydé 9 h.

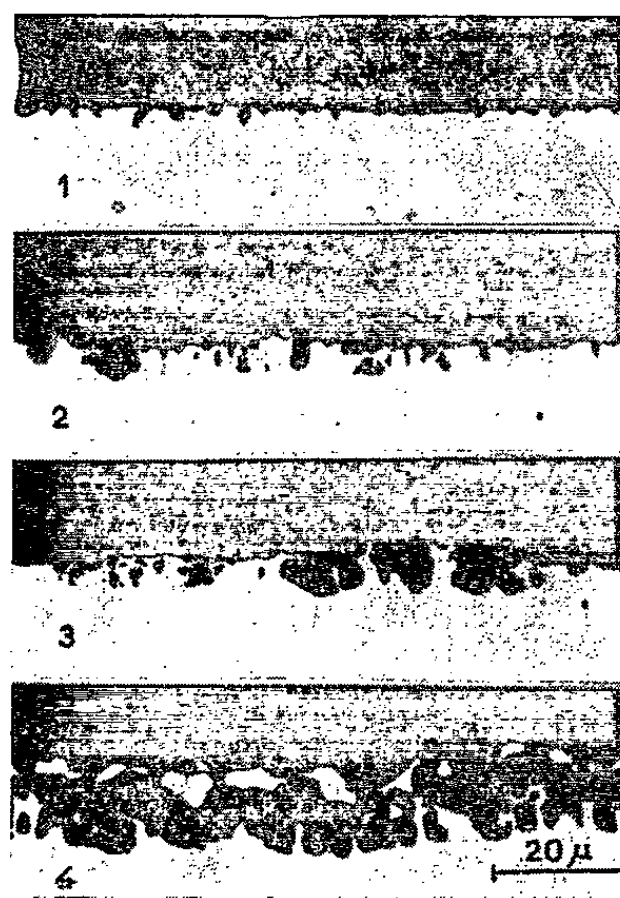


Fig. 2. — Le développement progressif des petites irrégularités fait apparaître un autre type d'interface. 1, 5 h d'oxydation; 2 et 3, 10 h; 4, 24 h.

Cette observation générale indique que cette nouvelle couche résulte de la progression même de l'interface et non d'une modification de la plasticité de l'oxyde sous l'action des impuretés [1]. De même cette couche ne peut résulter de l'élimination des lacunes issues de l'oxydation [2] car elle ne se forme qu'en présence de traces d'impuretés et pour une certaine

épaisseur d'oxyde. Nous pensons que ce phénomène est dû à l'existence de relations d'orientation entre le métal et l'oxyde ([3]). A cause de ces relations, les cristaux qui naissent de chaque côté d'une colonne de métal enchâssée dans l'oxyde n'ont généralement pas la même orientation. Par conséquent la rencontre de deux colonnes d'oxyde voisines au terme de leur croissance latérale donnera naissance à un joint de grand angle à l'extrémité de la colonne de métal. Au cours de sa progression l'interface va donc laisser derrière lui des petits cristaux d'oxyde de 10 à 20 μ de large entre lesquels se trouveront des petits globules de métal non oxydé. A partir de ce moment, la structure de l'interface est la même que dans le cas des fers de pureté moindre.



Fig. 3. — Fer de zone fondue oxydé 10 h à 880°C; $PH_2O/PH_2 = 6{,}4$.
Les grandes irrégularités sont des colonnes de métal non encore oxydé à l'aplomb des joints de grains de l'oxyde.

Dans le cas du fer, la purification par la méthode de la zone fondue laisse subsister des teneurs appréciables en nickel, de l'ordre de 0,01 %. Nous avons donc supposé que la modification de l'interface au cours de l'oxydation provenait d'un enrichissement en nickel, métal moins oxydable que le fer. Nous avons donc oxydé ensemble un fer de zone fondue et un fer purifié en nickel avant la fusion de zone. Ce dernier métal contient moins de $0{,}5.10^{-4}$ % de nickel. Quelles que soient les conditions de l'oxydation, l'interface du fer sans nickel reste parfaitement rectiligne. Il n'en est pas de même dans le cas de l'autre fer où le caractère plus noble du métal proche de l'interface est nettement révélé par attaque chimique (*fig.* 4). La présence du nickel provoque donc un ralentissement local de la vitesse d'oxydation qui s'effectue alors préférentiellement le long de chemins privilégiés. L'influence critique de la teneur en nickel est bien mise en évidence par l'oxydation d'un fer électrolytique ayant subi une fusion sous hydrogène. La teneur en nickel de ce métal est environ deux fois plus élevée que celle du fer de « zone fondue ». Dès les premières minutes d'oxydation, la structure de l'interface est identique à celle qui apparaît

après 10 h d'oxydation dans le cas du fer de « zone fondue ». Par suite d'un enrichissement important à l'interface, le comportement des fers utilisés devient somme toute assez semblable à celui des alliages fer-nickel ([4]), et cela malgré la faible teneur en métal étranger.

Ainsi une faible quantité de nickel agit fortement sur l'interface d'oxydation du fer; la structure de la couche métallique superficielle est perturbée. Il en résulte une oxydation préférentielle dont le développement entraîne

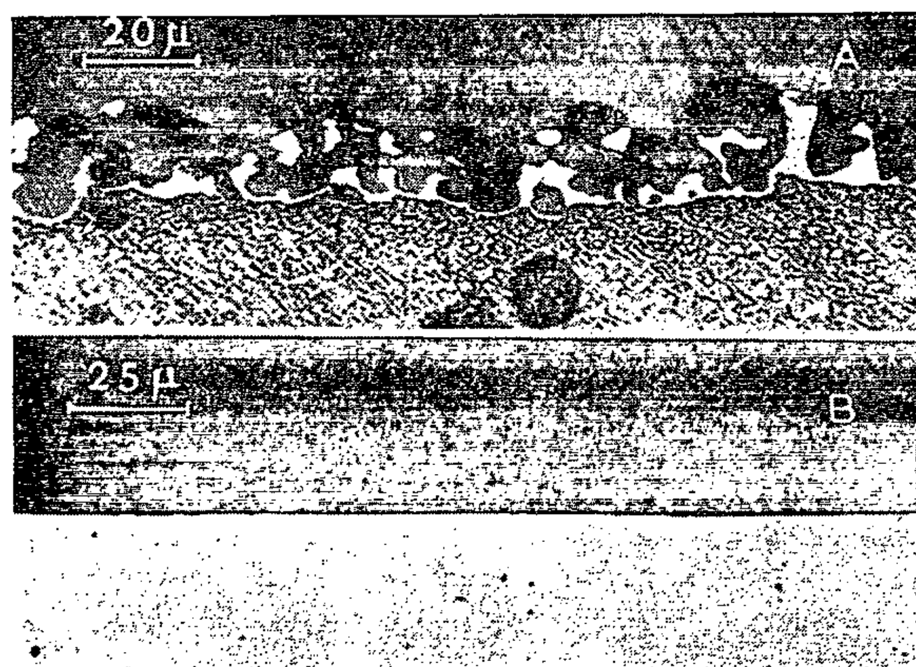


Fig. 4. — Aspect de l'interface après 24 h d'oxydation.
A, le métal contient 0,02 % de nickel. L'enrichissement à l'interface est décelé par attaque dans ClH dilué; B, le métal contient moins de $0,5.10^{-4}$ % de nickel. L'interface reste linéaire.

une modification importante de l'interface et de la structure de l'oxyde. L'élimination du nickel permet par contre d'obtenir un interface d'oxydation rigoureusement linéaire. Dans une prochaine Communication, nous montrerons que le rôle du nickel est de provoquer la formation d'une couche superficielle de fer γ, et nous étudierons l'action de la composition du mélange oxydant sur ces phénomènes.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) Sifferlen, *Thèse*, Paris, 1958 (*Publ. scient. et tech. Min. Air*, NT 104).
([2]) A. Dravnieks et H. Mc Donald, *J. Electrochem. Soc.*, 94, 1948, p. 139.
([3]) J. Bardolle, *Thèse*, Paris, 1955; E. A. Gulbransen et R. Ruka, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 1952, p. 360.
([4]) J. Bénard et J. Moreau, *Rev. Mét.*, 47, 1950, p. 317; J. Moreau et J. Bénard, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1842.

(*Centre de Chimie métallurgique de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du manganèse et du silicium sur le vieillissement de l'acier écroui.* Note (*) de MM. **Michel Kosakewitch** et **André Constant**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié les courbes de transition d'aciers calmés à bas carbone contenant du manganèse et du silicium en quantités variables. Les états normalisé et écroui vieilli ont été étudiés. L'existence de teneurs optimales dans le plan Fe-Mn-Si semble être prouvée.

On a utilisé des aciers calmés à l'aluminium dont les teneurs en carbone, manganèse et silicium sont données dans le tableau ci-dessous :

	Coulée.								
	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.
Carbone.......	0,082	0,097	0,095	0,13	0,13	0,125	0,10	0,095	0,11
Manganèse... .	0,28	0,89	1,52	0,26	0,82	1,65	0,33	0,95	1,66
Silicium.......	0,010	0,016	0,011	0,16	0,25	0,26	0,44	0,46	0,46

Sur les diagrammes ternaires ces compositions (teneurs en silicium et manganèse) sont représentées par des points noirs.

Pour les autres éléments on a : $0,14 \leqq \text{Ni}\,\% \leqq 0,18$; $0,018 \leqq \text{Cr}\,\% \leqq 0,047$; l'azote total entre 0,007 et 0,0094 %, phosphore et soufre de l'ordre de 0,01 %.

Les essais ont été effectués à l'état normalisé (950°C refroidissement air) qui est l'état de référence, et dans chacun des états suivants : normalisé puis 5 et 10 % d'écrouissage et vieillissement de 30 mn à 250°C ainsi que 10 % d'écrouissage et vieillissement de 8 h à 100°C. Nous les désignerons par les abréviations suivantes : 5 %, 250°; 10 %, 250° et 10 %,100°. L'écrouissage est réalisé par compression d'ébauches d'éprouvettes.

La figure 1 montre (traits fins) les variations de la température correspondant au niveau 3daJ/cm² (TK 3) de la résilience UF à l'état de référence en fonction de la composition chimique. On voit sur la figure 2 la même grandeur après le traitement 10 %, 100°. Les deux surfaces possèdent une vallée profonde dont le tracé est sensiblement le même pour tous les états étudiés. Les pentes et l'inclinaison de la vallée changent d'un état à l'autre. Les variations de niveau dépassent largement l'erreur expérimentale qui est de l'ordre de $\pm$ 5°C.

Le déplacement de TK 3 (ΔTK 3) correspondant au traitement 10 %,100° est porté en gros traits sur la figure 1 : on peut voir que le ΔTK 3 est minimal pour la coulée C (0,011 % Si et 1,52 % Mn) qui est donc la moins sensible au traitement d'écrouissage et de vieillissement. On obtient

également pour cette même coulée C les valeurs minimales de ΔTK3 après écrouissage de 5 % ou de 10 % et vieillissement de 30 mn à 250°C, comme on peut le voir sur les coupes pseudobinaires de la figure 3. Cette même figure montre que, après la coulée C, les coulées les moins sensibles

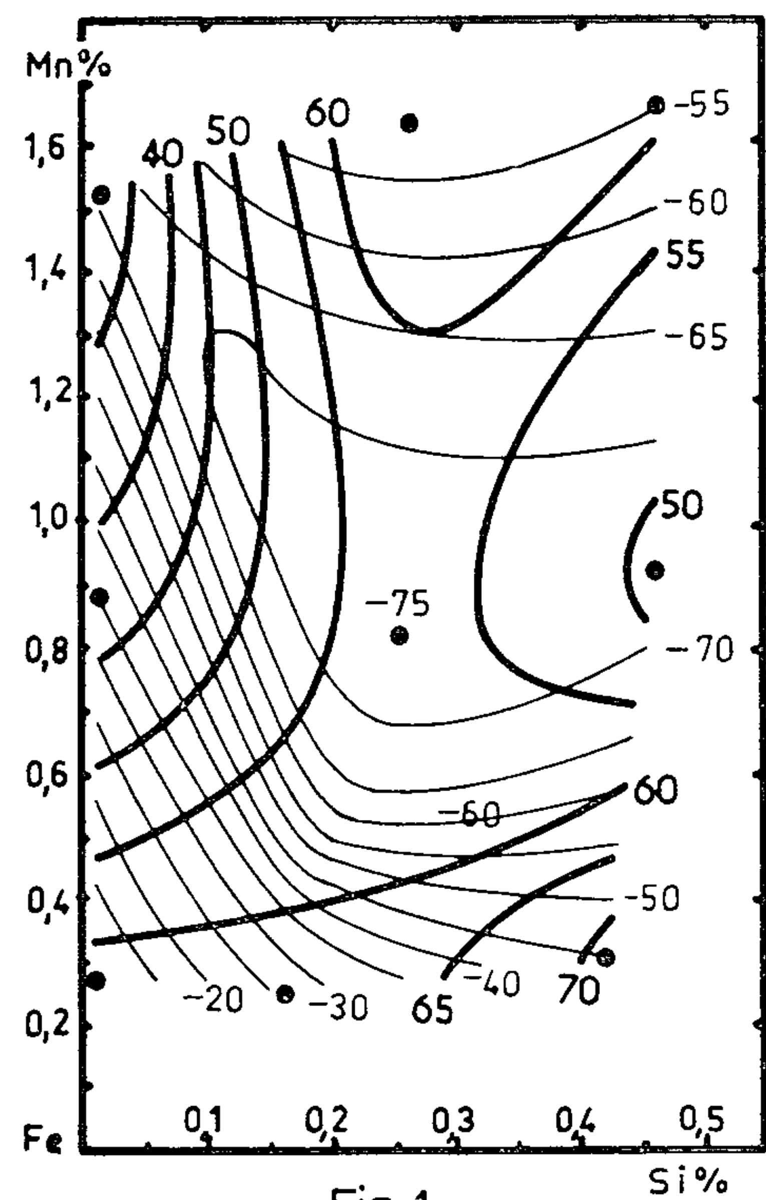


Fig. 1

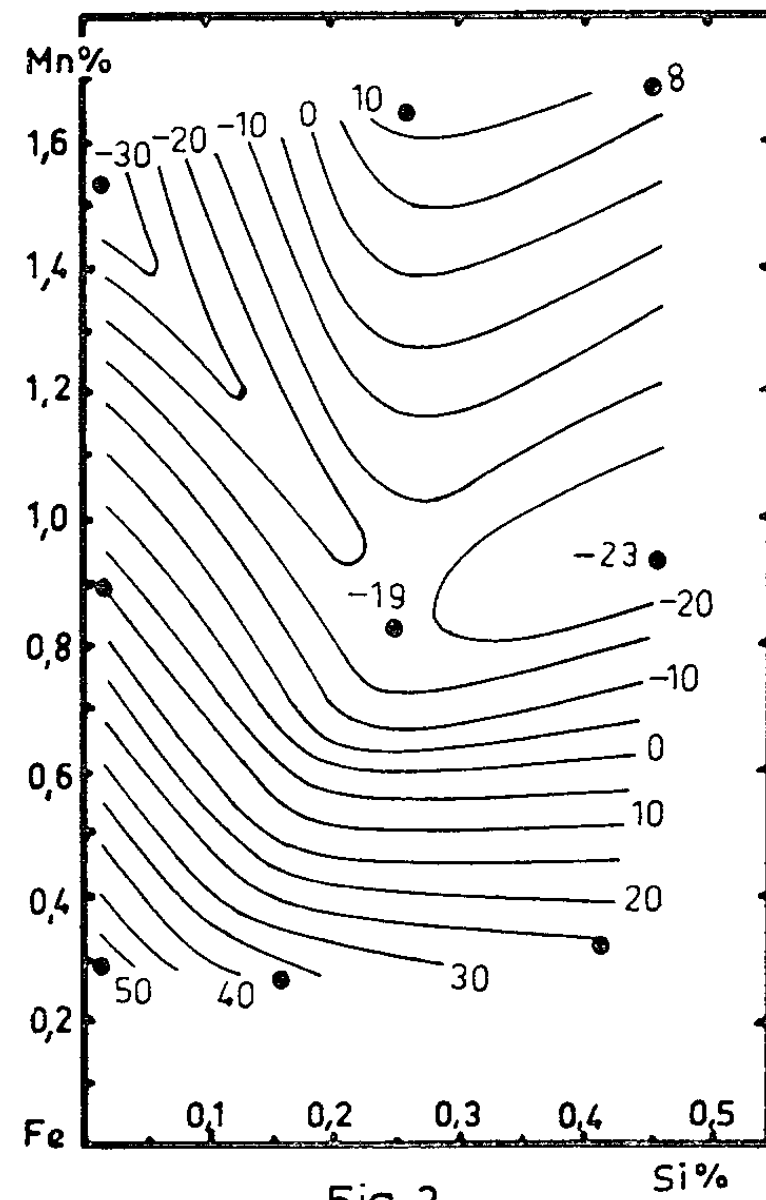


Fig. 2

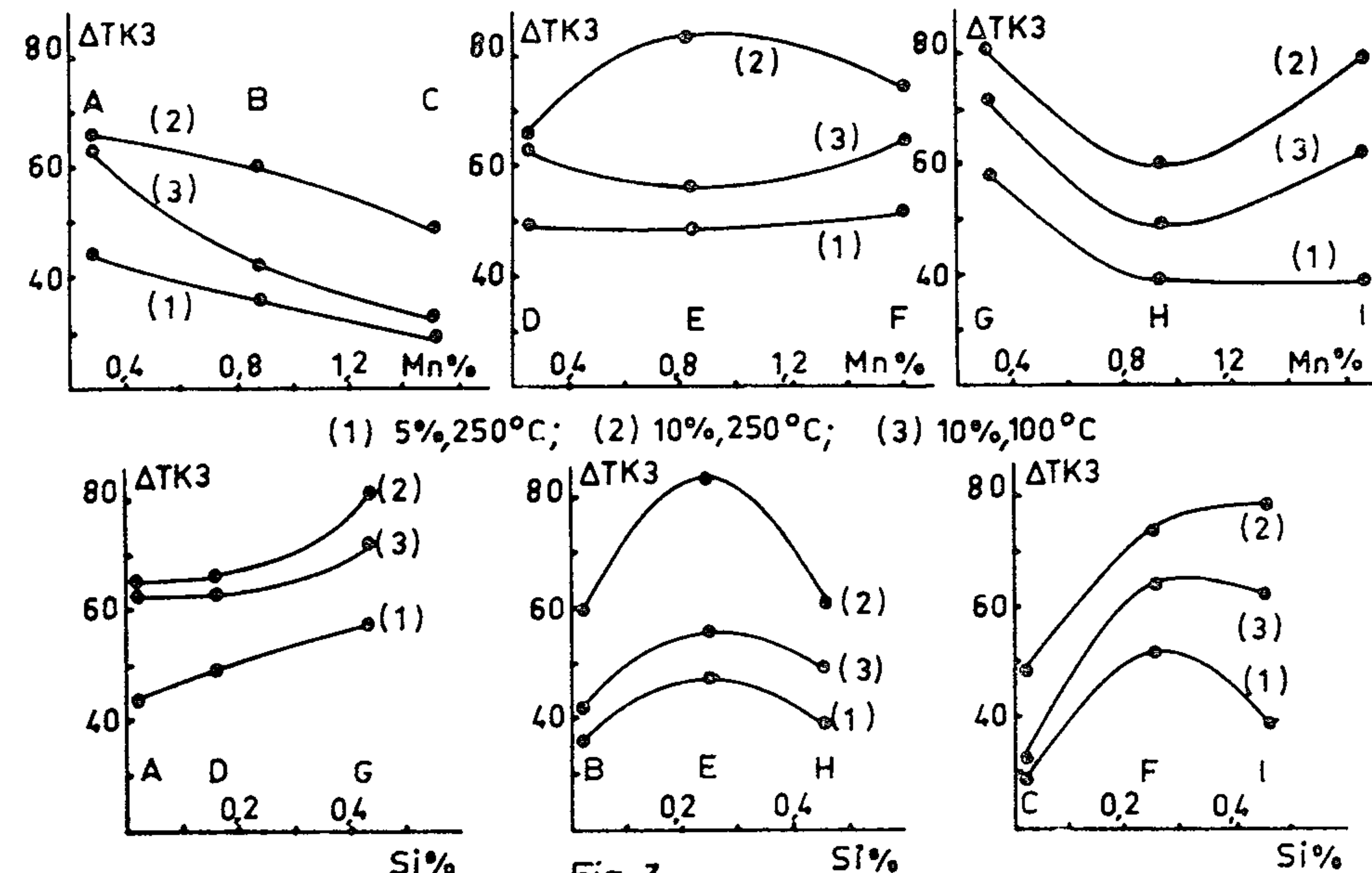


Fig. 3

au vieillissement sont les coulées B (à 0,016 % Si et 0,89 % Mn) et H (à 0,46 % Si et 0,95 % Mn). Ces figures montrent également que dans tous les cas le vieillissement de 30 mn à 250°C est plus sévère que le vieillissement de 8 h à 100°C (ΔTK 3 est plus élevé).

Les résultats obtenus montrent que, pour les aciers sans silicium, le manganèse a une influence favorable sur la résistance au vieillissement après écrouissage.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(70, *rue Léon Désoyer, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le bispéri-tétraphénylnaphtalène.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse**, Membre de l'Académie et **Yves Lepage**.

Le bispéri-tétraphénylnaphtalène présente, réduit à sa plus simple expression, le groupement caractéristique du rubrène, ou méso-tétraphénylnaphtacène. Il est décrit pour la première fois. On l'a obtenu de quatre manières distinctes : dégradations de produits à noyaux respectivement anthracénique et naphtacénique, transformation d'un dérivé du naphtalène et, enfin, synthèse du noyau naphtalénique. Le corps est incolore et non photooxydable. Il ne subit pas la « pseudomérisation » par les acides forts, en quoi il se différencie de ses benzologues : c'est la preuve que cette réaction exige la coexistence de méso-sommets et de l'ensemble quadriphénylé péri. Le fait est corroboré par le sens de cette isomérisation, quand il y a compétition entre méso-sommets et autres. Le pseudomère de l'isorubrène IV est décrit à cette occasion.

Quatre phényles, groupés en positions péri-transannulaires sur motif naphtalénique, I, forment un ensemble caractérisé par des particularités remarquables, notamment en ce qui concerne la résonance.

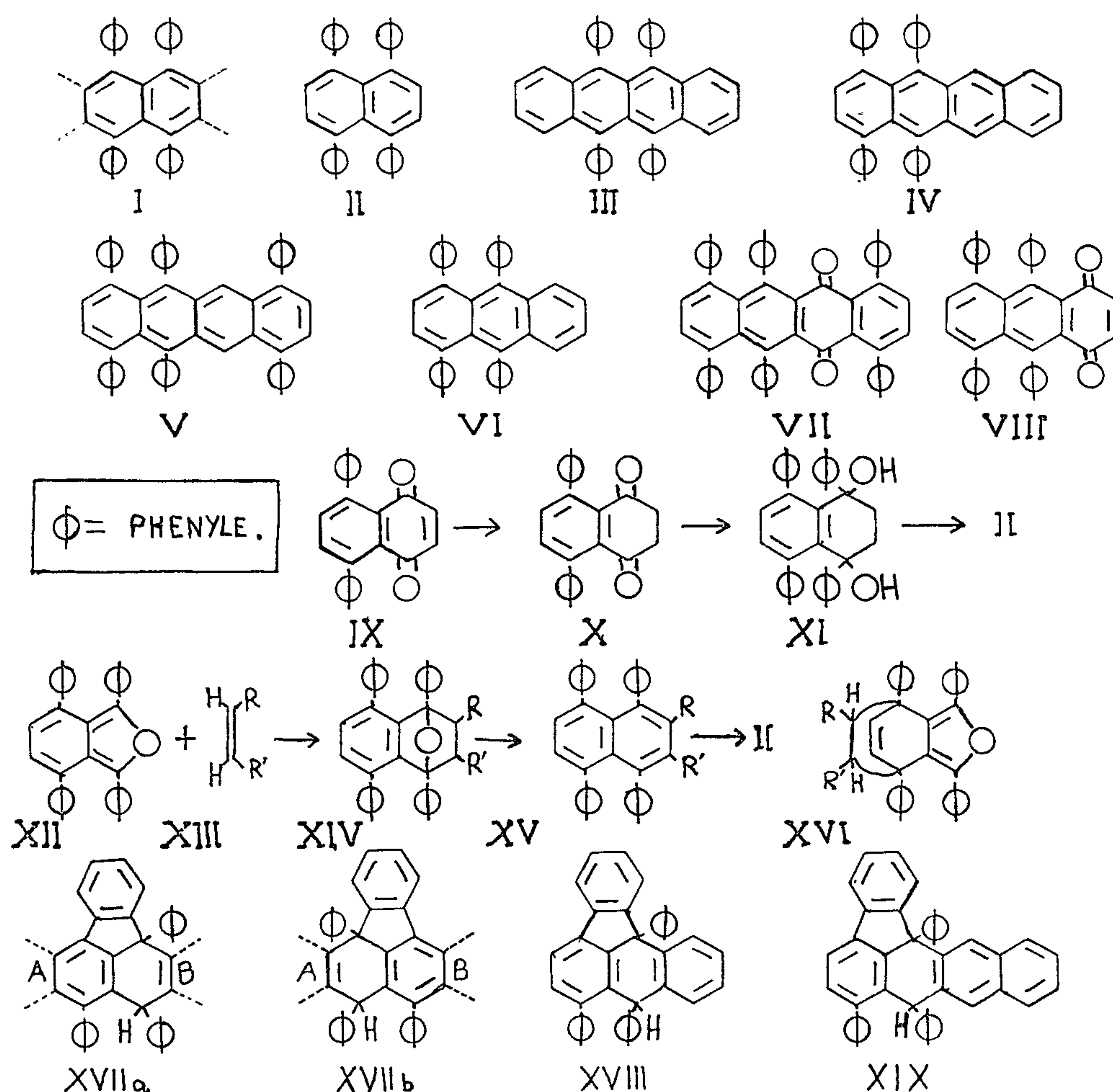
On connaissait antérieurement les hydrocarbures présentant cette structure dans la série naphtacénique [rubrène ([1]), III, isomère non symétrique ([2]), IV, hexaphénylnaphtacène ([2]), V] et dans la série anthracénique [([3]), VI], mais, chose étrange, le prototype, le bispéri-tétraphénylnaphtalène lui-même, II, n'avait pas été décrit ([4]). Nous avons comblé cette lacune ([14]) comme suite logique aux travaux de notre laboratoire [([2]), ([5])] sur les résonances anormales dues aux couplages en péri de phényles et, occasionnellement aussi, d'autres genres de substituants.

a. Préparation. — Le corps a été obtenu de quatre manières différentes, qui s'épaulent mutuellement pour garantir la constitution présentée. Deux d'entre elles procèdent par dégradations de composés benzologues, contenant déjà en place le groupement tétraphénylé et précédemment décrits, une troisième revient à la phénylation du noyau naphtalénique et la quatrième consiste en une synthèse de ce même noyau.

Les deux premiers procédés comportent les scissions décarbonylantes, par fusion alcaline, de deux quinones acéniques, l'hexaphényl-1.4.6.7.10.11 naphtacènequinone-5.12 ([2]), VII, et la tétraphényl-5.8.9.10 anthraquinone-1.4 ([2]), VIII. La voie naphtacénique est la plus longue, puisqu'elle passe par l'anthracénique, le corps VII étant formé à partir de VIII, mais elle est plus avantageuse, en définitive, parce que la coupure hydrolytique est plus nette et donne de meilleurs rendements (20 % contre 5 %).

La phénylation du noyau naphtalénique est obtenue à partir de la diphényl-5.8 naphtoquinone-1.4, IX, récemment décrite ([6]). Toutefois, la phénylation directe de cette quinone, par le lithien, ne donne pas le quinol espéré : selon toute probabilité, il y a une addition 1-4. On n'arrive au résultat visé que par voie indirecte : d'abord, hydrogénation ([6]), avec formation de la dicétone-1.4, X, forme dicétonique stable de la diphényl-

naphtohydroquinone-1.4, puis phénylation par C_6H_5Li, donnant les deux tétraphényldiols stéréoisomères, XI [$C_{34}H_{28}O_2$, prismes massifs (xylène), F_{inst} 249-250°, et aiguilles fines (xylène), F_{inst} 322-323°], enfin, déshydratation en l'hydrocarbure II par action de l'acide chlorhydrique en acide acétique.



La méthode synthétique est une extension de celle qui a servi jadis à l'un de nous [7] pour préparer le corps diphénylé par condensation diénique [8] du diphénylisobenzofuranne (formule XII, mais *sans* les phényles en benzo) avec l'anhydride maléique, puis élimination d'eau et d'anhydride carbonique. Pour réussir cette deuxième partie de l'opération, il est essentiel [7] de la faire précéder d'une hydrolyse de la fonction anhydride : le diacide résultant abandonne alors *simultanément* CO_2 et H_2O sous l'action d'un déshydratant doux comme l'acide acétique.

Le même processus s'est montré inapplicable sous cette forme au cas de l'isobenzofuranne tétraphénylé, XII, $C_{32}H_{22}O$, corps qui vient seulement d'être décrit [11] et dont on fera connaître sous peu une bonne préparation. Certes, l'addition diénique avec l'anhydride maléique, XIII

(R + R' = —CO—O—CO—), est régulière et donne l'adduct, XIV (R + R' = —CO—O—CO—), ($C_{36}H_{24}O_4$, F_{inst} aux environs de 245°), mais ce produit a refusé de fournir l'hydrocarbure tétraphénylé II dans les conditions où son analogue diphénylé donnait le diphénylnaphtalène (7) et des essais variés n'ont pas mieux réussi. La réaction reste donc entièrement à reprendre.

Au contraire, cette « *déshydrato-décarboxylation* », ou perte *simultanée* de CO_2 et H_2O, n'offre aucune difficulté avec l'acide acrylique comme philodiène, formant l'adduct XIV (R = CO_2H, R' = H), ($C_{35}H_{26}O_3$), prismes incolores (benzène), F_{inst} aux environs de 185°. Celui-ci, traité à l'ébullition par l'acide acétique contenant 10 % d'acide sulfurique, donne le tétraphénylnaphtalène, II, avec un rendement de 40 %, à côté d'une certaine quantité (Rdt 35 %) de monoacide correspondant, XV (R = CO_2H, R'=H), résultant d'une déshydratation pur et simple, ($C_{35}H_{24}O_2$), fines aiguilles incolores (C_6H_6), F_{inst} 263-264°. [Pour une théorie de cette élimination *simultanée* de CO_2 et H_2O, *voir* (7).]

Cette différence des comportements des deux sortes d'adducts donnait à douter de l'égalité de leurs constitutions. A cet égard, l'examen de la formule XII suggère une autre possibilité d'union des deux réactifs, qui avait été déjà soulignée (7). L'accolement (*c*)-furannique, en effet, bloque. au moins partiellement, la mobilité d'une paire des doubles liaisons du noyau benzénique avec, comme résultat vraisemblable de cette restriction du caractère aromatique, un accroissement de l'activité additive et l'apparition d'un certain caractère diénique. En ce cas, l'adduct pourrait avoir la constitution XVI, qui expliquerait tout à la fois la résistance à la déshydratation et la grande dissociabilité.

En fait, il n'en est rien, comme l'ont établi les trois spectrographies ultraviolette, infrarouge et R. M. N. (13). Aucune différence de structure n'existe entre les adducts acrylique et maléique. Le comportement spécial de celui-ci tient évidemment à la présence des quatre phényles, sans qu'on entrevoie de prime abord la cause de la corrélation entre les deux faits.

b. Propriétés. — Quel que soit le procédé utilisé, on obtient toujours le même produit, en cristaux incolores, fondant instantanément à 279-280° (bloc Maquenne à inclusion d'or, produit sublimé, puis recristallisé en benzène). Les déterminations spectrographiques seront traitées ultérieurement.

L'étude chimique du corps est en cours. On ne donnera ici que les informations comparatives à l'égard des autres corps tétraphénylés péri.

Le rubrène, le premier connu de ces corps, est photooxydable, mais ce n'est là en rien une propriété du groupement tétraphénylique; elle appartient à l'enchaînement acénique, presque sans égard aux substituants. Néanmoins, la photooxydabilité de notre hydrocarbure a été éprouvée et n'a pas été observée : les irradiations solaires ou artificielles, quelles que soient leurs intensités et leurs durées, ne modifient pas le produit autre-

ment que par une légère altération. Il en est de même en présence d'inducteurs de photooxydation, comme le bleu de méthylène, l'éthyléosine, le rubrène, l'hétérocoerdianthrone. Ainsi donc, conformément aux prévisions, les quatre phényles en péri ne rendent pas photooxydable la structure naphtalénique.

Au contraire de la précédente, une réaction, la « pseudomérisation » (ou passage du rubrène au « pseudorubrène »), s'est révélée très caractéristique du groupe tétraphénylique péri. Elle consiste, on le sait, en une isomérisation par basculage de l'un des phényles sur le sommet péri, portant lui-même un phényle, avec migration du proton sur le sommet en « antio »; le résultat est un dérivé dihydrofluoranthénique, XVII. Elle se produit sous l'action des acides forts et elle est si facile chez le rubrène ([10]), III, qu'elle a dressé de grands obstacles pour les préparations et pour les études des propriétés dans toute la série rubrénique. Elle est bien spécifique du groupe quadriphénylé, puisque, si l'un seulement des quatre substituants vient à faire défaut, comme dans le triphénylnaphtacène, elle ne se produit pas ([12]).

Elle a lieu également en série anthracénique [([3]), ([9])], VI. Mais, ici, une limitation semble se dessiner parce qu'il ne se forme qu'un seul des deux isomères possibles, XVII *a* et *b*. Cette exclusive tient assurément à la prépondérance de réactivité sur les méso-sommets, plus aptes à fonctionner comme accepteurs lors du basculage isomérisant. En conséquence, à l'isomère unique, $C_{38}H_{26}$, doit revenir la formule XVIII, qu'avaient d'ailleurs établie les auteurs ([9]) et que nous avons pris le soin de confirmer directement par les spectrographies ultraviolette et R. M. N.

Le même raisonnement s'applique à l'isorubrène IV et, de fait, comme nous l'avons vérifié à cette occasion, il ne se forme, là encore, qu'un seul isomère ($C_{42}H_{28}$, F_{inst} 327-328°), dont la formule est XIX, en accord avec le spectre R. M. N. ([13]).

S'il est vrai que la présence d'une paire au moins de méso-sommets est indispensable à la pseudomérisation, on doit s'attendre à ce que cette propriété ne se manifeste pas en série naphtalénique. C'est effectivement ce qui a été constaté : le tétraphénylnaphtalène, II, est peu sensible aux acides forts et l'on n'a pas pu déceler le pseudomère XVII. Un chauffage prolongé (6 h) à 120° dans l'acide *p*-toluènesulfonique, a déterminé une transformation, mais le produit formé (F_{inst} 260-261°), qui est un isomère ($C_{34}H_{24}$), n'est sûrement pas le pseudomère (spectres ultraviolet et R.M.N.).

Ainsi, la pseudomérisation est une propriété indivise de la structure acénique et du groupement tétraphénylique en péri : elle ne se manifeste pas hors de la coexistence des deux.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) *a*. CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et P. M. DEAN, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1404; *b*. CH. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1394.

([2]) Y. LEPAGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1141.

(3) CH. WEIZMANN, E. BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 391.

(4) Une indication sommaire, donnée par E. Bergmann (*J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2515) dans une brève notice nécrologique, annonçait l'obtention de ce corps, mais les précisions fournies excluaient la réalité de cette préparation. Ainsi, il était spécifié que le produit était jaune et photooxydable; or, comme le montre notre présent travail, le bispéri-tétraphénylnaphtalène véritable est incolore et n'est pas photooxydable. En outre, la voie indiquée pour la préparation, c'est-à-dire l'addition maléique, se heurte, comme il est indiqué plus haut, à de sévères difficultés. Le produit jaune et photooxydable pourrait être le tétraphénylisobenzofuranne, régénéré par dissociation de son adduct maléique.

(5) R. G. DOURIS, *Ann. Chim.*, (13), 4, 1959, p. 516.

(6) Y. LEPAGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2019.

(7) CH. DUFRAISSE et R. PRIOU, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 5, 1938, p. 502.

(8) *a.* R. WEISS, A. ABELES et E. KNAPP, *Monatsch*, 61, 1932, p. 162; *b.* E. DE BARRY BARNETT, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1326.

(9) E. BERGMANN, Conférence faite au laboratoire de Chimie organique du Collège de France (cf. *Bull. Soc. chim.*, 1948, D. 19).

(10) *a.* CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et G. BERCHET, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1085; *b.* CH. DUFRAISSE et G. AMIARD, *Ibid.*, 220, 1945, p. 695.

(11) W. RIED et K. H. BÖNNIGHAUSEN, *Annalen*, 639, 1961, p. 61.

(12) CH. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 3, 1936, p. 1847.

(13) Les spectres R. M. N. ont été enregistrés et interprétés par M. J. J. Basselier, avec un appareil Varian A 60. Le solvant était le deutérochloroforme et le produit de référence, le tétraméthylsilane. Les spectres infrarouges (BrK) sont dus au Professeur Guy et à Mme Houelle.

(14) CH. DUFRAISSE et Y. LEPAGE, Communication orale devant la Société Chimique de France, séance du 28 juin 1963 (*Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2697).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des composés de réduction de l'acide croconique.* Note (*) de M. **Maurice Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude polarographique antérieure [1] a révélé l'existence de deux dérivés de réduction de l'acide croconique (R) : RH_2 et RH_4. Ces résultats ont été confirmés par coulométrie. Le comportement polarographique du couple RH_4-RH_2 est très voisin de celui du couple acide dihydroxymaléique-acide dicétosuccinique. Par oxydation anodique de RH_4, le cétol tautomère de RH_2 a été préparé. Un terme ultime correspondant à une réduction par 6 F a été obtenu : RH_6.

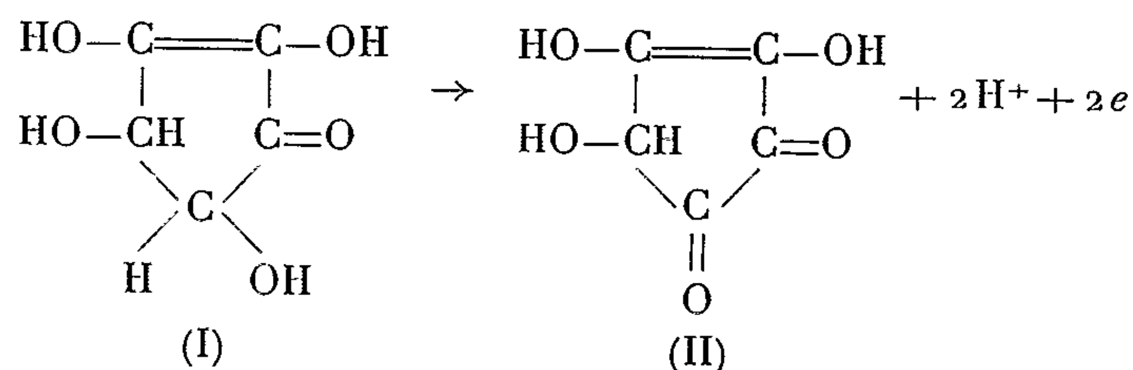
1. Étude du couple RH_4-RH_2. — Les processus de dépolarisation des ènediols ne sont pas réversibles : le groupement dicéto obtenu à l'électrode de mercure subit une hydratation telle que les produits finaux d'oxydation des ènediols sont presque totalement inactifs : La vague de réduction de l'acide déhydroascorbique correspond au millième du courant de diffusion attendu [2]. Une exception était décrite jusqu'alors : L'acide dicétosuccinique [3] dont la vague cathodique apparaît à un potentiel de 1 V plus négatif que celui de la vague anodique de l'acide dihydroxymaléique. Le couple RH_4-RH_2 constitue un cas analogue : A pH 1, le potentiel $E_{1/2}$ de la vague de réduction de RH_2 en RH_4 (2 F) est situé à $-0,50$ V [4]; celui de la vague d'oxydation (2 F) de RH_4 en RH_2 est de $+0,32$ V. A pH 10,5, les potentiels sont respectivement de $-1,30$ et $-1,50$ V pour les deux vagues cathodiques et de $-0,10$ V pour la vague anodique.

Malgré le caractère irréversible de l'oxydation polarographique, les vagues anodiques suivent une pente thermodynamique au-dessous de pH 4 et au-dessus de pH 12 : La variation de $E_{1/2}$ est voisine de 0,06 V par unité de pH.

Comme l'acide dihydroxymaléique ($E_{1/2} = -1,0$ V à pH 1), RH_4 donne une vague de réduction en RH_6 plus négative. ($E_{1/2} = -1,3$ V à pH 1.) Quant à leurs bandes d'absorption dans l'ultraviolet, elles sont pratiquement confondues.

Acide dihydroxymaléique : $\varepsilon = 8\,000$ à 292 mμ;
RH_4 : $\varepsilon = 14\,000$ à 290 mμ.

Coulométrie. — Il faut 2*e* pour oxyder RH_4 en RH_2 sur anode de mercure, à 0 V en tampon carbonate :



Par contre, à pH 3 et E = + 0,35 V, il est remarquable que le processus biélectronique n'aboutisse pas à RH_2, mais à un corps inactif tant du point de vue de la polarographie que de celui de la spectrophotométrie ultraviolette. L'oxydation par l'iode en milieu acétique aboutit à un résultat équivalent. Il s'agirait de la forme cétol tautomère de RH_2.

2. ÉTUDE DE LA FORME CÉTOL DE RH_2. — *Étude cinétique de la réaction cétol* $\xrightarrow{k}$ RH_2. — Une solution acide de cétol se transforme lentement en ènediol tautomère (RH_2). La réaction est d'ordre 1 par rapport au cétol : $t_{1/2}$ ne varie pas quand la concentration passe du simple au quadruple :

à 25°C et pH 2 :

$$k = 4.40.10^{-4}\,\text{mn}^{-1} \quad \text{et} \quad t_{\frac{1}{2}} = 26\,\text{h};$$

à 25°C et pH 4,6 :

$$k = 6.00.10^{-3}\,\text{mn}^{-1} \quad \text{et} \quad t_{\frac{1}{2}} = 1\,\text{h}\,55\,\text{mn};$$

à 50°C et pH 2 :

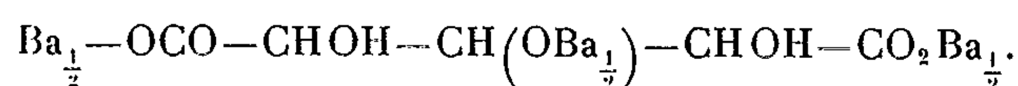
$$k = 2.54.10^{-2}\,\text{mn}^{-1} \quad \text{et} \quad t_{\frac{1}{2}} = 30\,\text{mn}.$$

L'équation d'Arrhénius intégrée entre les deux températures 15 et 50°C fournit, à pH 2, pour l'énergie d'activation, une valeur $\Delta H \# 30$ kcal. La vitesse d'énolisation augmente rapidement entre pH 2 et 5; par contre, au-dessus de pH 7, une réaction concurrente devient progressivement prépondérante : De 100 à pH 6,35, le pour-cent d'ènediol final tombe à 20, à pH $\geqq$ 13. Il s'agit d'une réaction irréversible, car l'acidification ultérieure ne modifie pas le pour-cent de RH_2 présent dans la solution.

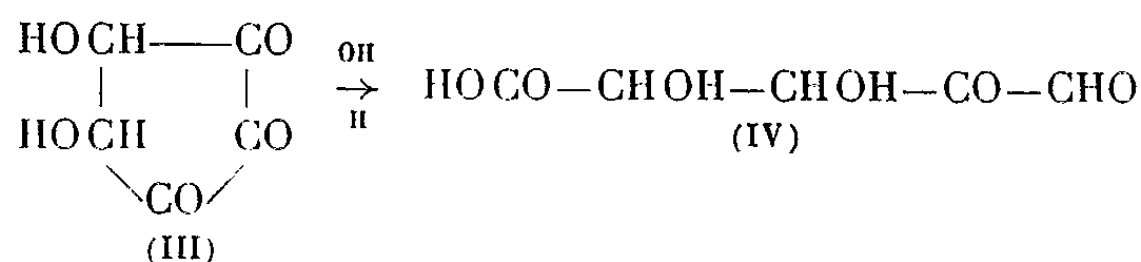
Un titrage retour après alcalinisation à pH 13 révèle deux acidités carboxyliques par molécule de cétol initial; la précipitation à pH 13 par $BaCl_2$ entraîne, après filtration, la disparition de trois acidités, dont les deux fortes précédentes, et une autre faible, non visible sur la courbe de titrage.

Isolement de sels de baryum insolubles. — Pour obtenir le sel de baryum du produit d'ouverture à l'état pur, le RH_2 présent dans la solution (# 20%) est éliminé sous forme de croconate de baryum, à pH 1, après oxydation par l'iode et addition de $BaCl_2$. La solution centrifugée est ajustée à pH 4,5. Il apparaît un abondant précipité qui est filtré, lavé et séché. Ce précipité, redécomposé par un acide minéral dilué manifeste deux acidités dont le pK moyen est voisin de 3,5. Il ne réagit pas avec le chlorhydrate de semicarbazide, mais donne la réaction de Berg et d'Uffelman. C'est un acide-alcool dépourvu de carbonyle. Le spectre ultraviolet et le polarogramme correspondent à des traces de croconate et de RH_2. Les résultats de l'analyse coïncident avec ceux calculés à partir de la formule $Ba_{1/2}OCO{-}(CHOH)_3{-}COOBa_{1/2}$: C = 18,3 % (calculé 18 %); Ba = 41 % (calculé 41 %); H = 2,8 % (calculé 2,4 %).

Si le précipité est formé en milieu alcalin, une acidité faible supplémentaire est salifiée (une salification semblable intervient chez le tartronate de baryum insoluble obtenu au-dessus de pH 12) :



Ces résultats permettent d'attribuer au cétol la formule (III) et d'envisager son mécanisme d'ouverture :



(IV), qui possède deux carbonyles en α se dismuterait en acide trihydroxyglutarique. Seule la scission envisagée permet d'aboutir à cet acide.

Isolement de semicarbazones insolubles. — Elles diffèrent selon qu'elles sont obtenues à 25 ou à 75°C.

Semicarbazone isolée à 25°C. — L'analyse correspond à une disemicarbazone cristallisée avec 0,5 mol d'eau. Après redissolution en tampon carbonate, elle fournit deux vagues de 2 F chacune : $E_{1/2} = -0{,}57$ V et $-0{,}96$ V à pH 2,5; dans un large domaine de pH ($2 < \text{pH} < 11$), le spectre présente deux maximums :

$$\varepsilon = 13\,000 \text{ à } 250 \text{ m}\mu; \qquad \varepsilon = 11\,000 \text{ à } 327 \text{ m}\mu.$$

Le titrage manifeste une acidité de pK 7,4 et une autre trop forte pour être estimée avec précision pK 3 ces acidités sont celles de RH_2 [1]; cette semicarbazone correspond à la forme énolisée (II), ce qui explique qu'il soit impossible d'obtenir une trisemicarbazone.

Semicarbazone isolée à 75°C. — L'analyse correspond à une disemicarbazone, mais elle se distingue de la précédente par les points suivants :

— *Polarographie :* La vague la moins négative est inchangée, mais la plus négative a disparu.

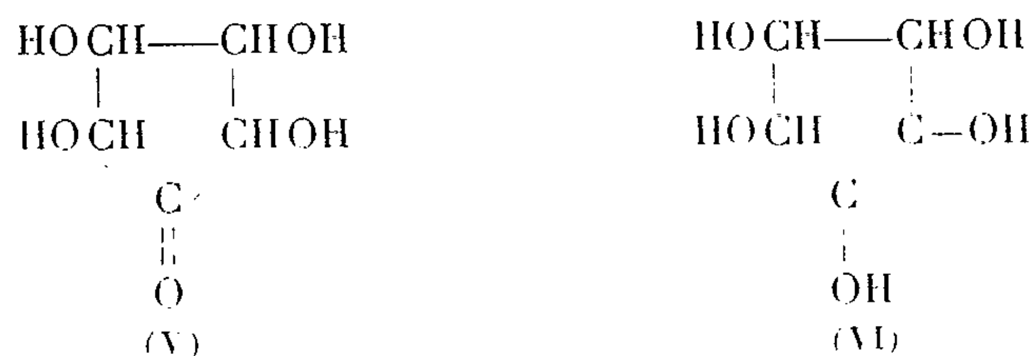
Spectres ultraviolets. — Les solutions acides présentent une seule bande ($\varepsilon = 16\,000$ à 295 mμ) qui subit un léger effet bathochrome par alcalinisation ($\varepsilon = 16\,500$ à 305 mμ, à pH 10,5), tandis que l'absorption est uniforme ($\varepsilon = 8\,000$) de 350 à 430 mμ.

Courbes de titrage. — L'acidité de pK 7,4 se maintient, mais l'acidité la plus forte a disparu.

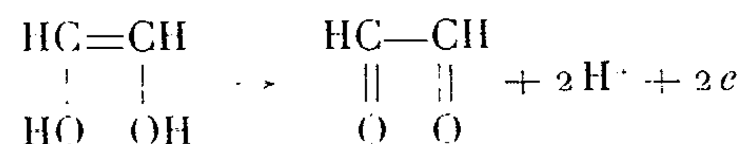
A l'origine de ce comportement, il semble vraisemblable d'admettre une cyclisation en pyrazole dans laquelle se trouvent engagées l'acidité ènediolique la plus forte et la chaîne semicarbazide la moins réductible.

3. Étude de RH_6. — La réduction de RH_4 en RH_6 — exprimée par les vagues cathodique fournies par RH_4 en milieu acide — est confirmée

par coulométrie en tampon acétique. Deux formules, (V) et (VI), peuvent représenter RH_6 qu'il est intéressant de comparer à l'aldéhyde glycolique.



Comportement polarographique. — La déshydratation du carbonyle obéit aux lois de la catalyse spécifique par les ions OH^- : En tampon carbonate pH 10,5. l'aldéhyde glycolique fournit une vague cathodique de nature cinétique ([5]). $E_{1/2} = -1,65$ V : 0,25 F. La vague atteint sa valeur maximale dans la soude N/10 : $E_{1/2} = -1,73$ V : 1 F, cependant qu'apparaît également une vague anodique d'oxydation de l'éthylène-diol : $E_{1/2} = -0,17$ V ([6]) :



Les deux vagues disparaissent rapidement, l'aldéhyde glycolique se condensant en hexose, comme le montre la cryoscopie.

RH_6 fournit une vague cathodique en milieu alcalin, dont l'intensité est maximale en tampon carbonate : $E_{1/2} = -1,72$ V à pH 10 : 1 F; par contre, aucune vague anodique n'est observable.

Semicarbazone. — La semicarbazone de RH_6 est très voisine de celle obtenue avec l'aldéhyde glycolique. Pour les deux, $\varepsilon = 10\,000$ à 226 mμ; les $E_{1/2}$ de la semicarbazone de l'aldéhyde glycolique sont un peu moins négatifs (à pH 3,65, RH_6 : $-1,20$ V; aldéhyde glycolique : $-1,05$ V).

Réactivité vis-à-vis des oxydants. — Comme l'aldéhyde glycolique, RH_6 résiste à toute tentative d'oxydation par l'iode ou le brome en milieu acide. Ces propriétés tendent à attribuer à RH_6 la formule (V).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) ARCAMONE, PRÉVOST et SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953.

(2) ONO, TAKAGI et WASA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 1958, p. 356.

(3) WIESNER, *Chem. Listy*, 38, 1944, p. 91.

(4) Par rapport à l'électrode à calomel saturée.

(5) KIRRMANN et FEDERLIN, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1066.

(6) L'acide glyoxylique donne une vague anodique très voisine (7) $E_{1/2} = -0,20$ V. La coulométrie permet de préciser qu'il s'agit d'une oxydation en acide oxalique (2 F) et le dosage manganimétrique, effectué sur le sel de calcium isolé en milieu acétique, une fois l'électrolyse terminée, correspond à la quantité d'acide oxalique attendue.

(7) MICKA, *C. C. C. C.*, 28, 1963, p. 1957.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Expression de la loi cinétique d'oxydation d'une fine poudre de tungstène.* Note (*) de MM. **Pierre Barret** et **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Georges Champetier.

Les résultats expérimentaux obtenus en régime d'attaque uniforme de tungstène α pulvérulent sont correctement exprimés par la loi parabolique ordinaire d'oxydation transformée dans un système à symétrie sphérique. L'énergie d'activation correspond à la valeur obtenue à surface constante.

Nous avons déterminé expérimentalement la marche globale de la réaction d'oxydation d'une fine poudre de tungstène α de surface spécifique 0,14 m^2/g en utilisant des épaisseurs de couche très petites correspondant par exemple à des échantillons de 10 mg étalés uniformément sur un plateau de 3 cm^2 dans la balance à hélice de quartz à enregistrement graphique système Barret (1).

La poudre est calibrée en particules de diamètre voisin de 2 μ. Les expériences sont faites en régime d'attaque uniforme, sous une pression d'oxygène de 13,5 mm de mercure dans un domaine de températures relativement basses : 400-600°C. De plus, nous avons pu suivre simultanément en cours de réaction l'évolution des phases solides par analyse radiocristallographique (2) et la variation de surface spécifique des échantillons (3).

Nous nous sommes proposés de rendre compte des résultats expérimentaux et notamment de la marche de la réaction en admettant que la couche d'oxyde formé est protectrice et en partant de considérations théoriques analogues à celles que G. Valensi (4) a développées pour rendre compte de l'oxydation de billes de nickel et de cobalt [(5), (6)]. La correspondance très satisfaisante entre l'expérience et cette théorie, appliquée pour la première fois semble-t-il à une poudre de tungstène, nous paraît intéressante à signaler et justifie le bien-fondé de notre méthode expérimentale.

En écrivant que la lenteur du phénomène global est égale à la somme des lenteurs de chacun des phénomènes partiels (4), on obtient en effet l'expression

$$\frac{dt}{dQ} = \frac{1}{4\pi n}\left(\frac{1}{k_A r_A^2} + \frac{1}{k_B r_B^2} + \frac{1}{k_D}\,\frac{r_A - r_B}{r_A r_B}\right),$$

dans laquelle dQ/dt est la vitesse exprimée en équivalents-grammes d'oxyde formé par unité de temps, n le nombre de particules de symétrie sphérique de rayons initiaux égaux à r_0 ; r_A est le rayon de la surface externe de la couche d'oxyde et r_B le rayon de l'interface métal-oxyde au temps t pour chaque particule. On désigne respectivement par k_A et k_B la constante de réaction externe et la constante de réaction interne et par $k_D = \bar{k}'_D (\mu_A^* - \mu_B^*)$ la constante de diffusion ou perméabilité de l'oxyde, μ_A^* et μ_B^* étant les

potentiels chimiques rapportés à l'équivalent du métalloïde quand les équilibres interfaciaux externes et internes sont accomplis.

En exprimant le degré d'avancement par m, rapport du nombre d'équivalents de métal ou d'oxygène consommé au nombre d'équivalents primitifs de métal et par Δ le coefficient de Pilling et Bedworth ([7]), on obtient après intégration, compte tenu de la condition $m = 0$ pour $t = 0$ et des valeurs de $r_A = r_0 [1 + m(\Delta - 1)]^{1/3}$ et $r_B = r_0 (1 - m)^{1/3}$:

$$\frac{[1 + m(\Delta - 1)]^{\frac{1}{3}} - 1}{(\Delta - 1) k_A r_0} - \frac{(1 - m)^{\frac{1}{3}} - 1}{k_B r_0} - \frac{1}{2 k_D} \left\{ (1 - m)^{\frac{2}{3}} + \frac{[1 + m(\Delta - 1)]^{\frac{2}{3}}}{\Delta - 1} - \frac{\Delta}{\Delta - 1} \right\} = \frac{M}{\nu \rho} \frac{t}{r_0^2}$$

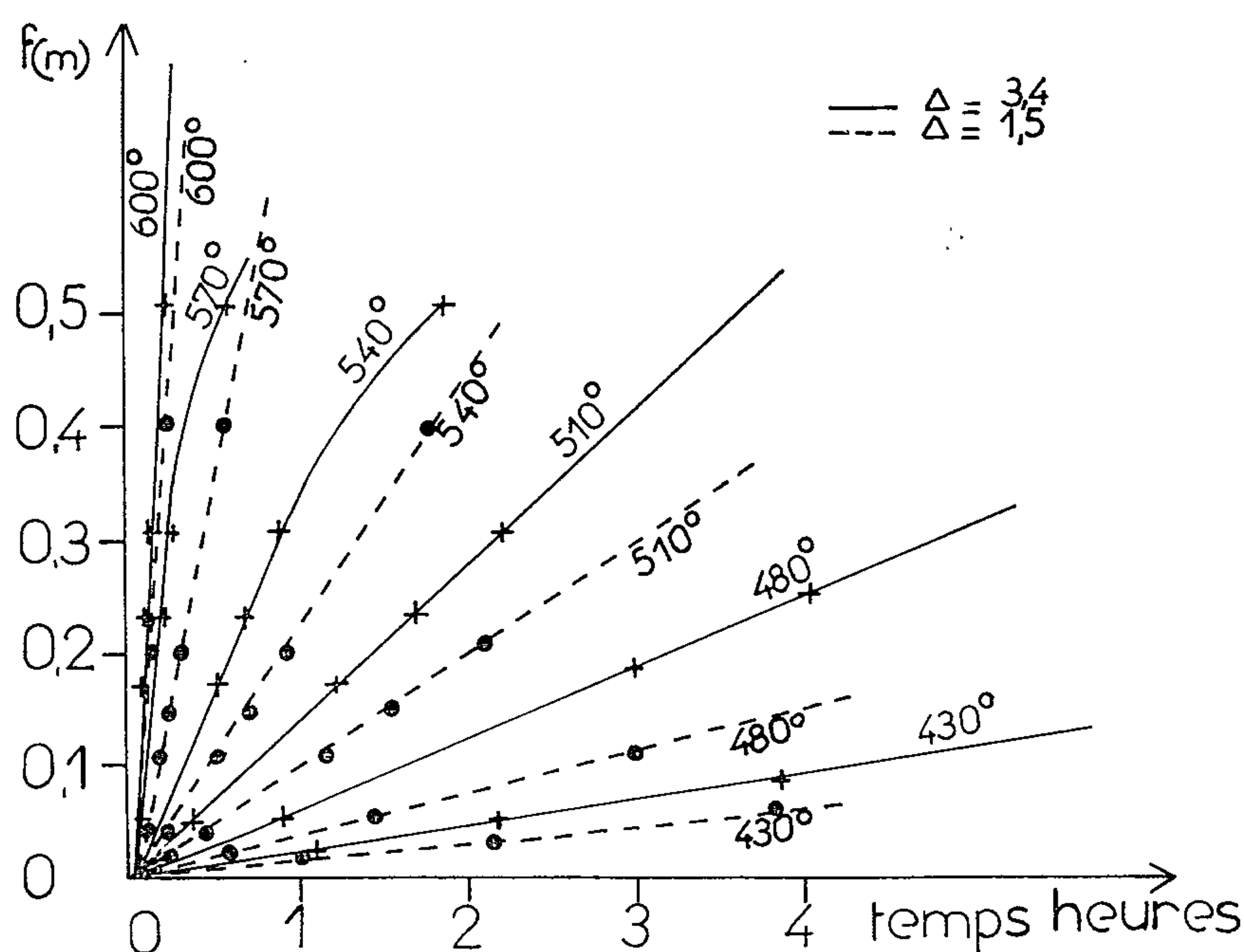


Fig. 1.

M, masse atomique du métal; ρ sa masse volumique; ν, nombre d'équivalents de métal dans l'atome-gramme pour la réaction envisagée. En considérant que l'oxyde formé est WO_3, on a $\nu = 6$. Si l'on admet que la diffusion est seule régulatrice, $k_A = k_B = \infty$. Nous avons tracé à partir de nos résultats expérimentaux les courbes de la figure 1 :

$$f(m) = (1 - m)^{\frac{2}{3}} + \frac{[1 + m(\Delta - 1)]^{\frac{2}{3}}}{\Delta - 1} - \frac{\Delta}{\Delta - 1} = -2 k_D \frac{M}{\nu \rho} \frac{t}{r_0^2}$$

pour les températures de 430, 480, 510, 540, 570 et 600°C en prenant $\Delta = 3,4$ d'après la valeur $\rho' = 7,1$ prise pour masse volumique de WO_3. Toutefois on obtient un meilleur alignement des points pour des valeurs plus faibles de Δ, par exemple $\Delta = 1,5$, comme si une certaine porosité due à des

évidements contribuait à donner à la couche protectrice une épaisseur efficace plus petite (*fig.* 1). L'existence d'une certaine porosité s'accorde en effet avec la croissance linéaire que nous avons observée pour la surface de l'oxyde en fonction du degré d'avancement : la surface spécifique passe de 0,14 m^2/g pour le tungstène à 2,5 m^2/g pour l'oxydation complète. Il est vrai que G. Valensi [5] explique les divergences, pour les degrés élevés d'avancement d'oxydation de nickel pulvérisé, par l'inégalité des diamètres des sphérules.

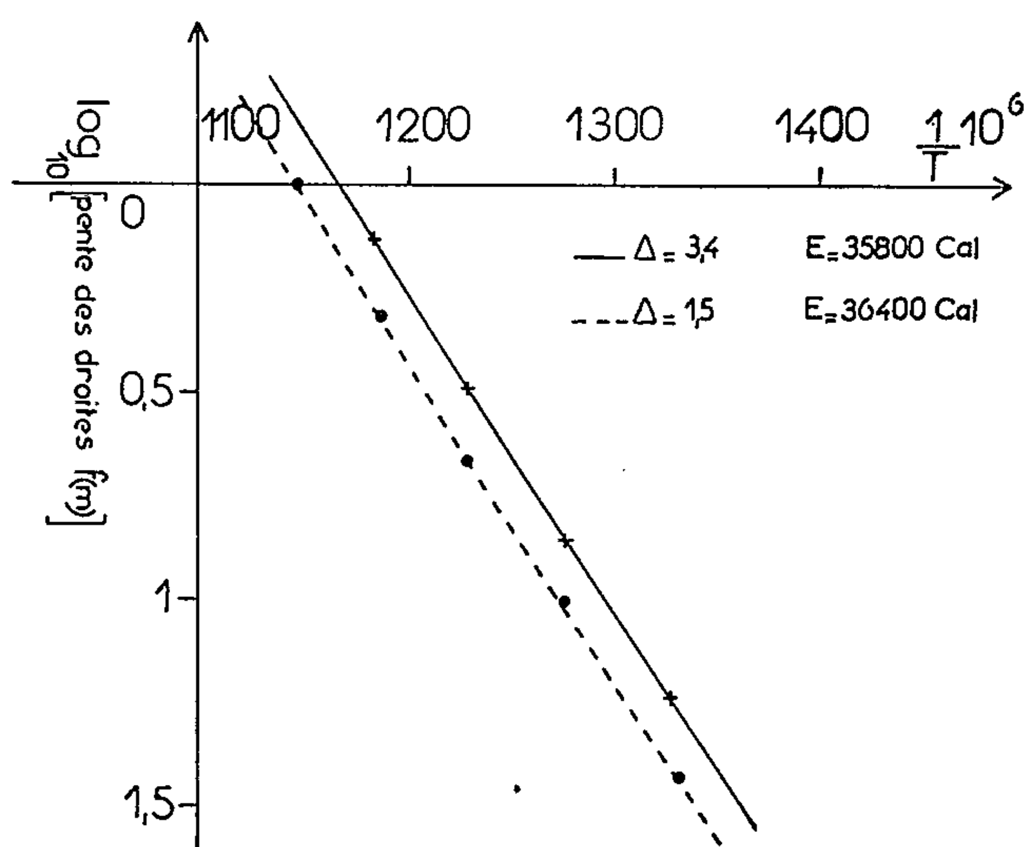


Fig. 2.

Il est remarquable également que nous obtenions des valeurs de l'énergie d'activation très voisines, soit en portant en fonction de $1/T$ (*fig.* 2) le logarithme des pentes des droites $f(m) = -Kt$ de la figure 1, avec $\Delta = 3,4$, $E = 35\,800$ cal, avec $\Delta = 1,5$, $E = 36\,400$ cal, soit en utilisant la méthode exposée par Delmon [8] consistant à amener à la température T_0, chaque échantillon au même degré d'avancement pour former les interfaces dans les mêmes conditions et là, à effectuer le changement de température et à mesurer la nouvelle vitesse de réaction; on obtient $E = 37\,000$ cal.

L'énergie d'activation trouvée [9] sur plaques ou sur fils est de l'ordre de 40 000 cal. Cependant une étude plus fine est en cours pour voir si les incertitudes sur l'alignement des points sur les droites d'Arrhénius ne masqueraient pas un défaut d'alignement dû à la formation de phases oxydées intermédiaires. Tout se passe donc comme si l'oxydation du tungstène en poudre dans le domaine de température exploré suivait la loi parabolique ordinaire puisqu'il semble justifié de négliger les contributions de la réaction interfaciale externe et de la réaction interfaciale interne et de considérer la diffusion comme seule régulatrice.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) P. BARRET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 58, 1958, p. 376.
(2) L. C. DUFOUR et P. BARRET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 948.
(3) L. C. DUFOUR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2074.
(4) *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 238.
(5) G. VALENSI, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 309.
(6) G. CHAUVENET, *Thèse*, Caen, 1942.
(7) N. G. PILLING et R. E. BEDWORTH, *J. Inst. Met.*, 29, 1923, p. 529.
(8) DELMON, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 9, 1961, p. 1477.
(9) E. A. GULBRANSEN, K. F. ANDREW et P. E. BLACKBURN, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 619.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Recherche des hydrates de sels par analyse thermique sous pression. Cas du pentaborate de sodium décahydraté.* Note (*) de MM. **Roger Bouaziz** et **Jean-Yves Basset**, présentée par M. Paul Pascal.

Un nouveau dispositif d'analyse thermique sous pression a été mis au point. Il permet d'atteindre des températures voisines de 500°. Utilisé simultanément avec un appareil de mesure des solubilités sous pression il conduit à l'établissement des diagrammes d'équilibre liquide-solides dans le cas des systèmes binaires renfermant l'eau. Un hydrate nouveau, le pentaborate de sodium monohydraté, a pu ainsi être mis en évidence.

Les diagrammes d'équilibre liquide-solides des systèmes binaires renfermant l'eau sont en général limités à la température d'ébullition de la solution saturée sous la pression atmosphérique. Or à cette température la phase solide en équilibre avec la solution peut encore être solvatée. Entre cet hydrate et le corps anhydre d'autres composés sont susceptibles d'exister et leur mise en évidence n'est rendue possible que par une étude sous pression.

Deux méthodes de travail permettent de conduire à bien cette étude. Ce sont : l'investigation à température constante (étude des solutions saturées), et l'investigation à composition globale constante (analyse thermique avec établissement du graphique de Tammann). Utilisées simultanément ces deux méthodes conduisent à la mise en évidence des différents hydrates en équilibre avec la phase solution.

L'appareillage de mesure des solubilités sous pression a été décrit par l'un d'entre nous ([1]). La « bombe » est placée dans un thermostat à air chaud. L'agitation est réalisée en utilisant des variations périodiques de la force centrifuge. La filtration de la solution saturée est obtenue par renversement de la bombe, la phase liquide passe au travers d'une paroi poreuse. Les mesures peuvent être conduites jusqu'à 350°, température à laquelle la solution est, à peu près dans tous les cas, en équilibre avec le sel anhydre.

Dans une Note précédente ([2]), un dispositif d'analyse thermique sous pression avait été décrit, mais il cessait d'être étanche au-dessus de la température de 300°. Ceci était dû à l'insuffisance du joint de cuivre. Le nouveau dispositif présenté dans cette Note a été construit en acier inoxydable (Ugine NS 21 C) choisi pour sa bonne tenue vis-à-vis du fluage. La figure 1 donne les dimensions et l'agencement général. L'échantillon en poudre homogène remplit presque complètement un tube de verre (capacité : 50 ml) qui se glisse dans le corps A. La gaine protège-couple du piston B est enfoncée dans la poudre. Un joint de cuivre recuit E est disposé au-dessus du piston puis écrasé par la pièce C. La mise en place du chapeau D, le serrage des vis F et de l'écrou G, réalisent une bonne

fermeture à froid. Lors de l'échauffement, la pression de la vapeur émise provoque « l'auto-serrage » et assure l'étanchéité. L'appareil a été utilisé jusqu'à la température de 500°.

Dans ce travail nous avons repris les équilibres liquide-solides du système binaire eau-pentaborate de sodium. Ce binaire avait déjà été étudié [(1), (3), (4)], mais de nombreux détails restaient à préciser. Deux hydrates étaient connus : $Na_2O.5B_2O_3.10H_2O$ et $Na_2O.5B_2O_3.2H_2O$. Cependant les mesures étaient limitées à 109°,6, température d'ébullition normale de la solution saturée (3).

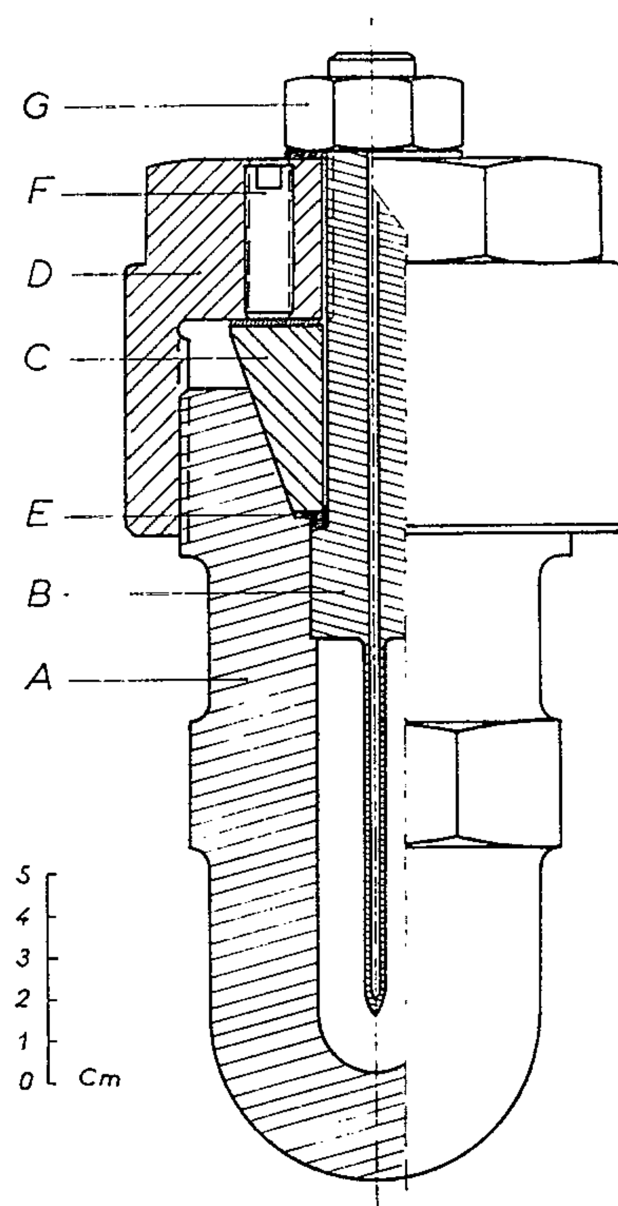


Fig. 1.

Le pentaborate décahydraté est en équilibre avec les solutions saturées de —1,°7, température de l'eutexie-glace, à 105°, température où il se décompose (3). Les produits formés sont le pentaborate dihydraté et une solution à 55,5 % en poids de sel anhydre. Des équilibres métastables peuvent subsister jusqu'à 125°; ils sont représentés en traits discontinus sur la figure 2.

Le pentaborate dihydraté donne lieu à 225° à une péritexie qui fait apparaître le monohydrate et une solution de composition 71 %.

Entre 225 et 320° c'est le pentaborate monohydraté qui est en équilibre avec les solutions saturées. L'interprétation des graphiques de Tammann pour les températures de 225 et 320° (*fig.* 2) ne laisse aucun doute sur l'existence de cette nouvelle phase chimique : $Na_2O.5B_2O_3.H_2O$. Les

produits de la décomposition de ce dernier hydrate à 320° sont une solution à 64 % et le pentaborate anhydre. Au-dessus de cette température de transition les valeurs des concentrations des solutions saturées décroissent rapidement.

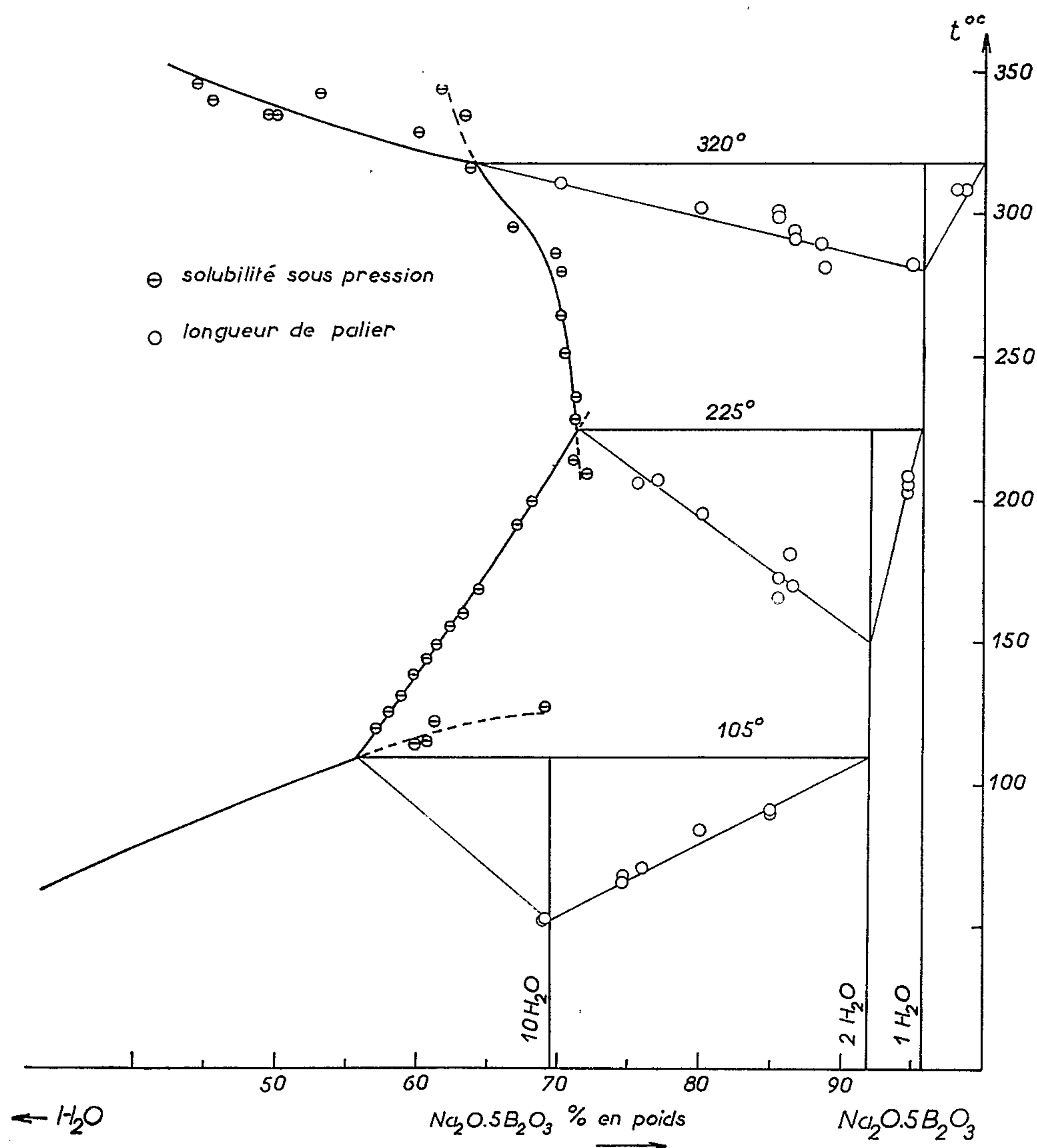


Fig. 2.

Les courbes d'analyse thermique conduite à l'échauffement montrent, dans une zone de températures comprises entre 360 et 380°, un phénomène exothermique important et reproductible. Cet accident thermique doit être interprété comme étant une cristallisation et le produit anhydre formé à 320° lors de la décomposition du monohydrate est vraisemblablement amorphe.

On notera que l'étude thermogravimétrique du pentaborate de sodium décahydraté, conduite avec des vitesses de chauffe très différentes, ne fournit aucune indication quant à l'existence d'hydrates intermédiaires.

Les diagrammes de poudres des pentaborates de sodium à $10H_2O$ et $2H_2O$ ont déjà été donnés [5]. Par contre le pentaborate monohydraté n'a pas pu être caractérisé par l'examen radiocristallographique. L'isolement de ce produit se révèle difficile et la réhydratation se fait au cours du refroidissement de l'appareil.

Ce travail effectué sous pression montre l'intérêt d'une étude par analyse thermique accompagnée de mesures de solubilités dans la recherche des hydrates et l'établissement des équilibres liquide-solides dans les systèmes eau-sel.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) Bouaziz, *Ann. Chim.*, 1961, p. 356.
(2) Rollet et Bouaziz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2578.
(3) Rollet et Peng Chung-Ming, *Thèse* (*Ing. Doct.*), Paris, n° 20, 1934.
(4) Blasdale et Slansky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 917.
(5) Bouaziz, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1451.

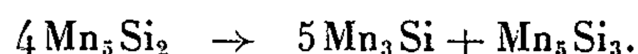
(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels, Sorbonne*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'un siliciure* Mn_5Si_2 *et ses relations avec les carbures* Mn_5C_2 *et* Fe_5C_2. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Sénateur** et **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons signalé récemment l'isomorphisme [(1), (2)] du carbure de fer Fe_5C_2, appelé carbure de Hägg et des composés Mn_5C_2 et Pd_5B_2. Tous trois monocliniques (groupe d'espace C_2/C C^6_{2h}), ils présentent une grande analogie structurale avec les composés du type cémentite (2) (groupe d'espace D^{16}_{2h}) à savoir Fe_3C, Mn_3C, Co_3C, Ni_3B, Co_3B, Pd_3B, Pd_3P et Pd_3Si.

L'existence d'un « siliciure de manganèse instable, au diagramme de rayons X riche en raies, pouvant avoir une structure monoclinique » a été signalée en 1936 (3) dans des alliages Mn-Si comprenant entre 14 et 18 % en poids de silicium. Cependant les travaux les plus récents sur le système Mn-Si [(4) à (7)] ne mentionnent que l'existence des trois phases Mn_3Si, Mn_5Si_3 et MnSi dans le domaine de composition qui s'étend de 0 à 40 % de silicium.

Pour lever cette contradiction, nous avons préparé une série d'alliages Mn-Si par recuit sous vide à 750°, en ampoules de silice, de mélanges de manganèse et de silicium pulvérulents chauffés préalablement à 900°C. Les trois phases bien connues, Mn_3Si, Mn_5Si_3 et MnSi ont été retrouvées : mais nous avons, de plus, confirmé les observations d'Amark (3) et obtenu par recuit à 750° d'alliages contenant 16,8 ± 0,2 % de silicium un composé de formule Mn_5Si_2 (16,98 % de silicium théorique). Ce composé n'est pas ferromagnétique à la température de l'azote liquide : il est instable au-dessus de 850° et se décompose suivant la réaction



$$4\,Mn_5Si_2 \rightarrow 5\,Mn_3Si + Mn_5Si_3.$$

Le tableau I donne le dépouillement du diagramme X de ce composé (anticathode de fer, raie K_α).

L'interprétation conduit à une structure quadratique dont les paramètres sont :

$$a = 8{,}910 \pm 0{,}001\ \text{Å}, \qquad c = 8{,}716 \pm 0{,}001\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0{,}978.$$

La densité mesurée de 6,34 conduit à attribuer un motif comprenant huit groupes Mn_5Si_2 par maille (densité théorique : 6,35).

Le manganèse dans Mn_5Si_2 est partiellement substituable par le fer et le cobalt. Cette substitution modifie la stabilité de cette phase. Au-delà de 34 % de fer, n'apparaissent plus que les phases des types Mn_3Si et Mn_5Si_3. La phase $(Mn, Fe)_5Si_2$ la plus riche en fer qui ait pu être observée contient 34 % de fer et a pour paramètre :

$$a = 8{,}866 \pm 0{,}001\ \text{Å}, \qquad c = 8{,}655 \pm 0{,}001\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0{,}976.$$

TABLEAU I

hkl.	$\frac{10^5 \times 1}{d^2}$ calculé.	$\frac{10^5 \times 1}{d^2}$ mesuré.	Intensité.	*hkl.*	$\frac{10^5 \times 1}{d^2}$ calculé.	$\frac{10^5 \times 1}{d^2}$ mesuré.	Intensité.
110...	2 519	~2 500	tf	303...	23 184	23 178	f
101...	2 576	~2 600	tf	114...	23 581	23 577	F
200...	5 038	5 039	tf	331...	23 989	23 983	TF
102...	6 525	6 521	f	313...	24 443	24 438	TF
211...	7 614	7 610	f	402...	25 419	25 420	F
202...	10 304	10 305	f	204...	26 100	26 098	m
212...	11 564	11 565	m	421...	26 508	26 515	f
103...	13 107	13 104	m	412...	26 679	26 681	F
113...	14 367	14 366	f	214...	27 360	27 363	f
222...	15 342	15 336	tf	323...	28 222	28 221	F
203...	16 886	16 892	tf	422...	30 457	30 456	f
321...	17 691	17 691	m	500 } 430 }...	31 490	31 486	tf
312...	17 862	17 860	m	403...	32 001	31 995	f
213...	18 145	18 143	F	304...	32 399	32 395	tf
410...	21 413	21 415	TF	501 } 431 }...	32 806	32 803	m
322...	21 640	21 642	f	413...	33 261	33 255	f
223...	21 924	21 927	F	314...	33 658	33 655	m
104...	22 322	22 322	TF	115...	35 429	35 420	f
411...	22 729	22 725	TF				

Nous avons mis récemment en évidence l'influence du facteur électronique et du facteur dimensionnel sur la stabilité des structures dérivées de la cémentite, M_3X, M_5X_2, M_7X_3 (8). Dans le cas de Mn_5Si_2, le facteur électronique serait favorable à l'isomorphisme avec Mn_5C_2, mais l'atome de silicium nettement plus gros que l'atome de carbone, oblige Mn_5Si_2 à adopter une structure différente de celle de Mn_5C_2.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

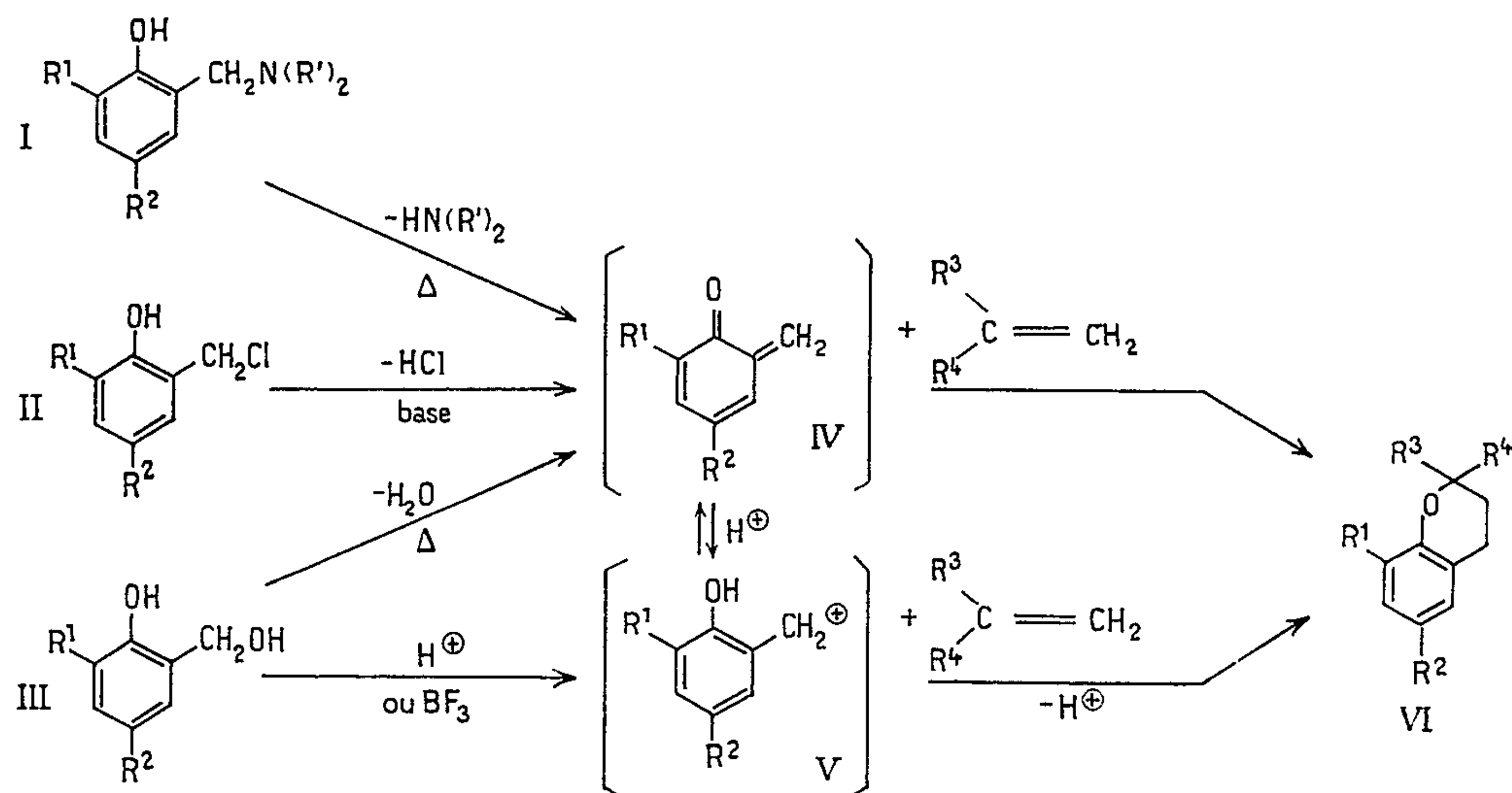
(1) J. P. SÉNATEUR, R. FRUCHART et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1615.
(2) J. P. SÉNATEUR et R. FRUCHART, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3114.
(3) B. BOREN et K. AMARK, *Westgren Metallwirtschaft*, 15, 1936, p. 835-836.
(4) LAVES, *Z. Krist*, 89, 1934, p. 189-191.
(5) BOREN, *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.*, 11 A, n° 10, 1933.
(6) ARONSSON, *Arkiv. Kemi*, 16, n° 36, 1960, p. 385.
(7) ARONSSON, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1414.
(8) R. FRUCHART, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2652.

(Centre de Chimie métallurgique de Vitry du C. N. R. S.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations des phénols o-chlorométhylés ou o-hydroxyméthylés avec quelques hydrocarbures éthyléniques. Synthèse de chromannes.* Note (*) de MM. Michel Wakselman et Michel Vilkas, transmise par M. Marcel Delépine.

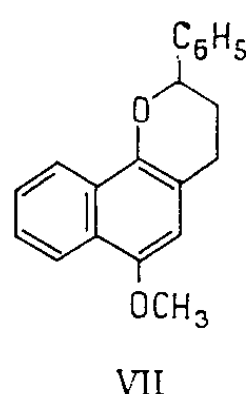
A température ordinaire le styrène et le diphényl-1.1 éthylène réagissent en milieu alcalin avec les *o*-chlorométhyl-phénols (II) et, en milieu acide, avec les *o*-hydroxyméthyl-phénols (III), pour donner des chromannes substitués (VI). La réaction procède par l'intermédiaire d'une *o*-méthylène-quinone (IV) dans le premier cas, ou de sa forme protonée (V) dans le second cas.

Les oléfines se condensent à 170-200°C avec les *o*-méthylène-quinones (IV) préparées *in situ* par déshydratation des phénol-alcools (III) [(1), (2)], ou par désamination des bases de Mannich des phénols [(I), (3)], selon une réaction du type Diels-Alder hétérocyclique. Nous avons voulu montrer que l'élévation de température n'était pas nécessaire à la réaction de Diels-Alder, mais seulement à la génération de la méthylène-quinone par pyrolyse. On sait, en effet, que les *o*-méthylène-quinones produites à la température ambiante, par traitement alcalin des *o*-chlorométhyl-phénols (II), se di- ou trimérisent aussitôt par des condensations diéniques [(4), (5)]. D'autre part, la méthylène-quinone (VIII) formée par

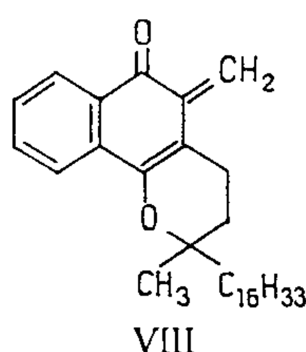


a : $R^1=R^2=R^3=H$, $R^4=C_6H_5$ (styrène).
b : $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=H$, $R^4=C_6H_5$.
c : $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=H$, $R^4=p\text{-}CH_3OC_6H_4$.
d : $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=R^4=C_6H_5$ (diphényl-1.1 éthylène).

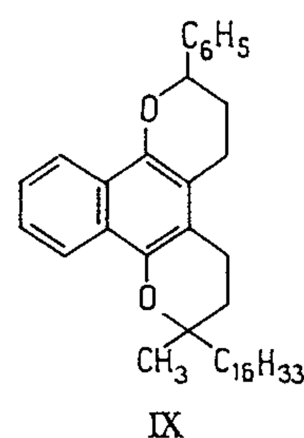
isomérisation acide de la vitamine K_1 a été captée à froid sous forme de produit de condensation avec le styrène, (IX) [6].



VII



VIII



IX

L'addition lente d'une solution benzénique d'un *o*-chlorométhyl-phénol (II) (0,01 mole), à un mélange d'hydrocarbure éthylénique (0,1 mole) et de base (amine tertiaire ou solution aqueuse de carbonate de sodium) (0,03 mole) provoque l'apparition, à chaque goutte, de la coloration jaune fugace des *o*-méthylène-quinones. Après 8 h d'agitation à 20°C, on peut isoler, à côté d'une majorité de trimère de (IV) [5], le produit de condensation avec l'oléfine (VI), que l'on purifie par chromatographie sur colonne de florisil. Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement de 10 %, le diméthyl-6.8 flavanne (VI *b*) et le diméthyl-6.8 diphényl-2.2 chromanne (VI *d*) en condensant le diméthyl-4.6 chlorométhyl-2 phénol avec respectivement le styrène et le diphényl-1.1 éthylène.

Les rendements sont considérablement accrus lorsqu'on produit la méthylène-quinone (IV), ou plutôt sa forme protonée (V) [7] par traitement acide d'un hydroxyméthyl-2 phénol (III). Ainsi le mélange homogène de (III) (0,01 mole) et d'hydrocarbure éthylénique (0,1 mole) dans 100 ml de chlorure de méthylène est additionné de 10 ml d'une solution 0,05 M d'acide perchlorique dans l'acide acétique. On laisse en contact une nuit et l'on obtient après neutralisation, séchage et distillation de l'oléfine en excès, une huile jaunâtre qui cristallise après purification par chromatographie sur colonne de florisil. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Phénol-alcool.	Hydrocarbure éthylénique.	Produit obtenu.	Formule brute.	Point de fusion (°C).	Rdt (%).	R_B [d].
Saligénol..................	Styrène	(VI *a*)	$C_{15}H_{14}O$	44 - 45 [a]	43	2,0
Hydroxyméthyl-2 diméthyl-4.6 phénol..................	Styrène	(VI *b*)	$C_{17}C_{18}O$	61,5- 62 [b]	64	2,3
	p-méthoxystyrène	(VI *c*)	$C_{18}C_{20}O_2$	83,5- 84 [c]	25	1,6
	Diphényl-1.1 éthylène	(VI *d*)	$C_{23}H_{22}O$	82 - 83 [c]	60	2,1
Hydroxyméthyl-2 méthoxy-4 naphtol-1................	Styrène	(VII)	$C_{20}H_{18}O_2$	147 -148 [c]	40	1,4

[a] Flavanne (VI *a*) : Hultzsch [1], F 45°.

[b] Diméthyl-6.8 flavanne (VI *b*) : Hultzsch [1] le décrit comme une huile non cristallisable ($É_{14}$ 195°) ; nous avons obtenu ce produit à l'état cristallisé par la méthode acide, et également en répétant la synthèse thermique de Hultzsch.

[c] Ces chromannes ne sont pas décrits dans la littérature.

[d] R_B : rapport des distances parcourues par le produit et par le jaune de beurre sur couche mince de gel de silice; éluant : acétate d'éthyle, cyclohexane (5:95).

Les analyses élémentaires, les spectres infrarouge, ultraviolet et de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec les formules indiquées et feront l'objet d'une publication ultérieure.

Les rendements sont augmentés lorsque la dilution croît; ainsi on obtient 79 % au lieu de 64 % de (VI *b*) en décuplant le volume de solvant.

On peut utiliser un acide de Lewis comme catalyseur à la place de l'acide perchlorique. Avec l'éthérate de trifluorure de bore dans le mélange solvant chlorure de méthylène, éther (10 : 1), on obtient un rendement de 67 % en (VI *b*).

La réaction échoue avec les diénophiles classiques comme l'acrylate, le crotonate ou le maléate de méthyle.

La condensation de l'hydroxyméthyl-2 méthoxy-4 naphtol-1 [8] avec le styrène, qui conduit au naphtochromanne (VII), constitue un modèle assez proche de la réaction en milieu acide entre la vitamine K_1 et le styrène, donnant (IX), et confirme ainsi le mécanisme proposé pour celle-ci par l'intermédiaire de la méthylène-quinone (VIII) [6].

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) K. Hultzsch, *J. Prakt. Chem.*, 158, 1941, p. 275 et *Angew. Chem.*, 60, 1948, p. 179.

(2) G. R. Sprengling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2937.

(3) J. Brugidou et H. Christol, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3149 et 3323.

(4) K. Fries et K. Kann, *J. Liebigs Ann.*, 353, 1907, p. 335.

(5) P. D. Gardner et coll., *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1211; 28, 1963, p. 2148 et références citées.

(6) P. Mamont, R. Azerad, P. Cohen, M. Vilkas et E. Lederer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 706.

(7) J. S. Rodia et J. H. Freeman, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 21.

(8) R. Livingstone et R. B. Watson, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3701.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'oxyde azotique, NO, comme agent de diazotation. Cas de l'amino-9 phényl-10 anthracène ou mésophénylanthranylamine* ([1]). Note ([*]) de MM. **Jean Rigaudy** et **Jacques Barcelo**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les essais de diazotation de la mésophénylanthranylamine, II, par un réactif classique tel que le nitrite d'isoamyle dans AcOH/HCl, aboutissent essentiellement à une oxydation en phénylhydroxyanthrimine, III. Au contraire, une transformation intégrale en sel de diazonium, V, a été obtenue par l'oxyde azotique, NO. Une interprétation de ce mode nouveau de diazotation est proposée.

Il est connu depuis longtemps que l'anthranylamine I, ne peut être diazotée par les méthodes habituelles du fait de sa grande tendance à l'oxydation [([2]), ([3])]. On pouvait se demander si son homologue phénylé, la mésophénylanthranylamine, II ([1]); présenterait une égale sensibilité à l'action oxydante de l'acide nitreux et serait de même impossible à diazoter.

Nous avons, par suite, ajouté peu à peu du nitrite d'isoamyle à une suspension du chlorhydrate de phénylanthranylamine dans de l'acide acétique chargé en HCl. Le précipité de chlorhydrate disparaissait progressivement pour faire place en fin d'addition à une solution limpide orangée qui, traitée par un grand volume d'éther, laissait précipiter des cristaux faiblement jaunâtres, intégralement solubles dans l'eau. Ce processus réactionnel et l'observation que la solution aqueuse ainsi préparée donnait une intense coloration violette lorsqu'on l'additionnait à une solution sodique de β-naphtol auraient pu faire conclure à l'obtention du sel de diazonium, V, mais nous avons vite reconnu que celui-ci ne se trouvait qu'en proportion infime dans les cristaux séparés par précipitation à l'éther.

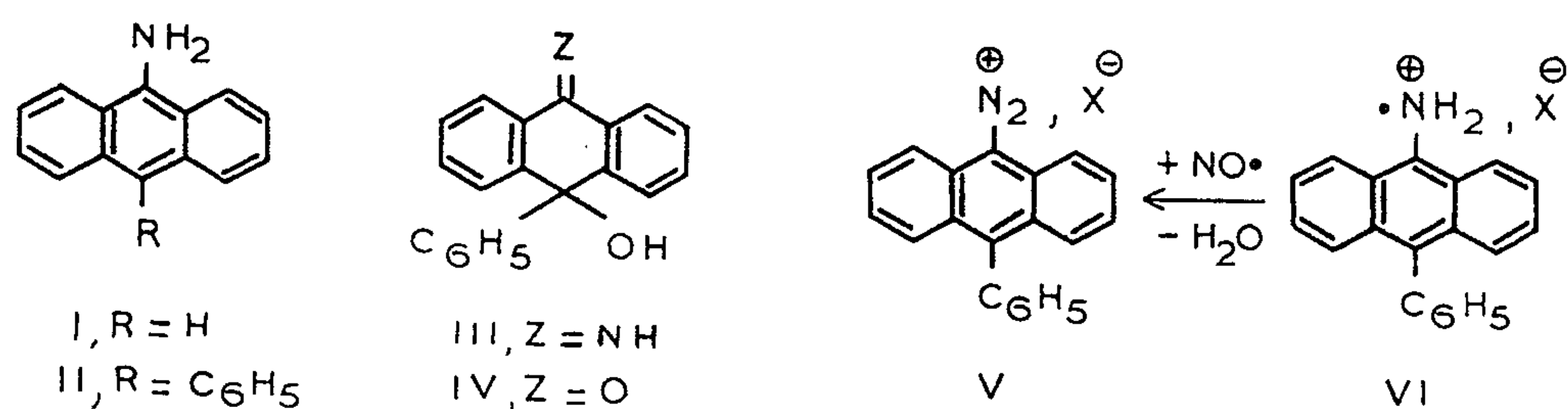
En cherchant à purifier le produit de la copulation on n'obtenait, en effet, que des traces de composé violet, à côté d'une proportion importante de phénylhydroxyanthrimine, III, ([4]). Celle-ci était d'ailleurs isolée beaucoup plus pure par simple addition d'une solution de soude N/100 à la solution aqueuse des cristaux provenant de la diazotation. Ces derniers étaient par suite constitués essentiellement de chlorhydrate de III; leur solution aqueuse laissait déposer lentement de la phénylhydroxyanthrone, IV, produit normal d'hydrolyse de III.

Dans les conditions précédentes, l'acide nitreux avait donc pour principal effet d'oxyder l'amine II; toutefois la formation probable en très faible proportion d'un sel de diazonium nous a encouragés à rechercher d'autres méthodes de diazotation.

Nous avons tout d'abord fait barboter dans une suspension du chlorhydrate de II dans l'éther anhydre le mélange des oxydes d'azote, $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$, obtenu en réduisant HNO_3 par As_2O_3. Le précipité

jaunâtre isolé après quelques minutes de réaction se présentait comme un mélange renfermant une petite quantité du sel de diazonium. En effet, une partie de ce précipité se dissolvait dans l'acétonitrile et par addition ultérieure d'éther anhydre, il reprécipitait une poudre cristalline orangée ayant toutes les propriétés attendues.

La modicité du rendement de cette préparation (15 %) nous a alors conduits à essayer séparément l'action du peroxyde d'azote NO_2 et celle de l'oxyde azotique NO. Le premier réactif ne provoquait pas de transformation notable en sel de diazonium, mais fournissait un composé incolore, insoluble dans l'eau, dont l'étude a été provisoirement différée. Par contre, avec le second, la diazotation était quasi totale; il se formait rapidement un précipité orangé, intégralement soluble dans l'eau et qu'on pouvait purifier par dissolution dans CH_3CO_2H ou CH_3—CN suivie de reprécipitation par l'éther.



Ces cristaux orangés, par chauffage à sec, se décomposaient, lentement à partir de 150° puis, d'une manière explosive et instantanée vers 190°. Il devait s'agir essentiellement du chlorure de diazonium, mais, pour l'analyse, nous sommes passés au fluoborate qui s'obtient facilement par addition d'acide fluoborique, de titre 40 % à la solution aqueuse des cristaux précédents. Le fluoborate de diazonium précipitait ainsi en bâtonnets orangés se décomposant instantanément vers 210° et correspondant à la formule $C_{20}H_{13}N_2BF_4$ (Trouvé % : C 65,3; H 3,5; N 7,6. (Calc. % : C 65,24; H 3,55; N 7,60).

Les propriétés des sels de diazonium V seront décrites ultérieurement, mais comme caractéristique nous précisons dès maintenant que les solutions aqueuses de ces sels copulaient avec le β-naphtol, en présence de CH_3—CO_2Na, en fournissant quantitativement l'azoïque correspondant, $C_{30}H_{20}ON_2$, en cristaux violets, F_{inst} 163-164°.

Si le résultat cherché était ainsi atteint, la réaction utilisée était assez exceptionnelle pour nécessiter une interprétation. La plus vraisemblable est celle d'une réaction en deux temps : l'oxyde azotique intervenant tout d'abord comme déshydrogénant pour former à partir du chlorhydrate de l'amine le cation radical « amménium » VI, en se transformant sans doute en acide hyponitreux, $H_2N_2O_2$; le deuxième temps n'est que la

réaction instantanée d'une deuxième molécule de NO avec ce radical VI, qui aboutit par élimination d'eau au cation diazonium.

Cette interprétation s'appuie sur deux observations. D'une part, il est connu que l'oxyde azotique peut se comporter comme un oxydant vis-à-vis d'amines très facilement oxydables ([5]). D'autre part, il se trouve que des solutions contenant vraisemblablement le radical « amménium » VI ont pu être préparées par une voie qui diffère de l'oxydation directe de l'amine II ([6]); nous avons vérifié que ces solutions réagissent immédiatement avec NO en donnant le cation diazonium V avec un excellent rendement.

Il faut remarquer que ce passage d'une amine au sel de diazonium correspondant relève d'un principe qui s'écarte de celui de l'habituelle diazotation. Il a été montré en effet que celle-ci, quelles que soient les conditions dans lesquelles on la réalise, consiste en une substitution électrophile de l'amine $ArNH_2$ par l'ion NO^+ ou une espèce du type NOX ($X = NO_2$, OH, Hal., etc...) ([7]). Comme toutes les substitutions électrophiles elle implique simultanément une oxydation du substrat et la fixation d'un groupement d'atomes. Dans notre réaction les deux opérations sont séparées; on oxyde tout d'abord l'amine, puis l'on fait réagir le radical $NO^{\cdot}$, réactif dont le « degré d'oxydation » ([8]) est inférieur d'une demi-unité à celui de l'ion NO^+ ou de NO—X.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 14.250 déposé le 23 octobre 1961, ouvert à la demande de l'auteur le 20 janvier 1964.

([2]) F. Kaufler et W. Suchannek, *Ber.*, 40, 1907, p. 529.

([3]) K. H. Meyer et H. Schlösser, *Ber.*, 46, 1913, p. 29.

([4]) J. Rigaudy et G. Izoret, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 824.

([5]) J. Bjerrum et L. Michaelis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1378.

([6]) Résultats en cours de publication.

([7]) E. D. Hughes, C. K. Ingold et J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. London*, 1958, p. 58.

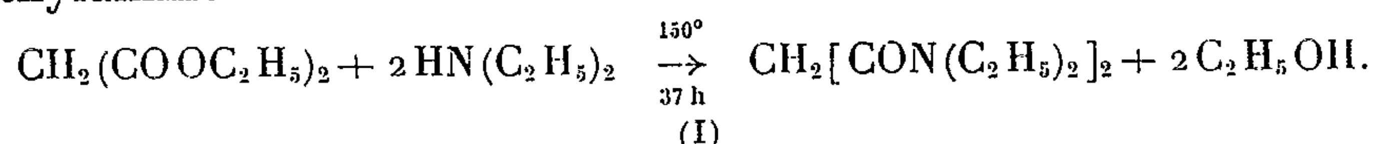
([8]) Pour un exposé de la notion de « degré d'oxydation » introduite en Chimie organique par Ch. Dufraisse, *voir* J. Mathieu et A. Allais, *Principes de Synthèse organique*, Masson et Cie, Paris, 1957, p. 479.

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

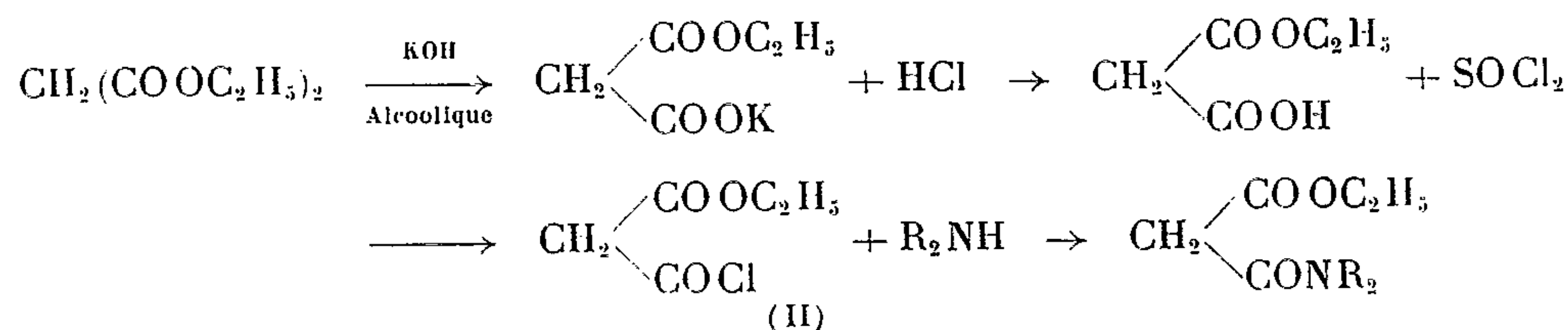
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle réaction d'amidation de l'acide malonique et de ses dérivés à partir de ses esters éthyliques.* Note (*) de M. **Ramon Burgada**, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse d'amides esters et d'amides symétriques de l'acide malonique et de ses dérivés à partir du diester éthylique correspondant et d'un amide de l'acide phosphoreux. Influence du radical substituant. Seul le cas des amides secondaires est envisagé ici.

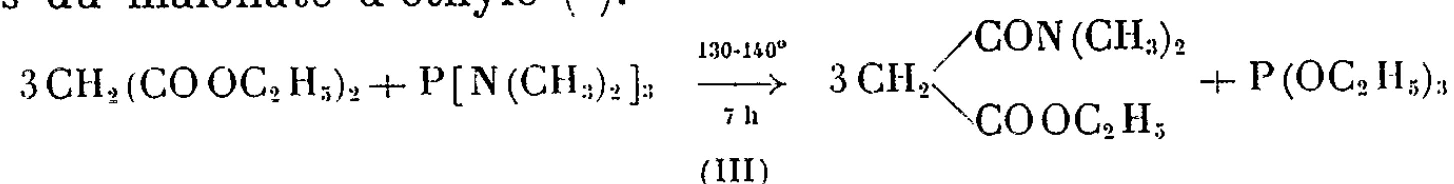
Les amides symétriques ou les amides esters de l'acide malonique et de ses dérivés sont accessibles par deux méthodes classiques. La première fait appel à la réaction directe, par exemple du malonate d'éthyle et de diéthylamine



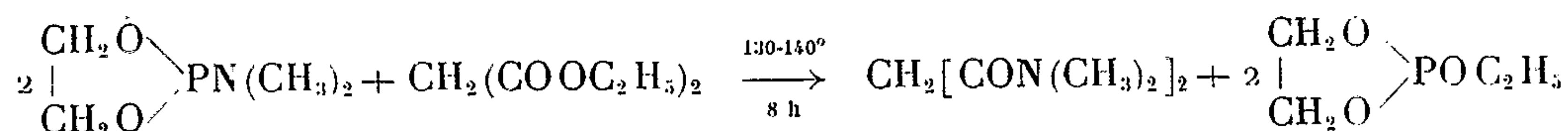
Cette réaction s'effectue à l'autoclave avec des réactifs anhydres ([1]). Dans la seconde méthode on opère à partir du chlorure de malonyle pour les amides symétriques ([4]) et à partir d'un chlorure d'acide ester comme $CH_2\langle^{COOC_2H_5}_{COCl}$ pour les amides dissymétriques, ce qui nécessite, dans ce dernier cas, quatre étapes [([2]), ([3])].



Nous avons montré dans un travail antérieur qu'on pouvait atteindre le même résultat grâce aux amides de l'acide phosphoreux ([5]); ceci dans le cas du malonate d'éthyle ([6]).



ou



Il est intéressant d'étendre ce type de réaction aux esters maloniques substitués sur le méthylène central et d'étudier l'influence du radical substituant sur la mobilité du groupement éthoxy qui constitue la fonction ester.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau A. La réaction s'exécute sans solvant. Les composés *a*, *b*, *c* résultent d'un chauffage

TABLEAU A.

Produits de départ.		Composé obtenu.	É ou F* (°C).	Formule.	Analyse	C.	N.	H.	Rdt (%).	
$CH_2(COOC_2H_5)_2$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$CH_2 \langle {CON(CH_3)_2 \atop COOC_2H_5}$	(a) 100-104 (0,4-0,5 mm)	$C_7H_{13}O_3N$	Calc. :	52,83	8,8	8,17	75,5	
					Tr. :	52,53	9	8,19	-	
$CH_2(COOC_2H_5)_2$	$OCH_2CH_2OPN(CH_3)_2$ (cyclique)	$CH_2[CON(CH_3)_2]_2$	(b) 117 (0,2 mm)	-		-	-	-	43	
$C_2H_5CH(COOC_2H_5)_2$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$C_2H_5CH \langle {CON(CH_3)_2 \atop COOC_2H_5}$	(c) 89 (0,4 mm)	$C_9H_{17}O_3N$	Calc. :	57,75	7,48	9,09	70	
					Tr. :	57,95	7,78	9	-	
$C_6H_5CH(COOC_2H_5)_2$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$C_6H_5CH \langle {CON(CH_3)_2 \atop COOC_2H_5}$	(d) 112°; 150 env. 0,01 mm	$C_{13}H_{17}O_3N$	Calc. :	66,36	5,95	7,28	42,5	72,5
					Tr. :	66,22	6	7,27	-	
		$C_6H_5CH[CON(CH_3)_2]_2$	(e) 150*; 190 env. 0,01 mm	$C_{13}H_{18}O_2N_2$	Calc. :	66,64	11,96	7,74	30	
					Tr. :	66,75	11,96	8,04	-	
$(C_2H_5)_2C(COOC_2H_5)_2$	$P[N(CH_3)_2]_3$	Pas de réaction	-	-		-	-	-	-	
$HC(COOC_2H_5)_3$	$P[N(CH_3)_2]_3$	$HC \langle {COOC_2H_5 \atop [CON(CH_3)_2]_2}$	(f) 102*	$C_{10}H_{18}O_4N_2$	Calc. :	52,16	12,17	7,88	61	74
					Tr. :	52,19	12,23	7,96	-	
		$HC[CON(CH_3)_2]_3$	(g) 255*	$C_{10}H_{19}O_3N_3$	Calc. :	52,38	18,33	8,35	13	
					Tr. :	52,30	17,99	8,40	-	
$(CH_2COOC_2H_5)_2$	$P[N(CH_3)_2]_3$	Pas de réaction	-	-		-	-	-	-	
$C_6H_5CH(COOC_2H_5)_2$	$P[N(CH_2)_5]_3$	$C_6H_5CH[CON(CH_2)_5]_2$	(h) 135*	$C_{19}H_{26}O_2N_2$	Calc. :	72,61	8,91	8,28	59	64
					Tr. :	72,61	8,63	8,07	-	
		$C_6H_5CH \langle {CON(CH_2)_5 \atop COOC_2H_5}$	(i) 80*	$C_{16}H_{21}O_3N$		-	-	-	5	

(a) n_D^{22} 1,456; (b) n_D^{22} 1,4912; d_{20}^{20} 1,0948; (c) n_D^{25} 1,452; d_{20}^{20} 1,0319.

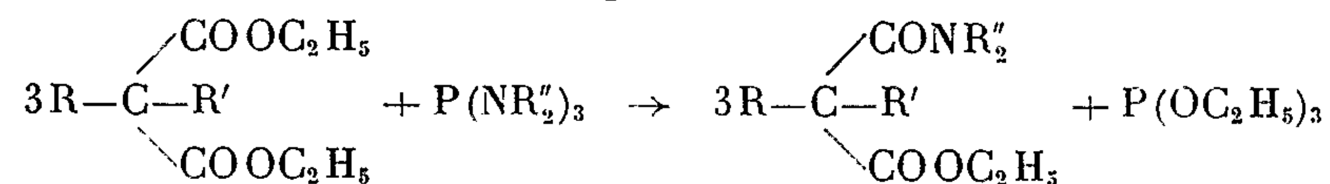
à 170-180° sous agitation pendant 8 h, puis distillation du mélange réactionnel, qui permet d'isoler d'abord le phosphite d'éthyle puis l'amide ester malonique.

Les composés *d*, *c* et *h*, grossièrement séparés par distillation, sont purifiés par cristallisation dans l'oxyde d'isopropyle.

Par contre, la réaction du tricarbéthoxy méthane avec la tris-diméthylaminophosphine est exothermique une fois amorcée (par chauffage à 120-130°) et l'on a très rapidement formation d'un abondant précipité cristallisé. Ce dernier est essoré; le filtrat est constitué en majeure partie de phosphite d'éthyle (ou de diméthylaminophosphite d'éthyle $(C_2H_5O)_2PN(CH_3)_2$ si la réaction a lieu en présence d'un excès de $P[N(CH_3)_2]_3$). La masse de cristaux qui est un mélange contenant les composés *f* et *g* est extraite par le tétrachlorure de carbone, ce qui permet d'isoler et de cristalliser le premier, qui est beaucoup plus soluble que le second dans CCl_4, ce dernier est recristallisé dans le benzène.

Le spectre infrarouge de l'ensemble de ces composés (réalisé sur Perkin-Elmer « Infracord ») et de leurs produits de départ montre avec une parfaite régularité que le carbonyle de la fonction ester donne une absorption à la fréquence de 5,7-5,8 μ et celui de la fonction amide à 6,05-6,01 μ. Ainsi pour la substance *c*, $C_2H_5CH\begin{cases}CON(CH_3)_2\\ COOC_2H_5\end{cases}$ on a deux bandes d'égale intensité aux fréquences indiquées.

En conclusion, dans le schéma général :



$$3R-C(R')(COOC_2H_5)(COOC_2H_5) + P(NR''_2)_3 \rightarrow 3R-C(R')(CONR''_2)(COOC_2H_5) + P(OC_2H_5)_3$$

pour $R' = H$ et $R'' = -CH_3$, l'influence de R n'est pas négligeable et se manifeste en facilitant la réaction dans l'ordre croissant qui suit : $H < C_2H_5 < C_6H_5 < OC_2H_5$. On constate même que, si $R = R' = C_2H_5$, le système reste inerte; ceci implique la nécessité de disposer d'un hydrogène mobile et confirme en partie le mécanisme que nous avions proposé pour cette réaction ([5]). On voit également que la réaction est applicable aux termes supérieurs des amides de l'acide phosphoreux ($P[N(CH_2)_5]_3$) où dans les mêmes conditions de température et de proportions la transformation est plus rapide.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) R. Barré et P. L. Matte, *Ann. A. C. F. A. S.*, 7, 1941, p. 81.

([2]) H. Martin, H. Gysin, H. Zaeslin et A. Margot, U. S. P. n° 2.447.194, 17 août 1948.

([3]) F. Marguery, *Bull. Soc. Chim.*, 544, 1905, p. 33.

([4]) H. Bredereck et K. Bredereck, *Ber., der dent. Chem. gesel.*, 94, 1961, p. 2278.

([5]) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 374.

([6]) Cette réaction est également réalisable à partir de l'acide et non plus de l'ester malonique ([5]).

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure* et *Laboratoire de Synthèse organique de la Sorbonne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition pyrogénée du chlorure de méthyle en l'absence d'oxygène et à 720°.* Note (*) de M. **Georges Le Moan**, présentée par M. René Fabre.

La décomposition pyrogénée du chlorure de méthyle en l'absence d'oxygène et à 720° produit essentiellement de l'acide chlorhydrique et du méthane et de petites quantités d'hydrogène, benzène, toluène, xylène, mono- et dichlorobenzène, naphtalène, méthylnaphtalène, monochloronaphtalène, monochlorométhylnaphtalène, diphényle, monochlorodiphényle, anthracène, monochloroanthracène et carbone.

Dans trois Notes précédentes, nous avons étudié la pyrolyse en l'absence d'oxygène du chloroforme [1], du tétrachlorure de carbone [2], du dichlorométhane [3]. Dans le présente Note, nous indiquons les résultats obtenus en pyrolysant dans des conditions opératoires analogues le chlorure de méthyle.

Nous avons utilisé le protocole expérimental suivant : Nous avons fait circuler le chlorure de méthyle dans un dispositif en circuit fermé analogue à celui utilisé dans nos premières expériences de pyrolyse du chloroforme [1] et légèrement modifié pour les besoins de l'expérience nouvelle. Il comportait notamment une ampoule de grande capacité (1 l) isolable par deux robinets à trois voies. Après avoir fait le vide dans tout le circuit (10^{-1} à 10^{-2} mm de mercure) à l'aide successivement de la trompe à eau, puis de la trompe à mercure, nous avons dans un premier temps introduit le chlorure de méthyle dans cette ampoule, puis à l'aide de la même trompe à mercure, nous avons dans un deuxième temps fait circuler le prélèvement gazeux dans tout le circuit. La pyrolyse a été réalisée comme dans nos expériences précédentes dans un tube de quartz traversant un four électrique tubulaire maintenu à la température voulue à l'aide d'un régulateur de température électronique à transistor.

Différents prélèvements gazeux effectués au cours de la pyrolyse nous ont permis d'en suivre les progrès. Les expériences ont été arrêtées au bout d'une trentaine d'heures lorsqu'il ne restait plus qu'environ 5 % de chlorure de méthyle.

Nous avons pu constater les faits suivants :

1° La décomposition du chlorure de méthyle ne commence qu'à 700° dans les conditions opératoires utilisées. Elle est décelable par le dépôt de corps solides à la sortie du four et par la variation de pression constatée à l'aide d'un manomètre à mercure introduit dans le circuit.

2° En fin de pyrolyse, la phase gazeuse est constituée par de l'acide chlorhydrique, du méthane et accessoirement de petites quantités d'hydrogène, de vapeurs de benzène et de toluène. Au début de la pyrolyse, il est possible de noter transitoirement la présence de faibles quantités de chlorure de méthylène, d'éthane, et parfois de traces de chlorure d'éthyle.

L'examen de cette phase a été réalisé par absorption chimique sur la cuve à mercure, par chromatographie gazeuse, spectrographie infrarouge et spectrométrie de masse.

3° La phase liquide est peu importante (de l'ordre d'une dizaine de millimètres cubes). Elle fut recueillie, en fin d'expérience, par condensation par le froid à la température de l'azote liquide dans un barboteur inclus dans le circuit et analysée par spectrométrie de masse.

Elle est constituée par du benzène (72,2 %), du toluène (11,3 %), du xylène (0,9 %), du monochlorobenzène (12,2 %) et des traces de naphtalène en solution.

4° La phase solide est représentée par différents dépôts nettement séparés à l'intérieur du circuit :

a. du carbone dans la partie du tube de quartz située à l'intérieur du four;

b. un dépôt goudronneux à la sortie du four. Par chauffage sous vide et examen au spectromètre de masse, il fut possible d'y caractériser : du naphtalène et de petites quantités de dichlorobenzène, méthylnaphtalène, monochloronaphtalène, monochlorométhylnaphtalène, diphényle et monochlorodiphényle, anthracène et monochloroanthracène;

c. des cristaux de naphtalène.

Le mécanisme de la réaction, malgré le grand nombre de composés trouvés, apparaît comme schématiquement assez simple. Dans un premier temps $ClCH_3$ se décomposerait en HCl dont la quantité ne cesse de croître au cours de la pyrolyse et en radicaux libres CH_2. qui, à la température de l'expérience, pourraient conduire soit à $CH_2=CH_2$, soit à $CH. + H$, soit à $C + H_2$. Par union des radicaux CH., il se formerait de l'acétylène se cyclisant en benzène d'où dériveraient les composés cycliques supérieurs : toluène, xylène, naphtalène, anthracène et leurs dérivés. L'hydrogénation des radicaux CH_2. conduirait au méthane.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) G. Le Moan, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2602.
(2) G. Le Moan, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2462.
(3) G. Le Moan, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 179.

(Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phosphines acétyléniques et dérivés : Préparation, étude spectrographique.* Note (*) de M. **Claude Charrier**, Mme **Marie-Paule Simonnin**, MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Moureu.

Divers types de phosphines acétyléniques peuvent être obtenus par synthèse magnésienne entre une diaryl ou dialkyl-chlorophosphine et un acétylénique vrai (mono et diyne, ène-yne, etc.). Certains oxydes et sulfures correspondants ont été préparés. Les caractéristiques spectrographiques (infrarouge, ultraviolet et résonance magnétique protonique) ont été étudiées.

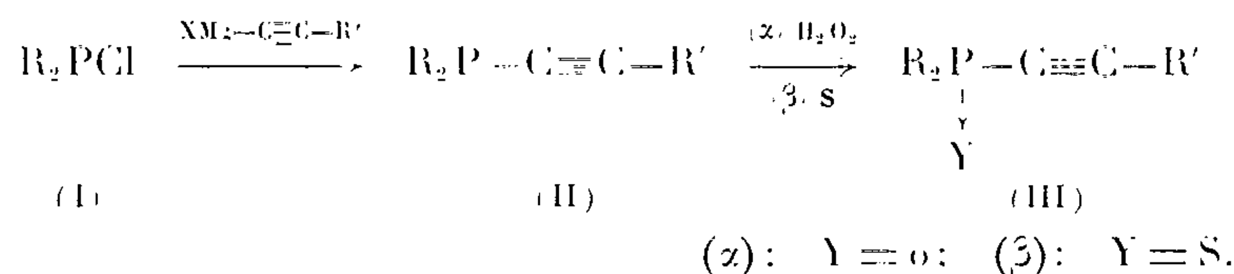
La chimie des composés acétyléniques du phosphore dans lesquels l'hétéroatome est directement lié à la triple liaison n'a guère été étudiée que dans la dernière décade.

Différentes méthodes de préparation de phosphines vraies et disubstituées [(1) à (4)], de polyalcynyl-phosphines (5) et de phosphines vinylacétyléniques (6) ont été décrites.

Le cas d'esters propynyl (7) et pentadiényl (8) phosphoniques a été signalé ainsi que celui des produits de transposition de phosphites de propargyle [(9), (10)].

Nous avons déjà décrit les premiers résultats obtenus au laboratoire [(11), (12)] sur les dérivés acétyléniques du phosphore.

Les phosphines acétyléniques (II) peuvent être obtenues par synthèse magnésienne entre un chloro-diaryl (ou dialkyl)-phosphore (I) et un acétylénique vrai (mono ou polyyne, ène-yne, etc.) en quantité stœchiométrique dans le tétrahydrofuranne



La réaction est effectuée vers —20°. Avec les polyacétyléniques elle est alors très rapide; dans le cas général il est préférable de laisser le mélange réactionnel revenir à la température ambiante.

Les phosphines aliphatiques (II) ($R = C_2H_5$) sont des liquides oxydables qui doivent être manipulés sous azote. Par contre, à l'exception de quelques polyacétyléniques, les phosphines aromatiques (II) ($R = C_6H_5$) sont des solides stables.

L'oxydation des phosphines (II) en oxyde (III α) correspondants (1) a été effectuée aux environs de la température ambiante par l'eau oxygénée à 110 volumes en solution acétique ou acétonique. Leur transformation en sulfures (III β) a été réalisée par une ébullition prolongée, avec une solution de soufre dans le sulfure de carbone (1).

	Phosphines (II).		Oxydes (III α).		Sulfures (III β).	
	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).
$(C_6H_5)_2P—C≡CH$	35	90	68	92	–	–
$(C_6H_5)_2P—C≡C—CH_3$	33 [b]	56	94	51	88	68
$(C_6H_5)_2P—C≡C—CH_2—C_{14}H_9$ [a]	178	74	–	–	–	–
$(C_6H_5)_2P—C≡C—C(OH)(CH_3)_2$	76	79	162	78	127	73
$(C_6H_5)_2P—C≡C—C_6H_5$	43 [f]	93	102	87	113	76
$(C_6H_5)_2P—C≡C$-cyclopentène-1 yl	42	72	130	74	93	61
$(C_6H_5)_2P—C≡C$-cyclohexène-1 yl	60	70	120	78	120	69
$(C_6H_5)_2P—C≡C$-cycloheptène-1 yl	Surf.	–	114	40 [c]	–	–
$(C_6H_5)_2P—C≡C—CH=C(C_6H_5)_2$	»	–	136	32 [c]	–	–
$(C_6H_5)_2P—C≡C—C≡CH$	52	35	–	–	–	–
$(C_6H_5)_2P—C≡C—C≡C—CH_3$	61	76	84	71	71	58
$(C_6H_5)_2P—C≡C—C≡C—(CH_2)_2—CH_3$	44	78	64	67	–	–
$(C_6H_5)_2P—C≡C—C≡C—C_6H_5$	75	77	131	74	89	63
$(C_6H_5)_2P—C≡C—C≡C—C≡C—CH_3$	131	65	–	–	–	–
	É (°/mm Hg).		É (°/mm Hg).			
$(C_2H_5)_2P—C≡CH$	$128/_{760}$ [e]	48	–	–	–	–
$(C_2H_5)_2P—C≡C—CH_3$	$165/_{760}$	50	–	–	–	–
$(C_2H_5)_2P—C≡C—C_6H_5$	$105/_{0,8}$	52	$160/_{0,6}$	30 [d]	–	–
$(C_2H_5)_2P—C≡C$-cyclohexène-1 yl	$120/_2$	50	$140/_{0,3}$	30 [d]	–	–
$(C_2H_5)_2P—C≡C—C≡C—CH_3$	$85/_1$	40	–	–	–	–

[a] $C_{14}H_9$ anthranyl-9; [b] É $143/_{0,1}$; [c] Calculé par rapport à la chlorophosphine (I); [d] Ordre de grandeur; [e] [4] $É_{77}$ 66-67°; [f] [3] F 43°C.

L'étude des spectres infrarouges des composés précédents nous a permis de préciser la position de différentes bandes de vibration (Infracord, $\nu \pm 10\ cm^{-1}$) :

$—P—C_6H_5$: forte, invariable à $1430\ cm^{-1}$ [13];

$≡C—H$: forte vers $3\ 300\ cm^{-1}$;

$—C≡C—$: dans les phosphines (II) :

- monoacétyléniques vrais : moyenne vers $2\ 030\ cm^{-1}$,
- monoacétyléniques substitués : moyenne vers 2130-$2180\ cm^{-1}$,
- diacétyléniques vrais : moyenne vers 2150 et faible vers $2\ 040\ cm^{-1}$,
- diacétyléniques substitués : moyenne vers $2\ 200$-$2\ 210\ cm^{-1}$, faible vers 2100-$2110\ cm^{-1}$.

Ces bandes sont fortement exaltées et légèrement déplacées vers les plus grandes fréquences pour les oxydes et les sulfures :

— $P \rightarrow O$: forte vers 1160-$1190\ cm^{-1}$ [13];

— $P \rightarrow S$: forte à $720\ cm^{-1}$ [13].

Les spectres ultraviolets ont été faits en solution dans l'éthanol avec un Perkin 137 ($\lambda \pm 1\ m\mu$).

Les spectres ultraviolets, d'une façon générale, semblent traduire la participation du phosphore à la conjugaison et la transmission de celle-ci

par cet atome. Ces faits sont vraisemblablement imputables à la présence d'une orbitale $3\,d$ vacante.

	λ_{max} (mμ) (ε.10⁻³).				
$(C_2H_5)_2P-C\equiv C-C_6H_5$	220 (12)	237 (12)	247 (13)	258 (12)	282 (7,5)
$(C_6H_5)_2P-C\equiv C-C_6H_5$	230 (16)	246 (16)	254 (19)	265 (16)	287 (3,6)
$(C_6H_5)_2P(O)-C\equiv C-C_6H_5$	230 (18)	244 (18)	253 (23)	264 (19)	286 (1,8)
$(C_6H_5)_2P(S)-C\equiv C-C_6H_5$	229 (21)	245 (21)	252 (23)	264 (18)	285 (8)
$(C_2H_5)_2P-C\equiv C$-cyclohexène-1 yl	219 (12)	229 (11)	240 (10)	252 (9)	–
$(C_6H_5)_2P-C\equiv C$-cyclohexène-1 yl	–	231 (11)	243 (9)	255 (8)	–
$(C_6H_5)_2P(O)-C\equiv C$-cyclohexène-1 yl	–	229 (10)	242 (9)	252 (9)	–
$(C_6H_5)_2P(S)-C\equiv C$-cyclohexène-1 yl	–	228 (12)	241 (10)	252 (8)	–

Les spectres de résonance magnétique nucléaire de quelques-uns des produits obtenus ont été enregistrés à 60 Mc/s (Varian A 60).

Les déplacements chimiques ont été déterminés à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

Les résultats observés pour les protons acétyléniques et ceux des groupes méthyles fixés directement sur la triple liaison sont rassemblés ci-dessous.

	Phosphines (II).		Oxydes (IIIα).		Sulfures (IIIβ).	
	δ_α (CCl_4) [a].	J_{P-H}.	δ_α (CCl_4).	J_{P-H}.	δ_α (CCl_4).	J_{P-H}.
$(C_2H_5)_2P-C\equiv CH$	2,63	[b]	–	–	–	–
$(C_6H_5)_2P-C\equiv CH$	3,07	[b]	3,33	9,7	–	–
$(C_6H_5)_2P-C\equiv C-C\equiv CH$	2,30	$1,4_5$	–	–	–	–
$(C_2H_5)_2P-C\equiv C-CH_3$	1,93	$0,9_2$	–	–	–	–
$(C_6H_5)_2P-C\equiv C-CH_3$	2,09	1,7	2,11	3,8	2,15	4
$(C_6H_5)_2P-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$	2,00	1,3	2,03	$1,6_5$	2,03	1,8
$(C_6H_5)_2P-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv CH_3$	1,99	0,7	–	–	–	–

[a] $\delta(10^{-6}) \pm 0,02$; J_{P-H} (Hz) $\pm 0,1$.

[b] Couplage non observable, inférieur à 0,5 Hz.

Le déplacement chimique du proton acétylénique dars la diéthyl-éthynyl-phosphine est pratiquement identique à celui reporté pour la dibutyl-éthynyl-phosphine ($\delta = 2,64$) [14] et montre qu'un allongement de la chaîne aliphatique a peu d'influence. Par contre, le fort déplacement vers les champs faibles observé pour les isologues phénylés laisse supposer une conjugaison avec le noyau aromatique, résultat en accord avec la spectrographie ultraviolette. Le doublet libre du phosphore ne semble pas intervenir dans ce phénomène. En effet, la résonance du proton est déplacée vers les champs faibles en passant de la phosphine à l'oxyde correspondant, déplacement dû au caractère électronégatif du groupe $P\rightarrow O$.

Dans le cas des homologues méthylés des phénomènes analogues, mais moins prononcés, sont observés.

Dans tous les cas la présence de plusieurs triples liaisons conjuguées déplace les bandes de résonance vers les champs forts. Cet effet résulte,

d'une part de l'augmentation de la distance phosphore-proton, d'autre part de l'anisotropie de ces systèmes polyacétyléniques [15].

Les composés étudiés présentent un couplage J_{P-H} (doublet 1 : 1) au travers du système insaturé. Il est frappant de constater l'absence de couplage observable pour la diéthyl et la diphényl-éthynyl-phosphine. Dans ces composés le couplage J_{P-H} s'il existe doit être inférieur à 0,5 Hz (limite de résolution du A 60).

D'une façon générale l'oxydation comme la sulfuration provoquent une augmentation très nette du couplage [16]; cet effet est particulièrement important pour l'oxyde de diphényl-éthynyl-phosphine.

Dans les phosphines acétyléniques les résultats montrent que, en valeur absolue, $J_{P-C\equiv C-C\equiv CH}$ est plus grand que $J_{P-C\equiv CH}$; cette anomalie conduit à se demander s'il ne correspond pas à un changement de signe. L'existence d'un tel changement de signe a été établi pour la triéthylphosphine [[17], [18]].

Dans les phosphines méthylées, par contre, le couplage diminue constamment avec le nombre de triples liaisons. Il est remarquable de constater que dans le composé triacétylénique où phosphore et protons sont séparés par huit liaisons, ce couplage est encore de 0,7 Hz.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) H. Hartmann, C. Beermann et M. Czempik, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 287, 1956, p. 261.
(2) H. Hartmann, W. Reiss et B. Karbstein, *Naturwissenschaften*, 46, 1959, p. 321.
(3) H. Hartmann, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 173.
(4) W. Voskuil et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81, 1962, p. 993.
(5) H. Hartmann et A. Meixner, *Naturwissenschaften*, 50, 1963, p. 403.
(6) Perveev et Rikhter, *Zhur. obshchei Khim*, 30, 1960, p. 784.
(7) C. M. Welch, J. Gonzalès et J. D. Guthrie, *J. Organic Chem.*, 26, 1961, p. 3270.
(8) B. Jonin, V. B. Lebedev et A. A. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 156, n° 6, 1963, p. 1354.
(9) V. Mark, *Tetrahedron Letters*, 7, 1962, p. 281.
(10) A. N. Pudovik et I. M. Aladzheva, *Zhur. obshchei Khim*, 33, 1963, p. 707.
(11) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 866.
(12) E. Guille, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.
(13) L. J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, Wiley, 1958.
(14) W. Drenth et A. Loewenstein, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81, 1962, p. 635.
(15) P. Jouve et M. P. Simonnin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 221.
(16) R. A. Y. Jones et A. R. Katritzky, *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 60.
(17) P. T. Narasimhan et M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1049.
(18) G. Klose, *Ann. Physik.*, 9, 1962, p. 262.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés spiranniques comportant un noyau cyclobutanique.* Note (*) de MM. **Henri Christol**, **Didier Lafont** et Mlle **Françoise Plénat**, transmise par M. Max Mousseron.

Les aldoénamines α, α-disubstituées par un cycle soumises à l'action de l'acrylate de méthyle ou de l'acrylonitrile, conduisent à des composés spiranniques comportant un noyau cyclobutanique, qui sont identifiés par transformation en polyméthylène-3.3 cyclobutanones.

L'addition d'oléfines électrophiles aux aldoénamines α, α-disubstituées conduit à un composé transitoire, qui ne peut se stabiliser que par formation d'un dérivé cyclobutanique, résultant d'une neutralisation directe des charges [(1), (2)].

Nous avons étudié le cas où l'aldoénamine est disubstituée par un cycle carboné, le produit final devenant alors un composé spirannique comportant un noyau cyclobutanique. On utilise le plus souvent une aldoénamine possédant un noyau pyrrolidinique, qui en augmente la réactivité. Elle est obtenue par la méthode de l'entraînement azéotropique (3) :

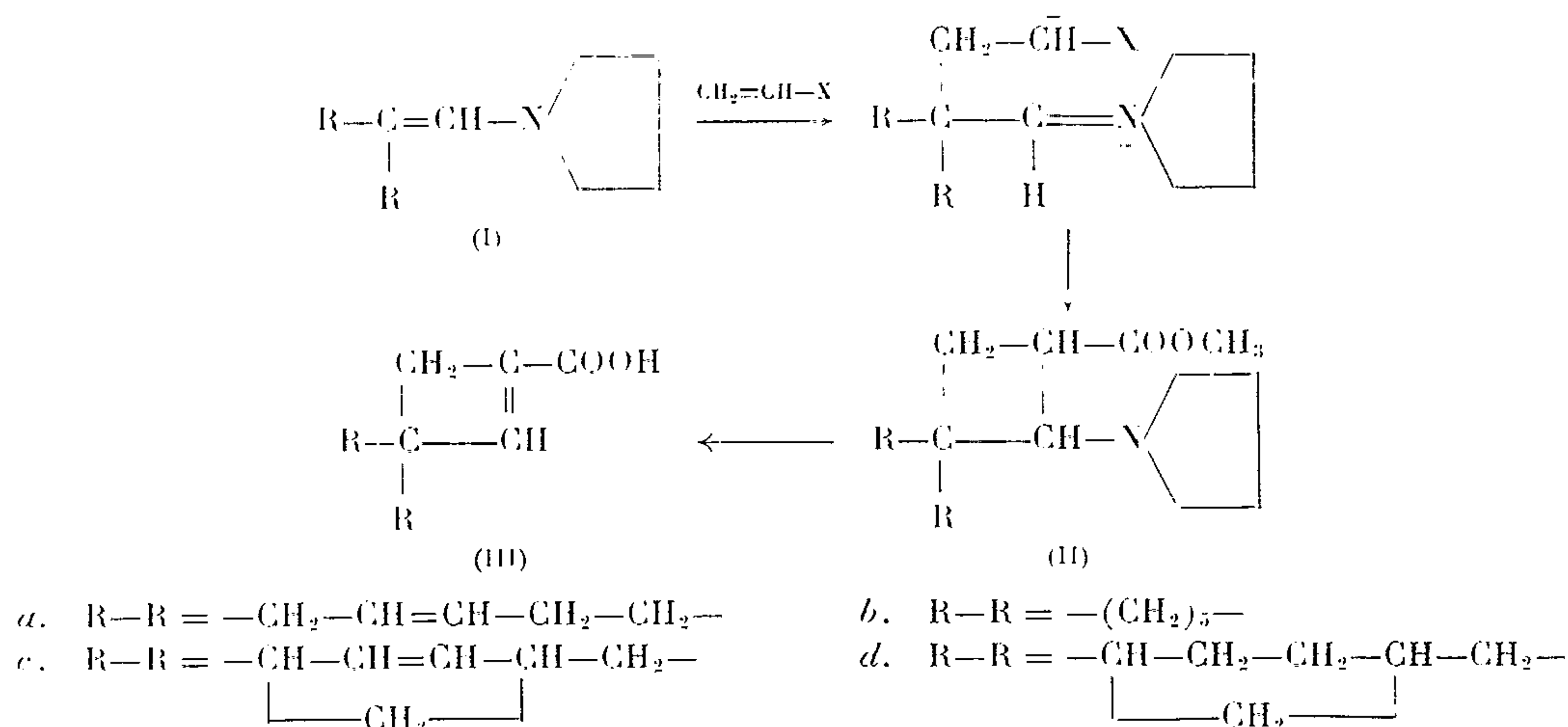
(I *a*) $É_{13}$ 121°, Rdt 96 %, $\lambda_{max}^{Ét}$ 245 mμ (log ε 3,77), $\nu_{C=C}^{CCl_4}$ 1640 et 1665 cm^{-1};

(I *b*) $É_{16}$ 124° Rdt 75 %, $\lambda_{max}^{Ét}$ 228,5 mμ (log ε 3,79), $\nu_{C=C}^{Liq}$ 1667 cm^{-1};

(I *c*) $É_{21}$ 136°, Rdt 82 %; $\lambda_{max}^{Ét}$ 262,5 mμ (log ε 3,85), $\nu_{C=C}^{Liq}$ 1645 et 1670 cm^{-1};

(I *d*) $É_{0,15}$ 76°, Rdt 76 %, $\lambda_{max}^{Ét}$ 245 mμ (log ε 3,86), $\nu_{C=C}^{Liq}$ 1665 cm^{-1}.

Nous avons réalisé l'alcoylation de ces aldoénamines par chauffage 2 h à 170°, en milieu benzénique, en présence, soit d'acrylate de méthyle, soit d'acrylonitrile. Les rendements sont de l'ordre de 50 à 60 %.



Le composé (I *a*) et l'acrylate de méthyle donnent ainsi l'aminoester spirannique (II *a*) : $É_{0,05}$ 125°, $\nu_{ester}^{CCl_4}$ 1720 cm^{-1}, picrate F 128° (éthanol)

(N, calculé %, 11,71; trouvé %, 11,61); chlorhydrate F 180° (acétone-éthanol) (N, calculé %, 4,90; trouvé %, 4,93).

De la même manière, on obtient (II *b*) : $\nu_{\text{ester}}^{\text{CCl}_4}$ 1720 cm^{-1}, picrate F 164° (éthanol) (N, calculé %, 12,01; trouvé %, 11,90); (II *c*), (II *d*). La réaction entre (I *a*) et l'acrylonitrile conduit à l'aminonitrile spirannique (IV) correspondant : $\text{É}_{0,25}$ 143°, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^{\text{liq}}$ 2 238 cm^{-1}, picrate F 188-189° (éthanol) (N, calculé %, 15,73; trouvé %, 15,53).

Nous avons ensuite quaternairisé les composés (II) au moyen de *p*-toluène-sulfonate de méthyle en milieu chloroformique ([4]); les sels résultants, hydrolysés en milieu basique, conduisent après acidification aux acides spiranniques (III). On isole de cette façon :

(III *a*) Rdt 89 %, F 92° (éther de pétrole) (calculé %, C 73,17; H 7,31; trouvé %, C 73,00; H 7,32), $\lambda_{\max}^{\text{ÉtOH}}$ 222 mμ (log ε 3,985), $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4}$ 1685 cm^{-1}, $\nu_{\text{C=C}}^{\text{CCl}_4}$ 1610 et 1645 cm^{-1}; le spectre de résonance magnétique nucléaire (solvant D_2O, référence interne chlorure de tétraméthylammonium) correspond à la structure indiquée; en particulier, il met en évidence la présence d'un proton vinylique non couplé en β du groupement carboxyle (singulet à 3,27 τ); amide F 181° (benzène-éthanol) (N, calculé %; 8,58; trouvé %, 8,49);

(III *b*) Rdt 44 %, F 82° (éther de pétrole) (calculé %, C 72 28; H 8,43; trouvé %, C 71,90; H 8,31), $\lambda_{\max}^{\text{ÉtOH}}$ 222 mμ (log ε 4,00), $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4}$ 1695 cm^{-1}, $\nu_{\text{C=C}}^{\text{CCl}_4}$ 1615 cm^{-1}; le spectre de résonance magnétique nucléaire montre aussi la présence d'un proton vinylique non couplé en β du groupement carboxyle (singulet à 3,25 τ); amide F 173° (eau-éthanol) (N, calculé %, 8,48; trouvé %, 8,33);

(III *c*) Rdt 44 %, F 136° (eau-éthanol) (calculé %, C 75,00; H 6,81; trouvé %, C 74,95; H 6,87), $\lambda_{\max}^{\text{ÉtOH}}$ 225 mμ (log ε 3,96);

(III *d*) Rdt 67 %, F 118° (eau-éthanol) (calculé %, C 74,15; H 7,86; trouvé %, C 73,71; H 8,03), $\lambda_{\max}^{\text{ÉtOH}}$ 224,5 mμ (log ε 4,068).

L'aminonitrile (IV) traité comme les précédents composés (II) conduit à l'acide (III *a*) et à l'amide correspondant F 181°, ce dernier étant en forte proportion.

Les acides (III *a*) et (III *b*), par hydrogénation en présence de palladium sur alumine 5 %, en milieu acétate d'éthyle, donnent quantitativement le même acide spiro[3.5]nonane carboxylique-2, déjà connu ([5]), É_{15} 163°, F 21°; amide F 157°. De même, les acides (III *c*) et (III *d*) sont hydrogénés en acide spiro[3.6$^{(2.2.1)}$]décane carboxylique-2, F 44° (eau-éthanol).

Les composés précédents sont à l'origine de cyclobutanones spiranniques.

L'acide spiro[3.5]nonane carboxylique-2, estérifié par le diazométhane, conduit à l'ester méthylique correspondant (Rdt 77 %, É_{13} 115°, $\nu_{\text{ester}}^{\text{CCl}_4}$ 1730 cm^{-1}), que nous avons traité par le bromure de phénylmagnésium, pour isoler d'une manière quantitative le [spiro[3.5]nonyl-2] diphénylcarbinol F 111° (éthanol) (calculé %, C 86,27; H 8,50; trouvé %

C 86,42; H 8,64). La déshydratation de cet alcool en présence de bisulfate de potassium à 170°, donne avec un rendement de 100 %, le carbure éthylénique correspondant F 107° (éther de pétrole-benzène) (calculé %, C 91,66; H 8,34; trouvé %, C 91,53; H 8,56). Le produit organique résultant de la décomposition de l'ozonide qui correspond à ce carbure, mis en présence de dinitro-2.4 phénylhydrazine, fournit deux DNP : l'une F 238°, est la DNP de la diphénylcétone; l'autre F 162°, est la DNP de la spiro-3.5 nonanone-2 (5) (N, calculé %, 17,61; trouvé %, 17,46).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz et R. Terrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.

(2) K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt et C. A. Kelly, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 625.

(3) F. W. Heyl, M. E. Herr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1918.

(4) L. J. Simon et M. Frèrejacque, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 945.

(5) E. R. Buchman, D. H. Deutsch et G. I. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6228.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, *rue de l'École Normale, Montpellier.*)

MINÉRALOGIE. — *Obtention de la lautite par frittage.*
Note (*) de M. **Robert Pastant**, présentée par M. Jean Wyart.

C'est à partir du réalgar et du cuivre que nous avons opéré en premier lieu; le minéral est pulvérisé au mortier; les grains obtenus ont des dimensions variant de 40 à 4 μ; quelques-uns atteignent 100 μ. La poudre de cuivre électrolytique « Merck » se montre formée de dendrites de 20 μ × 6 μ et de cristaux plus petits de même aspect. Pour supprimer l'altération superficielle de ce métal au contact de l'air, il est chauffé vers 300°C pendant 2 h en atmosphère d'hydrogène ([1]). Avant le refroidissement complet on en prélève une quantité correspondante à celle de réalgar utilisé suivant l'équation



$$Cu + AsS = CuAsS.$$

Les deux constituants sont mélangés immédiatement au mortier et soumis aux opérations décrites dans une Note précédente ([2]). Un essai ne subira que la pression à froid; l'autre sera de plus comprimé pendant le chauffage mais la température de cuisson sera sensiblement la même dans les deux cas, en atmosphère d'azote.

L'aggloméré sous 1000 kg/cm² est porté à la température de 315°C en une journée, maintenu ainsi pendant une nuit et refroidi progressivement en deux jours, posé simplement après façonnage dans une nacelle de porcelaine.

L'autre est fait dans un creuset de cuivre, sous la pression de 4 000 kg/cm² à froid et 2 500 à chaud; la température atteint 240°C en un jour puis 310°C en huit jours et demi; elle est maintenue pendant un jour et ramenée à la normale dans le même temps.

L'étude aux rayons X a porté sur le réalgar initial et sur les deux essais en utilisant la méthode de Debye-Scherrer avec la radiation K_α du fer. L'intensité des raies obtenues a été évaluée visuellement et notée de 0,5 à 10.

Le radiogramme de l'essai pressé à chaud est celui de $Cu_3As\beta$ ou domeykite β.

L'autre est celui de la lautite mises à part deux raies du réalgar et une autre commune à plusieurs sulfures de cuivre; il est permis de supposer que le constituant principal pourra s'élaborer à partir de l'orpiment suivant la réaction



$$4Cu + As_2S_3 = 2CuAsS + Cu_2S.$$

Les grains du minéral pulvérisé ont des tailles très diverses comprises entre 4 et 150 μ. Ils ont été utilisés pour faire un troisième essai de frittage simple (sans pressage à chaud) dans les mêmes conditions que le précédent à la température plus basse de 20°C, c'est-à-dire 295°C.

Son radiogramme est celui de la lautite; il est extrêmement voisin du précédent. Le relevé des raies des produits élaborés dans les deux essais est donné ci-dessous; en regard de celles-ci on a reporté celles de la lautite avec les intensités de 0 à 100 et les indices de Miller (fichier A. S. T. M.).

Il est possible que quelques distances interréticulaires des sulfures de cuivre aient quelque peu renforcé celles de la lautite.

$\frac{I}{I_0}$.	Distances (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*hkl.*	$\frac{I}{I_0}$.	Distances (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*hkl.*
10	3,10	100	013, 110	7	1,61	60	213, 131
2	2,99	10	111	1	1,53	10	221, 034
–	2,86	20	004	–	1,49	5	133, 222
3	2,73	20	112, 020	–	1,42	20	008, 035
1	2,46	30	022	–	1,39	5	Non indexé
3	2,40	5	113	–	1,37	5	»
3	2,30	5	104	–	1,35	30	»
–	2,22	10	023, 120	3	1,33	40	»
1	2,17	30	121	0,5	1,29	10	»
–	2,10	5	015, 114	1	1,27	20	»
–	2,06	30	112	–	1,25	5	»
2	1,96	5	024, 105	3	1,23	50	»
4	1,87		Sulfures	0,5	1,21	5	»
–	1,84	10	115	1	1,19	5	»
1	1,80	40	202, 016	1	1,17	20	»
3	1,74	40	025, 124	0,5	1,15	30	»
1	1,69	5	106, 203	0,5	1,13	5	»
0,5	1,64	40	033, 130	1	1,11	20	»
				3	1,095	50	»

L'observation microscopique au grossissement 80 à un seul nicol montre des plages grisâtres irrégulières dans leurs formes et leurs dimensions largement séparées par la résine d'enrobage; les plus grandes ont des limites presque rectilignes et mesurent 110 μ; elles sont formées du même constituant non pléochroïque; entre nicols croisés elles sont éteintes et aucune biréflectence n'apparaît par léger décroisement des nicols sous éclairage d'intensité moyenne, le seul que nous ayons pu pratiquer. L'immersion à l'huile au grossissement 100 ne fournit pas de renseignement supplémentaire; à celui de 640 par contre, une nouvelle phase devient visible : légèrement colorée en bleu, elle borde d'un mince liseré le contour de certains grains gris-blanc, ou est disposée en fines mouchetures dans leur intérieur, ou bien encore se montre sous forme de travées réticulées. L'importance de ce constituant bleu est faible pour l'essai au réalgar et presque nulle pour celui à l'orpiment qui ne diffère du précédent par ailleurs que par la plus grande taille des plages grises (jusqu'à 220 μ) et l'irrégularité extrême de leurs formes.

Ramdohr [1] indique que la biréflectence de la lautite n'est observable que dans de très rares cas; aussi rapporterons-nous le constituant gris

blanc à ce minéral et le bleu à la néo-digénite « *blaue isotrope Kupferglanz* » du même auteur.

La lautite, et non l'énargite, devient le constituant stable un peu avant le point de fusion respectif du réalgar et de l'orpiment en présence de cuivre; l'action de la pression à chaud entrave complètement sa formation au profit d'une combinaison exempte de soufre : la domeykite βCu_3As.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

[1] R. Molé, *Thèse*, Paris, 1954, p. 32.

[2] R. Pastant, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4243.

[3] American Association for Testing Materials.

[4] P. Ramdohr, Traité : *Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen*, 1960, p. 413 et 489.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, Nancy.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Paramètres cristallins de l'iodure d'argent hexagonal* (AgβI). Note (*) de M. **Henri Chateau**, Mlle **Anne de Cugnac** et M. **Jacques Pouradier**, présentée par M. Georges Champetier.

On a montré dans une Note précédente [1] que la structure de l'iodure d'argent hexagonal (AgβI) n'est pas rigoureusement compacte et que le rapport des axes est voisin de 1,635. Cette conclusion résultait de trois séries de mesures indépendantes conduisant respectivement à 1,6348, 1,6358 et 1,6347. Bien que l'accord soit relativement satisfaisant il a paru cependant que l'écart entre les valeurs extrêmes était supérieur aux incertitudes expérimentales et l'on a reconsidéré cette étude afin de mieux préciser les paramètres cristallins.

Les principales difficultés d'interprétation des spectres de diffraction X de l'iodure d'argent proviennent de la mauvaise cristallinité de ce composé et, en l'absence de raies en retour nettes, l'analyse ne peut porter que sur les premières raies. Dans les meilleures conditions, il est rare de pouvoir utiliser des raies dont l'angle de diffraction excède 50°. En conséquence, pour accroître la précision des mesures et effectuer les corrections nécessaires, on a adjoint aux échantillons d'iodure d'argent analysés une substance inerte et bien cristallisée, dont il était par ailleurs facile de déterminer la maille et la position des raies. Le choix de la substance étalon est primordial et, après divers essais, on a adopté le bromure de potassium. En outre, pour éviter toute erreur systématique, quelques mesures ont également été effectuées en utilisant l'oxyde de zinc.

Les paramètres cristallins de ces substances ont été déterminés à l'aide d'un diffractomètre X de la Compagnie Générale de Radiologie. Un monochromateur à lame de quartz isole la raie K_{α_1} du cuivre et un dispositif thermorégulateur maintient la température à $25° \pm 0,1$.

Les mesures, qui ont porté sur quatre diagrammes complets, ont donné:

Bromure de potassium [2] :

$$a = 6,5983 \pm 0,0002.$$

Oxyde de zinc :

$$a = 3,2495 \pm 0,0002, \quad c = 5,2062 \pm 0,0003.$$

Les valeurs relatives à l'oxyde de zinc sont en accord avec celles publiées par G. P. Mohanty et L. V. Azaroff [3] pour des cristaux purs et ont été retenues pour l'échantillon considéré. Pour le bromure de potassium, la comparaison avec les données de la littérature est moins significative car ces dernières sont assez dispersées. On reviendra ultérieurement sur cette question.

L'iodure d'argent mélangé en proportions convenables avec la substance de référence est dispersé sur une plaque de verre recouverte d'une mince

couche de graisse de silicone assurant l'adhérence et placé dans le diffractomètre. Des essais préalables ayant montré que l'éclairement de AgI pendant l'exposition aux rayons X n'a aucune influence décelable, à condition de n'être pas trop intense, les mesures ont été faites en lumière inactinique ou avec un éclairement très atténué.

La position de la plupart des raies de diffraction de AgβI dépend simultanément des paramètres a et c. Pour éviter les calculs par approximations successives on a tout d'abord déterminé la maille a en ne considérant que les raies *hoo* et *hko* dont la position n'est pas fonction de c. Ces calculs, qui n'impliquent aucune hypothèse sur la compacité de l'iodure d'argent ont conduit aux valeurs du tableau I.

TABLEAU I.

	Substance de référence.				
	Br K.			Zn O.	
Raie AgI	110	300	220	110	300
Nombre de spectres analysés	6	17	9	5	9
a (moyenne) (Å)	4,5923	4,5922	4,5925	4,5924	4,5926
$\sigma . 10^4$	3	6	5	5	4

Aux incertitudes expérimentales près, les paramètres ainsi déterminés sont indépendants de la raie de diffraction envisagée et de la substance étalon ajoutée : En moyenne :

$$a = 4,5924 \pm 0,0002 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}.$$

Pour déterminer le paramètre c et conjointement le rapport des axes, il serait souhaitable de pouvoir considérer les raies 001 dont la position est fixée uniquement par c. Malheureusement dans le cas de AgβI, ces raies sont difficilement utilisables pour des mesures précises car, hormis celles qui correspondent à de petits angles de diffraction, elles sont ou trop faibles ou déformées par des raies voisines. En conséquence, les calculs ont porté sur les raies exploitables ayant le plus grand coefficient l possible en affectant au paramètre a la valeur déterminée ci-dessus. On trouvera les résultats de ces calculs dans le tableau II.

TABLEAU II.

Raie AgI	203	105	213	215	313
Nombre de spectres analysés	8	14	14	7	7
$\frac{c}{a}$ (moyenne)	1,6359	1,6354	1,6349	1,6354	1,6360
$\sigma . 10^4$	7	3	6	9	7

D'après l'ensemble de ces mesures, les paramètres cristallins de AgβI à 25°C sont :

$$a = 4,5924, \qquad c = 7,5104, \qquad \frac{c}{a} = 1,6354.$$

Ces valeurs sont caractéristiques de AgI et ne dépendent pas, dans la limite de précision des mesures, de la technique de préparation des cristaux. Dans le tableau III sont rassemblés les principaux résultats en fonction de la technique de préparation.

TABLEAU III.

Technique de préparation.	a.	c.
Précipitation en présence d'un excès de KI..........	4,5921	7,5100
Précipitation en présence d'un excès de $AgNO_3$.......	4,5922	–
Destruction du sel complexe argenti-iodure de potassium par dilution de la solution........................	4,5925	7,5109
Cristaux fondus..................................	4,5925	–

Le paramètre c n'a pu être déterminé avec précision dans le cas des cristaux obtenus par fusion ou par précipitation en présence d'un excès de $AgNO_3$ car les échantillons étudiés contenaient une forte proportion de $Ag\gamma I$ cubique. Les résultats correspondant à ces cristaux seront discutés dans un prochain Mémoire.

Si, revenant au but de cette étude, on compare ces résultats avec ceux obtenus précédemment ([1]) on constate qu'il y a un léger désaccord avec les valeurs déduites du dédoublement des taches (118) et (410). L'origine de cet écart doit être recherchée dans la difficulté de pointer avec exactitude le centre des taches et d'évaluer avec précision un angle de quelques minutes. Par contre, il y a un accord très satisfaisant, non seulement avec les valeurs obtenues en étudiant les diagrammes de cristal tournant relatifs à des monocristaux ([1]), mais également avec les valeurs publiées par le National Bureau of Standards ([4]).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) H. Chateau, A. de Cugnac, M. C. Moncet et J. Pouradier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2468.

([2]) L'analyse de l'échantillon utilisé a donné les résultats suivants : cuivre, 2,8 mg/kg; plomb, non décelable; fer, 1 mg/kg; sodium, < 0,03 %; chlore, 0,02 %; acidité, $1,3.10^{-4}$ équiv/kg.

([3]) G. P. Mohanty et L. V. Azároff, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1268 à 1270.

([4]) *National Bureau of Standards*, Circular, 8, n° 539, 1958, p. 51 à 52.

(*Laboratoire de Recherches de la Société Kodak-Pathé,
30, rue des Vignerons, Vincennes, Seine.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'acide azélaïque.* Note (*) de MM. **Jacques Housty** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

L'acide azélaïque COOH—$(CH_2)_7$—COOH fait partie de la série des diacides organiques dont nous nous proposons d'étudier les propriétés physiques, il nous a donc paru essentiel d'en déterminer la structure cristalline.

Paramètres de la maille et groupe spatial. — Par évaporation lente d'une solution d'acide azélaïque dans l'acétone on obtient de petits monocristaux présentant un clivage (010) assez facile.

La maille monoclinique est caractérisée par les paramètres suivants :

$$a = 5,67 \text{ Å} \pm 0,01, \quad b = 9,60 \text{ Å} \pm 0,02, \quad c = 27,35 \text{ Å} \pm 0,04, \quad \beta = 137^\circ,$$

Les paramètres ont été déterminés par oscillation d'un cristal autour de sa rangée [001] dans une chambre de Bragg. Tous les clichés ont été réalisés avec la radiation CuKα (λ = 1,54 Å).

Le groupe spatial est P $2_{1/c}$ ou C_{2h}^5, avec 4 mol par maille.

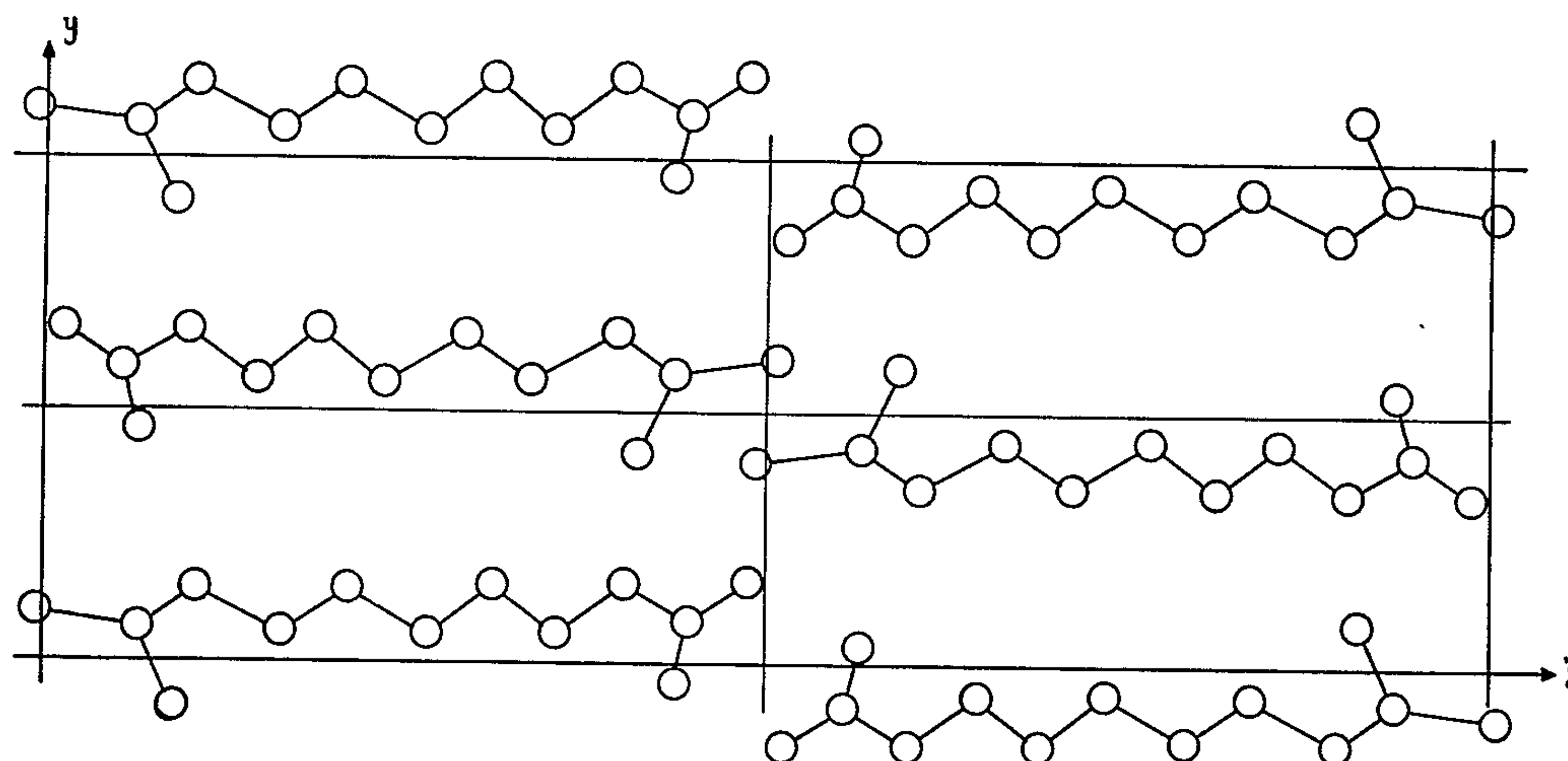
Structure cristalline. — Actuellement la structure a été déterminée sur deux projections : l'une parallèle à [010] et l'autre à [100]. L'affinement de la structure a été fait sur ordinateur I. B. M. 1620 par la méthode des moindres carrés. Nous avons contrôlé la bonne marche des calculs en faisant quelques fonctions différentes : ($\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_c$) sur le photosommateur de von Eller.

Positions actuelles des atomes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C_1	0,470	0,070	0,065
C_2	0,460	0,150	0,105
C_3	0,585	0,060	0,165
C_4	0,555	0,150	0,210
C_5	0,590	0,055	0,265
C_6	0,605	0,155	0,310
C_7	0,605	0,060	0,355
C_8	0,630	0,160	0,400
C_9	0,595	0,085	0,445
O_1	0,240	0,100	−0,005
O_2	0,705	−0,015	0,090
O_3	0,495	−0,040	0,440
O_4	0,565	0,165	0,485

Nous avons appliqué à chaque carbone un facteur d'agitation thermique isotrope caractérisé par un coefficient B = 3,00 et pour les oxygènes nous avons adopté B = 3,50. Le coefficient de reliabilité R est égal à 15 % pour ces deux projections.

Cette structure (*voir* figure) doit être classée dans la famille des diacides à nombre impair de carbones, elle s'apparente directement à la structure de la forme α de l'acide pimélique (Kay, 1958) (¹).



Projection de la structure parallèlement à l'axe O*x*.

Les mesures des intensités des taches de diffraction de tout l'espace réciproque sont en cours au laboratoire sur le diffractomètre automatique à monocristal. Nous espérons ensuite pouvoir atteindre une meilleure précision sur l'ensemble de la structure et localiser les densités électroniques, en particulier sur les ponts hydrogène reliant deux molécules.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(¹) I. Kay et Lewis Katz, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 289.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

GÉOLOGIE. — *Esquisse structurale du Paléogène nord-aquitain.* Note (*) de MM. **André Klingebiel** et **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'interprétation stratigraphique et sédimentologique des séries paléogènes, ainsi que des données récentes sur la position de leur substratum mésozoïque, permettent de préciser les grandes lignes de l'évolution tectonique du bassin nord-aquitain durant le Paléogène.

Les premiers essais de synthèse stratigraphique intéressant le Nummulitique nord-aquitain ([1]), ont surtout révélé une extrême variété des faciès dont la répartition paléogéographique et l'enchaînement chronologique n'étaient guère interprétés. Ces essais concernaient, en effet, essentiellement les formations les plus récentes, visibles à l'affleurement, et en général les moins déformées. L'étude de forages profonds, d'abord esquissée par Linder ([2]), Benoist et Billiot ([3]), puis reprise avec plus d'ampleur par Fabre ([4]), montrait que la variabilité des faciès intéressait également les couches anciennes dont la disposition permettait, alors, de définir certaines unités structurales. Enfin, à l'issue des premières prospections pétrolières ([5]), il était proposé un premier schéma structural de toute l'Aquitaine.

Au cours de ces dernières années la réalisation de nombreux forages de recherche d'eau et l'interprétation comparée des faciès rencontrés, ont apporté d'utiles précisions. Les informations recueillies sont de trois ordres :

a. Position et nature des sédiments tertiaires. — Des séries types de référence ont d'abord été étudiées dans un domaine de sédimentation terrigène continue et tectoniquement simple ([6]). Elles permettent de situer dans le temps la mise en place des grandes masses sédimentaires par rapport aux principaux cycles de sédimentation marine.

Ainsi apparaissent des zones à sédimentation terrigène quasi permanente où dominent les éléments détritiques, la grande épaisseur des sédiments déposés révélant qu'elles ont été affectées de phénomènes de subsidence. Il existe, au contraire, des zones hautes qui ont fait temporairement obstacle aux ingressions marines ([7]), ou ont marqué, comme l'anticlinal de Jonzac, la limite des principales transgressions ([8]) ; les lacunes de sédimentation observées ont permis de préciser les étapes de la surrection de certaines des structures anticlinales, telles que Villagrains-Landiras ([9]), Blaye ([10]) ou Carcans ([11]).

b. Topographie du substratum. — La position actuelle du toit des formations crétacées (*voir* carte) semble avoir été acquise par étapes successives, que datent les formations de remplissage et de couverture. Les déformations observées sont de deux ordres :

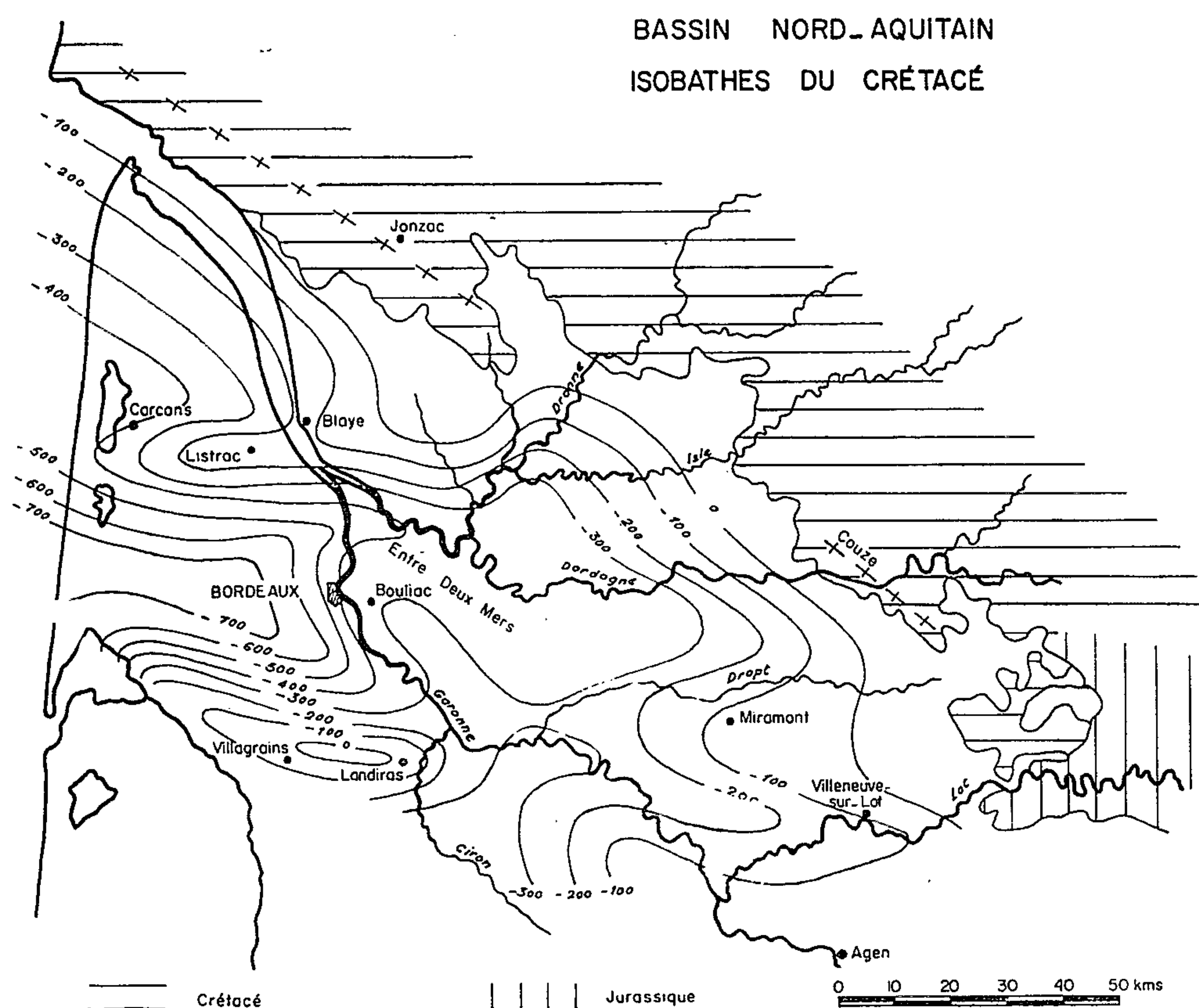
α. Plis de grande amplitude : ils reflètent les grandes directions de forces qui se sont exercées pendant le Tertiaire :

1. direction armoricaine Sud-Est - Nord-Ouest : intéressant les anticlinaux de Jonzac et de la Couze, la zone haute de l'Entre-Deux-Mers ;

2. direction pyrénéenne Est-Ouest : anticlinal de Villagrains-Landiras, zone haute de Miramont de Guyenne (entre Dropt et Lot) ;

3. direction varisque Sud-Ouest - Nord-Est : anticlinal de Blaye-Listrac.

β. Cassures et failles : Elles sont souvent liées aux plis qu'elles affectent et entre lesquelles elles déterminent des compartiments. L'effet de ces fractures s'estompe au fur et à mesure qu'elles sont recouvertes par des



terrains plus récents. Aussi, ne peuvent-elles être déterminées que par l'analyse détaillée des séries tertiaires lorsque les coupes sont en nombre suffisant ([12]).

Ces divers accidents qui semblent n'avoir pas joué en même temps, ne sont, pour la plupart, que la manifestation récente de déformations plus anciennes.

c. Nature du substratum. — Dans tous les points où ils ont été atteints, les terrains secondaires ont un faciès calcaire, gréseux ou marneux et appartiennent essentiellement au Crétacé supérieur, généralement au Mæstrichtien. Au sommet de certaines structures cependant, le Campanien a été dénudé, tel est le cas en particulier à Bouliac ([13]), dans l'Entre-Deux-Mers où semble bien exister un anticlinal, antérieur au Paléogène, qui a peu rejoué par la suite. Dans la région d'Aven, les formations jurassiques,

étant directement recouvertes par les molasses tertiaires, témoignent d'une structure encore plus ancienne.

En raison du petit nombre de points où les terrains secondaires ont été atteints, la présentation d'une carte paléogéographique du bassin nord-aquitain à la limite Crétacé-Tertiaire apparaît encore prématurée.

Conclusions. — L'interpétation paléogéographique des formations tertiaires du Nord de l'Aquitaine montre que cette région a été le siège d'une activité tectonique importante quoique discontinue au cours du Paléogène. La disposition actuelle de ces terrains et, en particulier celle de leur substratum mésozoïque a été modelée en plusieurs étapes principales :

— A la fin de l'Éocène inférieur et au début de l'Éocène moyen, sont engendrées les structures de « direction pyrénéenne », tandis que s'approfondissent les parties occidentales et centrale du bassin.

— A la fin de l'Éocène moyen les structures ébauchées s'accusent et les fractures qui les affectent rejouent. Ces nouveaux reliefs sont en grande partie oblitérés par les sédiments de l'Éocène supérieur, de telle sorte que c'est en général un substratum assez régulièrement incliné vers l'Ouest que les transgressions affecteront. Des périodes d'activité discontinues y apportent encore leur marque quoique de manière moins sensible.

— Au cours de l'Oligocène de nouveaux mouvements de style essentiellement cassant rajeunissent ces structures. Au Miocène enfin la partie orientale du bassin est relevée et la mer est définitivement rejetée à l'Ouest où de nouveaux bassins subsidents s'individualisent. Si les caractéristiques de ces derniers n'ont pu être définies que par l'étude de coupes de forages, elles sont cependant encore décelables au sein des formations continentales du recouvrement quaternaire.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) E. BENOIST, *J. Hist. nat. de Bordeaux et du Sud-Ouest*, 1888; E. FALLOT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 20, 1892, p. 350-370; J. BLAYAC, *Livre Jubilaire Soc. Géol. Fr.*, 1, 1930, p. 151-170, *pl.* 25-26.

(2) O. LINDER, *Actes Soc. Lin. Bordeaux*, 24, 1873, p. LXXXIV.

(3) E. BENOIST et J. T. BILLIOT, *Actes Soc. Linn. Bordeaux*, 43, 1889, p. 209.

(4) A. FABRE, *Thèse Sc.*, Drouillard, Bordeaux, 1929.

(5) E. BONNARD, A. DEBOURLE, H. HLAUSCHEK, P. MICHEL, V. PEREBASKINE, J. SCHOEFFLER, R. SERONIE-VIVIEN et M. VIGNEAUX, *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geologists*, 1958, p. 1091-1122, 9 figures.

(6) A. KLINGEBIEL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2035.

(7) M. VEILLON et M. VIGNEAUX, *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 5, 1961, p. 129-130.

(8) M. VEILLON et M. VIGNEAUX, *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 4, 1961, p. 94-95.

(9) M. VIGNEAUX, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 20, n° 5, 1960, p. 317-322; *Publications du B. R. G. M.*, n° 11, 1963, Imprimerie Nationale, Paris.

(10) M. VEILLON et M. VIGNEAUX, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2575.

(11) M. CARALP et M. VIGNEAUX, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, n° 7, 1960, p. 796-800.

(12) M. CARALP et M. VIGNEAUX, *P. V. Soc. Sc. Phys. et Nat. Bordeaux*, séance du 19 novembre 1959; M. VEILLON et M. VIGNEAUX, *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 8, 1959, p. 211-212.

(13) P. ROUSSEAU, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, n° 135, 1962.

GÉOLOGIE. — *Évolution tectonique de la montagne Sainte-Victoire en Provence.* Note (*) de MM. **Georges Corroy, Claude Tempier** et **Jean-Pierre Durand**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La montagne Sainte-Victoire ([1]), à l'orient d'Aix-en-Provence, est limitée au Sud par d'importantes masses de brèches, contemporaines de la surrection de la chaîne. L'étude de ces formations détritiques permet de préciser les étapes de l'orogenèse et conduit à de nouvelles observations sur la structure même de la montagne.

Les brèches les plus anciennes, d'âge bégudien (Maestrichtien), correspondent aux abords de Saint-Antonin à l'érosion des calcaires valanginiens et portlandiens formant les escarpements de la face méridionale de Sainte-Victoire. Elles constituent en particulier une lentille épaisse de 250 m sur 2 km de longueur. Vers l'occident, on constate que les brèches ravinent des formations plus anciennes s'étendant jusqu'au Kimméridgien, sur le flanc méridional d'un anticlinal secondaire (Bimont), orienté Est-Ouest, et constituant la crête des Costes Chaudes.

Un deuxième niveau bréchique important, accolé souvent au « Calcaire de Vitrolles », est d'âge montien. Il affleure, déversé vers le Sud, au pied des falaises méridionales de Sainte-Victoire, et se poursuit vers le Tholonet dans un domaine à tectonique complexe. De fait, un pli-faille (l'Infernet), chevauchant vers le Sud, affecte les formations essentiellement argileuses et bréchiques du Crétacé supérieur et de l'Éocène avec de remarquables phénomènes de dysharmonie de plissement ([2]).

Le flanc septentrional du pli de l'Infernet est complet dans la région de Roqueshautes-Bauroux depuis les brèches bégudiennes jusqu'à celles du Montien. Ces dernières, qui semblent passer à l'Est sous la haute chaîne de Sainte-Victoire, se relèvent au Nord contre le Kimméridgien de Bimont qu'elles ravinent, avec une discordance de près de 90°, au pied de la crête des Costes Chaudes. Sur celle-ci, et se raccordant à l'Est avec l'arête sommitale de la montagne, on constate (côte 692,5), l'existence d'un contact anormal. Ce dernier fait reposer sur le Kimméridgien déversé du pli de Bimont (pendage de 60° Nord) et sur les brèches montiennes du Bauroux une série renversée formée par les calcaires blancs portlandiens.

Le contact anormal se dirige alors vers l'Est-Nord-Est sur la pente septentrionale de la montagne en descendant vers Vauvenargues. Puis, il tourne vers l'Ouest, aux environs de la ferme du Delubre (Dogger sur Kimméridgien); il sépare alors la série jurassique complète du flanc Nord de Sainte-Victoire de celle appartenant à l'anticlinal de Bimont. Cet accident (pendage de 30-40° Nord) se poursuit, avec un rejet qui augmente progressivement vers l'Ouest, jusqu'aux abords mêmes de la ville d'Aix, où il est interrompu par un décrochement majeur Nord-Sud bien connu ([1]).

Depuis la crête des Costes Chaudes (cote 692,5), le chevauchement du calcaire portlandien de la haute chaîne sur le Kimméridgien du pli de Bimont et les brèches montiennes du Bauroux peut être suivi vers le Sud, puis vers l'Est, tout au long de la montagne. De plus, la série chevauchante se complète par la présence du Valanginien, puis des brèches bégudiennes discontinues au Nord-Est de Saint-Antonin. Vers l'Est, l'accident se réduit et cesse brusquement près de Genty : ici même, les calcaires portlandiens, déversés au Sud et formant la crête de la montagne, se dressent rapidement à la verticale. Enfin, on observe le bel ennoyage périclinal de Sainte-Victoire formant les plateaux de Pourrières.

La structure de Sainte-Victoire est ainsi caractérisée par un pli chevauchant vers le Sud, dont le flanc inverse, d'âge Jurassique supérieur, repose sur le pli de Bimont ébauché déjà au Crétacé supérieur, développé au Montien, puis fortement érodé. Le recouvrement présente une flèche atteignant 2 500 m à la Croix de Provence; il s'annule près de Genty, 5 km à l'Est. Sa limite occidentale correspond en outre à un changement de faciès et à une réduction importante du Portlandien vers le Nord-Ouest.

Ce chevauchement asymétrique, en « cornet » (³), s'est effectué tout à la fin de l'Éocène sur la surface érodée des brèches du Bauroux, ravinant elles-mêmes le pli de Bimont.

La présence des puissantes formations détritiques résultant des premières phases orogéniques a eu certainement une grande importance dans l'évolution de la chaîne. Elle explique, par exemple, les replis complexes, avec multiples charnières pincées et étirées, qui donnent à la face méridionale de Sainte-Victoire un caractère architectural très particulier.

Postérieurement à la mise en place du chevauchement, après une période active d'érosion, de nouveaux mouvements ont provoqué la formation d'un accident subvertical dans la charnière liasique du massif (coupe de Vauvenargues). En outre, un bombement accusé du pli de Bimont a déformé la surface de chevauchement, amplifiant les replis du flanc Sud, et causant ainsi un exhaussement des reliefs.

L'âge de ces derniers plissements est néanmoins imprécis : on peut simplement les considérer comme anté-miocènes. En effet, le Tortonien marin transgressif est subhorizontal à l'occident de la chaîne, fortement érodée; bien que porté à une altitude de plus de 300 m, il ne paraît affecté par aucun accident, sauf aux abords immédiats de la dépression aixoise.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(¹) G. Corroy, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, n° 251, 1957.

(²) J.-P. Durand et C. Tempier, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 97.

(³) J. Goguel (*Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1936, p. 136) a décrit un pli « en cornet » dans le massif des Cadières de Brandis, près de Castellane.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

STRATIGRAPHIE. — *Observations sur l'Oxfordien entre les vallées de l'Yonne et de l'Armançon.* Note (*) de MM. **Jean Salomon** et **Henri Tintant**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les travaux effectués récemment en vue de l'aménagement de l'autoroute Auxerre-Avallon nous ont permis d'y étudier la stratigraphie détaillée de l'Oxfordien grâce à la récolte, en place, de très nombreuses Ammonites.

Observations. — La coupe la plus complète s'observait sur le territoire de Joux-la-Ville (Yonne), à l'entrée de la forêt d'Hervaux, 500 m environ au Sud du carrefour de l'autoroute et de la route départementale 11 (Feuille de Vermenton au 1/50 000, $x = 718{,}2$; $y = 291{,}1$).

On y relevait la succession suivante, de bas en haut :

1. Calcaires organodétritiques, gris ou jaunes, montrant en plaque mince des entroques et de nombreux Bryozoaires. Visible en ce point sur 1 m seulement, ce niveau repose à peu de distance sur des calcaires à chailles qui forment dans toute la région un repère très constant.

2. Sur la surface terminale, perforée de lithophages et très rubéfiée, de l'horizon précédent, on trouve un mince lit de calcaire siliceux (0,10 m), noir verdâtre, riche en fausses oolithes calcifiées ou silicifiées; les vrais oolithes ferrugineuses sont rares; des galets mous de marnes vertes et des débris végétaux parsèment la roche. Des coquilles de Trigonies forment çà et là une véritable lumachelle. Les ammonites sont moins nombreuses, souvent brisées : *Campylites delmontanus* (Opp.), *Richeiceras richei* (Lor.), *Scarburgiceras bukowskii* (Maire), *Subvertebriceras costellatum* Buck., *Sagitticeras arundo* Ark., *Properisphinctes bernensis* (Lor.), *P. maheyi* (Lor.), *Prososphinctes mazuricus* (Buk.), *Mirosphinctes kobyi* (Lor.), *M.* aff. *mirus* (Buk.), *Klematosphinctes billodensis* (Lor.), *Euaspidoceras* cf. *douvillei* (Collot), *Dichotomosphinctes* sp. juv., etc.

3. Calcaire gris ou rouge, à ciment siliceux, à très nombreuses oolithes ferrugineuses formant près du quart de la roche. Les fossiles y sont extrêmement abondants et permettent de distinguer, au sein de cette formation lithologiquement très homogène, deux horizons bien nets :

a. à la base, un premier niveau (0,30 m) est caractérisé par l'abondance des Peltocératidés associés à de nombreux Cardiocératidés et Perisphinctidés. On y peut citer : *Campylites delmontanum* (Opp.), *Subvertebriceras zenaidæ* (Il.), *Vertebriceras vertebrale* (Sow.), *Scoticardioceras excavatum* (Sow.), *Goliathiceras titan* Ark., *Pachyceras (Tornquistes) helvetiæ* Tornq., *Parawedekindia arduennensis* (d'Orb.), *Peltoceratoides constantii* (d'Orb.), *Peltomorphites eugenii* (Rasp.), *Euaspidoceras perarmatum* (Sow.), *Dichotomosphinctes rotoides* (Ronch.), *D. antecedens* (Salf.), *D. buckmani* (Ark.), *Arisphinctes cotovui* (Sim.), etc.;

b. le sommet de l'oolithe ferrugineuse (0,30 m) montre, dans un faciès identique, une faune toute différente : les Peltocératidés ont complètement disparu, de même que la plupart des Cardiocératidés (sauf quelques rares *Scoticardioceras*); la faune est presque exclusivement constituée de Perisphinctidés parmi lesquels les *Dichotomosphinctes* se raréfient, tandis que dominent les grands *Arisphinctes* et qu'apparaissent les premiers *Kranaosphinctes* et *Discosphinctes*. Les espèces les plus fréquentes sont : *Arisphinctes pickeringius* (Y. et B.), *A. plicatilis* (Sow.), *A. vorda* (Ark.), *Kranaosphinctes kranaus* Buck., *K. decurrens* (Buck.), *Platysphinctes perplanatus* Tint., *Discosphinctes æneas* (Gemm.), *D. lucingensis* (Pav.).

4. Calcaire gris, compact, à oolithes ferrugineuses beaucoup plus rares et souvent silicifiées (1,20 m). La faune, moins abondante que dans le niveau précédent, mais très bien conservée, se caractérise par l'apparition des *Dichotomosphinctes* à côtes fines et sinus ventral accentué du groupe de *D. wartæ* et de *Larcheria schilli*. On peut y reconnaître : *Trimarginites arolicus* (Opp.), *Ochetoceras* cf. *canaliculatum* (Munst.), *Dichotomosphinctes wartæ* (Buk.), *D. marnesiæ* (Lor.), *Arisphinctes helenæ* (de Riaz), *Kranaosphinctes promiscuus* (Buk.), *K. gyrus* (Neum.), *Discosphinctes* aff. *dybowskii* (Siem.), *Larcheria schilli* (Opp.). Plusieurs espèces de Perisphinctidés paraissent nouvelles.

5. Marnes jaunâtres (0,40 m), à très rares oolithes ferrugineuses, devenant progressivement plus calcaires vers le sommet. Pas de faune. On passe insensiblement à :

6. Calcaires gris clair, avec passées marneuses riches en grands spongiaires (2 m environ). Les ammonites sont rares et mal conservées : *Ochetoceras* sp., *Discosphinctes* sp. et *Kranaosphinctes* sp.

La coupe de l'autoroute se termine dans ce niveau, mais à faible distance, on voit apparaître sur les niveaux à spongiaires, des calcaires lithographiques en bancs réguliers qui ont livré *Epipeltoceras bimammatum*.

L'oolithe ferrugineuse, si bien représentée sur cette coupe, semble présenter aux alentours une distribution très irrégulière. Elle manque, en effet, 500 m plus loin, au carrefour de l'autoroute et de la route départementale 11, où les calcaires à spongiaires reposent directement sur la Dalle nacrée. Elle est par contre bien développée à Etivey (localité déjà connue de d'Orbigny) et à Villiers-Saint-Georges. Au puits d'Edme, au Sud de Joux-la-Ville, seul existe le niveau n° 4, d'ailleurs très fossilifère.

Attributions stratigraphiques. — L'horizon n° 1, par son microfaciès, se rattache manifestement à la Dalle nacrée et malgré l'absence de macrofaune, ne semble pouvoir être attribué qu'au Callovien inférieur ou moyen. Les calcaires à chailles ont livré, dans le Sud-Ouest du département de l'Yonne et dans la Nièvre, des fossiles dans cet étage. En tout cas, leur situation en dessous de l'oolithe ferrugineuse oxfordienne exclut leur attribution à l'Argovien, récemment proposée par F. Megnien (1).

La faune du niveau n° 2 indique l'Oxfordien inférieur, et plus précisément la base de la zone à *cordatum* (sous-zone à *bukowskii*). Seule la présence de deux fragments de *Dichotomosphinctes* pourrait faire envisager un âge plus récent, ce genre n'apparaissant habituellement qu'à l'Oxfordien moyen. Mais ces fossiles sont trop incomplets et la répartition précise des Perisphinctidés de l'Oxfordien inférieur est trop mal connue pour permettre de retenir l'hypothèse d'un remaniement du reste de la faune.

Le niveau n° 3 montre un mélange faunistique très intéressant. On y trouve d'une part des éléments appartenant encore certainement à l'Oxfordien inférieur (sous-zone à *cordatum*) : ce sont *Campylites delmontanus*, tous les Peltocératidés et certains *Cardioceras* et *Euaspidoceras*. D'autre part, la majeure partie des espèces (Perisphinctidés, la plupart des Cardiocératidés) appartiennent déjà à l'Oxfordien moyen, c'est-à-dire à la zone à *plicatilis* d'Arkell (2) et de Callomon (3), pratiquement synonyme de la zone à *vertebrale*, employée par l'un de nous en Bourgogne (4).

Il y aurait donc ici, soit condensation, soit plus vraisemblablement remaniement de la partie terminale de l'Oxfordien inférieur dans l'Oxfordien moyen. On constate en effet que les fossiles caractéristiques de la zone à *cordatum* présentent toujours un remplissage en calcaire marneux gris non oolithique, très différent de la gangue et du remplissage ferrugineux des fossiles du niveau n° 2.

La faune du niveau n° 3 *b*, caractérisée par la disparition des *Cardioceras* et l'apparition des *Kranaosphinctes* et des *Discosphinctes*, se rapporte à la zone à *parandieri* et appartient sans doute déjà à l'Oxfordien supérieur.

Enfin, les calcaires à oolithes silicifiés (niveau n° 4), caractérisés par *D. wartæ*, *K. promiscuus* et *L. schilli*, correspondent certainement à l'Oxfordien supérieur. Leur faune, très différente de celle de la zone à *plicatilis* d'Angleterre, se rapproche plutôt des formes polonaises de calcaire blanc oxfordien de Czestochowa. C'est la zone à *wartæ* de H. Tintant.

La faune ammonitique des calcaires à spongiaires est ici trop pauvre pour permettre une détermination précise de son âge. Mais il est certain que la zone à *bimammatum* débute très peu au-dessus de ce niveau.

Conclusions. — Les données stratigraphiques et paléontologiques précédentes appellent quelques remarques :

1. Elles confirment *l'extension vers le Sud-Ouest de l'oolithe ferrugineuse oxfordienne*, connue depuis longtemps à Etivey et signalée récemment (5) par l'un de nous à Villiers-Saint-Georges, quelques kilomètres seulement au Nord de la coupe précédente.

2. Dans cette région, et contrairement à ce qu'on observe en Côte-d'Or, l'oolithe ferrugineuse montre une *stratigraphie très nette.* Malgré des remaniements certains, on peut y reconnaître quatre faunes bien distinctes se succédant depuis l'Oxfordien inférieur jusqu'à l'Oxfordien supérieur.

3. On remarque une *lacune du Callovien supérieur* (zones à *athleta* et à *lamberti*) *et de la base de l'Oxfordien inférieur* (zone à *mariæ*). Le faciès oolithique débute plus tôt que dans la région dijonnaise, dès la base de la zone à *cordatum.* Il monte surtout beaucoup plus haut, puisqu'il atteint la zone à *wartæ*. Le niveau n° 3 *a* semble, à lui seul, correspondre à l'oolithe ferrugineuse de Dijon. Des coupes analogues existent à Etivey, Gigny, et dans le Nivernais (6).

Cette différence de répartition stratigraphique entre des oolithes de faciès très semblable explique les discussions qui ont pu avoir lieu sur leurs âges respectifs.

4. *La disparition des marnes argoviennes*, si développées sur le versant méditerranéen de la Côte-d'Or et dans le Châtillonnais *correspond à un passage latéral de faciès* : c'est le calcaire à oolithes silicifiées du niveau n° 4

qui représente ici toute cette épaisse série marneuse, dont la partie supérieure renferme, aux environs de Dijon, la même faune à *D. wartæ.*

L'Argovien au sens des auteurs français (zone à *transversarium*) ne présenterait donc dans le Sud de l'Yonne qu'une épaisseur très réduite, et la zone à *bimammatum* (Rauracien) débuterait très rapidement au-dessus de l'oolithe ferrugineuse. Le rattachement à l'Argovien des marnes à *Belemnites royerianum*, récemment suggéré par F. Megnien (7), ne semble pouvoir être accepté, étant donné la présence indiscutable du bon fossile de zone qu'est *Epipeltoceras bimammatum* dans et sous ce niveau.

5. Au point de vue paléontologique, enfin, les coupes étudiées ont fourni un matériel extrêmement riche et bien conservé. Plus de 200 ammonites ont été récoltées par nous-mêmes, ainsi que par M. Horon et Mme Lefavrais, qui ont bien voulu nous communiquer leur matériel et leurs observations. Beaucoup de formes des niveaux les plus récents semblent différentes, tant des espèces anglaises que de celles de la région dijonnaise, et feront l'objet de travaux ultérieurs.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) F. Megnien, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 461.
(2) W. J. Arkell, *Pal. Soc.*, 88-91, 1935-1948.
(3) J. H. Callomon, *Coll. Int. Jurassique*, Luxembourg, 1962.
(4) H. Tintant, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2054.
(5) H. Tintant, *Bull. scient. Bourgogne*, 19, 1960, p. 109-146.
(6) H. Tintant, *Bull. scient. Bourgogne*, 21, 1963, p. 93-117.
(7) F. Megnien, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1317.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Dijon.)

STRATIGRAPHIE. — *Corrélations stratigraphiques entre les formations oligocènes et miocènes inférieures du domaine liguro-piémontais et celles de la Vénétie.* Note (*) de M. **Claude Lorenz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des corrélations stratigraphiques de l'Oligocène et du Miocène inférieur fondées sur des zones de grands Foraminifères sont établies à l'échelle du bassin du Pô, entre le domaine liguro-piémontais et la Vénétie.

Aux deux extrémités du bassin du Pô, tant en Vénétie à l'Est, qu'aux confins liguro-piémontais, au Sud-Ouest, affleurent de belles séries tertiaires qui comprennent, notamment, de l'Oligocène et du Miocène inférieur. Les formations de ces deux domaines ont fait l'objet de nombreuses études dont les principales, celles de G. Rovereto [1], de R. Fabiani [2] et de S. Venzo [3], ont souligné la présence de faunes communes.

Les attributions stratigraphiques proposées, dans chaque domaine, ne reflètent cependant pas le synchronisme entre les deux séries que suggèrent les données paléontologiques. Il faut en effet, faire la différence entre les zones paléontologiques reconnues dans les deux séries et les attributions d'âges, fonction des diverses conceptions stratigraphiques des auteurs.

Dans le domaine liguro-piémontais, les zones paléontologiques peuvent être caractérisées par la répartition verticale des grands Foraminifères, Nummulites, Lépidocyclines et Miogypsines [4]. On reconnaît, de bas en haut, les zones suivantes :

Zone a : Couches à Nummulites; *N. intermedius* et *N. vascus.*

Zone b : Couches à Nummulites; *N. intermedius* et *N. vascus*, et à grandes Lépidocyclines; *L. dilatata.*

Zone c : Couches à grandes Lépidocyclines; *L. dilatata* et à rares Miogypsines; *Miogypsinoides complanata* et *Miogypsina* sp.

Zone d : Couches à Miogypsines; *Miogypsinoides complanata, Miogypsina sp.* et à petites Lépidocyclines; *Nephrolepidina* sp.

La zone *a* est attribuée au Stampien inférieur (= Sannoisien) et moyen, la zone *b* au Stampien supérieur, la zone *c* à l'Aquitanien inférieur et la zone *d* à l'Aquitanien moyen et supérieur.

Ces quatre zones avaient été signalées, au début du siècle, de façon plus ou moins précise, par plusieurs auteurs dont H. Douvillé [5], R. Douvillé [6] et R. Fabiani [2] qui avaient proposé des corrélations entre les deux domaines. A partir des données fournies par les auteurs sur la répartition de ces zones et des observations que j'ai faites en Vénétie, les comparaisons suivantes peuvent être établies;

— *La zone a* à Nummulites, *N. intermedius* d'Archiac et *N. vascus* Joly et Leym., est également bien caractérisée par le *Pecten arcuatus*

Brocchi. Elle affleure en Ligurie, au Nord du massif des roches vertes de Voltri, et, en Vénétie, on trouve la même faune à la base de la série du Monte Moscalli, à Montecchio-Maggiore, Sangonini et Castelgomberto. En plus des Nummulites et du *Pecten arcuatus*, les faunes de Ligurie et de Vénétie possèdent un grand nombre d'espèces communes.

— *La zone b*, caractérisée par *N. intermedius* et *N. vascus* et par les grandes Lépidocyclines du groupe de *L.* (*Eulepidina*) *dilatata* Micht., accompagnées de petites Lépidocyclines (Néphrolepidines), s'observe en Ligurie, à Dego, Ponzone, Cassinelle et Sassello. Cette zone semble moins bien représentée en Vénétie, où elle est signalée à la base de la série de Monte Moscalli. Il faut noter que l'association des Nummulites et des Lépidocyclines, dans ce gisement, a été interprétée par certains auteurs (S. Venzo) comme le résultat d'un remaniement.

— *La zone c*, à grandes Lépidocyclines du groupe de *L.* (*Eulepidina*) *dilatata* et à rares Miogypsines, *Miogypsinoides complanata* Schlumb. et *Miogypsina* sp., est bien développée en Ligurie, à Mollere (près de Ceva), Millesimo, Dego et Ponzone, ainsi qu'en Vénétie. Dans ce dernier domaine, on trouve, à côté de *L. dilatata*, la variété *elephantina* M. Ch., dont le type fut, d'ailleurs, pris par Munier-Chalmas, à Isola di Malo, au Nord de Vicence.

Ce niveau à grandes Lépidocyclines de Vénétie, appartenant aux « couches de Schio » ou « couches à Scutelles », ainsi dénommées par suite de la grande abondance de *Scutella subrotundæformis* Schauroth, s'observe à Monte Moscalli, Monte Brione et à Isola di Malo. Un second Echinoderme, *Echinolampas bathistoma* Opph., est caractéristique de cette zone. Si *Scutella subrotundæformis* n'est pas encore signalée dans le domaine liguropiémontais, la présence d'*Echinolampas bathistoma* a été reconnue par J. P. Roman ([7]) dans la faune que j'ai récoltée à Millesimo (gisement de Lodola).

— *La zone d* à Miogypsines, *Miogypsinoides complanata* et *Miogypsina* sp., et à petites Lépidocyclines (Néphrolépidines) des grès de Montezemolo, en Ligurie, a été signalée en Vénétie par A. Zinoni ([8]) à Manerba. J'ai pu retrouver cette zone à Monte Moscalli, où elle se situe à quelques mètres au-dessus des premières couches à Scutelles et à *L. elephantina*, notamment au petit col de la route de Cavaion à Incaffi, ainsi qu'à l'Ouest de cette dernière localité, près de la cote 297.

Ces observations conduisent à admettre que les zones paléontologiques définies dans le domaines liguro-piémontais se retrouvent en Vénétie et qu'il existe une étroite corrélation, dans la répartition verticale des faunes, entre les deux séries. Cette corrélation de fait ne se retrouve pas dans les attributions d'âges proposées par les auteurs pour ces différentes zones dans chacun des domaines.

— *La zone a*, que j'attribue au Stampien inférieur (= Sannoisien) et moyen, a été datée, en Ligurie, par G. Rovereto ([9]) du « Lattorfiano »

(Sannoisien), tandis qu'en Vénétie, R. Fabiani, la divisant en deux niveaux, l'un à *N. intermedius* à la base, l'autre à *N. vascus*, la rapportait au « Lattorfiano » et au « Rupeliano » (Stampien). Cette zone comprend de nombreux fossiles déjà présents dans le Priabonien, si bien qu'en Ligurie, où elle constitue la base transgressive de la série, il pouvait subsister un doute quant à la présence d'Éocène supérieur, tout au moins à la partie inférieure de la série.

Dans le Vicentin, où la série est continue de l'Éocène inférieur au Miocène inférieur, la limite entre l'Éocène et l'Oligocène peut être fixée par la disparition brutale des Orthophragmines, comme j'ai pu m'en convaincre au cours d'une étude de la localité-type de Priabona, en compagnie de L. G. Mocellin, M. G. Piccoli ([10]) et C. Pomerol. En conséquence, l'absence d'Orthophragmines dans le domaine liguro-piémontais est un argument pour admettre, avec les anciens auteurs, que cette série est oligocène, dès sa base.

— *La zone b* attribuée au Stampien supérieur, avait été confondue, en Ligurie, par G. Rovereto, avec la zone *c*, que j'ai définie, et cet auteur attribuait les deux zones au « Rupeliano » (Stampien) inférieur. En Vénétie, R. Fabiani, de même que S. Venzo, rapportait cette zone *b* au « Cattiano ».

— *La zone c*, attribuée à l'Aquitanien inférieur, était, comme il a été précédemment indiqué, rapportée, en Ligurie, par G. Rovereto, au Stampien inférieur, alors qu'en Vénétie, R. Fabiani, se conformant à l'avis général des anciens auteurs, considérait que ces couches à *L. elephantina* étaient aquitaniennes. S. Venzo devait, par la suite, modifier ce point de vue, en attribuant, tout au moins la partie inférieure de ces couches, au « Cattiano », en se basant sur le caractère « oligocène » de la macrofaune (il ne faut pas oublier que, pour les auteurs italiens, l'Aquitanien représente la base du Miocène).

— *La zone d*, d'âge aquitanien moyen et supérieur, n'avait pas été mise en évidence dans le domaine liguro-piémontais et, seul, A. Zinoni, en Vénétie, l'a signalée à Manerba, en la datant du « Cattiano ».

Dans les deux domaines, les séries que nous venons d'étudier sont surmontées par le « Langhien », qui correspond plus ou moins au Burdigalien.

Les notables différences qu'on constate, entre les diverses attributions stratigraphiques, pour la série du domaine liguro-piémontais et celle de Vénétie, ne sont pas liées aux données paléontologiques, sur lesquelles il ne semble pas qu'il y ait de contestations possibles. Elles sont seulement fonction des interprétations des auteurs, dues à des variantes dans leurs conceptions stratigraphiques, notamment sur l'existence et la position du Chattien.

En conclusion, il faut donc souligner qu'un synchronisme étroit existe entre les dépôts oligocènes et miocènes inférieurs des confins liguro-piémontais et ceux de la Vénétie, ce synchronisme étant fondé sur la similitude des associations faunistiques. *Les corrélations sont donc plei-*

nement valables entre ces deux domaines pour l'Oligocène et le Miocène inférieur, et elles laissent entendre qu'il peut en être de même dans l'ensemble du bassin du Pô.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) G. ROVERETO, *Nuovi studi sulla stratigrafia e sulla fauna dell'Oligocene ligure*, Gênes, 1914.

(2) R. FABIANI, *Mem. Ist. Geol. R. Univ. Padoue*, III, part. I, 1915.

(3) S. VENZO, *Mem. Mus. Storia Nat. Venezia Tridentina*, II, fasc. 2, 1934, p. 111.

(4) CL. LORENZ, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, t. 4, 1962, p. 657.

(5) H. DOUVILLÉ, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 7, 1907, p. 466.

(6) R. DOUVILLÉ, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 8, 1908, p. 88.

(7) Cette détermination est importante et l'autorité de M. J. P. Roman lui confère la garantie souhaitable.

(8) A. ZINONI, *Riv. Ital. Pal. Strat.*, 57, n° 1, 1951, p. 5.

(9) G. ROVERETO, *Mem. Soc. Geol. Ital.*, n° 11, 1939.

(10) M. G. Piccoli et L. G. Mocellin ont récemment étudié la macrofaune du Priabonien dans sa localité-type (*Studi sulla macrofauna priaboniana di Priabona*, Padoue, 1962) et m'ont guidé dans les environs de Priabona.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Étude sur diverses formations, des rapports* L/*l*, L/E *et* (L + *l*)/2 E *des galets, en fonction de la longueur* L. Note (*) de

M. **Jean-Yves Thébault**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les valeurs des rapports L/*l*, L/E, (L + *l*)/2E croissent, pour un même dépôt, avec la longueur des galets étudiés. L'importance de la variation de ces valeurs est plus ou moins sensible suivant le type de dépôt, qu'elle permet de préciser.

L'étude des rapports L/*l* en fonction de L, met en évidence l'allure très particulière (concavité ouverte vers le haut) de la courbe obtenue dans le cas de formations sableuses à galets, qu'elles soient fluviatiles ou marines.

L'étude des rapports L/E permet de distinguer de façon très nette les mélanges de populations, dus, sur une même plage méditerranéenne rocheuse ou à galets, au fait qu'on a originellement de bons classements locaux, repris ensuite globalement par les eaux, d'où un mauvais classement général qui ne parvient pas cependant à effacer tout à fait les traces des anciennes populations bien classées.

Pour cette étude, les galets de même nature pétrographique ont été groupés pour chaque prélèvement en lots de 30 galets pour chaque longueur étudiée. De 5 à 10 mm, les lots ont été constitués de 0,5 en 0,5 mm. De 10 à 50 mm, de millimètre en millimètre. De 50 à 100 mm, tous les 5 mm. Au-delà de 100 mm, tous les 10 mm. Ce sont les valeurs des médianes de ces lots qui ont ensuite été retenues.

Étude du rapport L/*l en fonction de* L. — Dans le cas de galets pas ou à peine transportés, la valeur de ce rapport est constante, ou croît très peu avec la longueur L. Dans le cas de galets fluviatiles ayant subi un certain transport, elle augmente un peu plus avec L. Pour les galets fluviatiles formant des lentilles dans des dépôts sableux, l'augmentation du rapport L/*l* est beaucoup plus forte : les plus gros galets se rapprochant de la forme de rouleaux (avec néanmoins deux faces plates) ils ont dû rouler facilement. Par ailleurs la forme de la courbe, avec sa concavité ouverte vers le haut, est bien spécifique; nous la retrouverons pour les galets de plages marines sableuses.

Pour les galets de rivières sans sable ou à sable peu abondant, l'augmentation du rapport L/*l* en fonction de L est plus forte que pour le matériel non transporté, mais bien moins élevée que pour les galets de dépôts fluviatiles sableux. On peut donc penser que dans le cas d'un transport fluviatile, le « milieu » dans lequel voyagent les galets (autres galets ou sable) peut être déterminant pour le mode de transport (donc pour le type d'usure) : saltation pour les galets sans sable, roulement et glissement pour les galets en milieux sableux.

Pour les plages marines sableuses, l'accroissement de la valeur du rapport avec la longueur est aussi très fort.

Dans le cas de plages méditerranéennes, rocheuses ou à galets, on note si l'on considère l'ensemble de la courbe pour une même plage, sans l'analyser, que l'accroissement de la valeur du rapport est faible. Mais si l'on examine dans son détail la courbe, on voit, souvent de façon très nette,

surtout si l'on dispose pour un même prélèvement des diverses courbes des différentes natures pétrographiques, que l'échantillon global n'est pas homogène mais se décompose en plusieurs populations. Pour chacune de ces populations, on observe une augmentation sensible du rapport L/l avec la longueur. Ceci exprime graphiquement ce qu'on peut effectivement observer sur les plages marines actuelles de ce type : ces formations à galets sont apparemment mal classées, mais elles correspondent à la juxtaposition pour une part et au mélange pour une autre part, de populations individuellement bien classées, le bon classement se faisant le long de lignes assez minces parallèles au rivage (beines, etc.). Ces bandes bien classées s'observent parfois sur plusieurs centaines de mètres de longueur.

Ce caractère (mélange de populations bien classées) apparaît sur nos courbes, il permettra dans l'étude des anciennes formations à galets de reconnaître ces types de dépôts particuliers.

Étude du rapport L/E *en fonction de* L. — Les caractères essentiels observés au cours de l'étude du rapport L/l se retrouvent ici, avec toutefois deux différences importantes :

1° On n'obtient pas de courbes à concavité ouverte vers le haut, pour les galets de dépôts sableux.

2° La coexistence de diverses populations au sein d'un même prélèvement, dans le cas de plages marines rocheuses ou à galets, apparaît de façon encore plus nette, que lors de l'étude du rapport L/l.

Pour étudier ce genre de problème, on aura donc intérêt à tracer la courbe L/E en fonction de L.

Étude du rapport $(L + l)/2E$ (*indice d'aplatissement*) *en fonction de* L. — Ce rapport est l'indice d'aplatissement de Wentworth et A. Cailleux. Il croît lui aussi avec la longueur, de façon plus ou moins sensible suivant le type de formation envisagée. Dans le cas de galets de plages marines sableuses, il peut doubler, même tripler. En raison de ces variations importantes, il paraît plus intéressant d'analyser plutôt que les valeurs absolues de l'indice d'aplatissement, l'accroissement de cet indice quand on passe des petites longueurs aux grandes. On peut le faire en retenant la différence de ces valeurs extrêmes (relevées sur une courbe régularisant les diverses valeurs), différence qu'on pondérera en la divisant par la différence en millimètres des longueurs extrêmes. On multipliera ensuite le résultat par 1000, pour obtenir des nombres entiers toujours plus parlants que des nombres avec décimales. On obtient ainsi des accroissements relatifs (qu'on peut aussi calculer pour les rapports L/l et L/E) qui éliminent en grande partie l'effet de la longueur et celui de la nature pétrographique.

Dans le cas de galets peu ou pas transportés, les valeurs de cet accroissement relatif vont de 0 à 20, dans le cas de formations fluviatiles de 5 à 25, dans le cas de plages marines rocheuses ou à galets (en considérant

la courbe d'ensemble) de 1 à 30, dans le cas de plages marines sableuses de 27 à 104.

L'étude de l'indice d'aplatissement en fonction de L permet aussi de mettre en évidence dans certains cas, les diverses populations de galets sur les plages marines rocheuses ou à galets, mais de façon moins nette que le rapport L/E.

Conclusions. — Les résultats les plus importants obtenus par ce nouveau mode d'étude sont :

1° de permettre de reconnaître les anciens dépôts de galets de plages marines rocheuses ou à galets et de les différencier des dépôts fluviatiles;

2° de préconiser l'étude des accroissements relatifs des indices L/l, L/E et $(L + l)/2$ E quand L augmente plutôt que l'étude des valeurs absolues de ces indices, valeurs absolues qui sont sous la dépendance de L et de la nature pétrographique;

3° d'avoir pu observer la forme très particulière des courbes L/l en fonction de L dans le cas de dépôts de galets en milieu sableux. On peut imaginer dans ce cas un transport des galets par roulement et glissement.

Avant de terminer, il est nécessaire d'indiquer que cette étude exprime en partie et d'une autre façon des résultats obtenus par nous au cours de l'étude de l'évolution des médianes des l et E en fonction des L et qui font l'objet d'une autre Note (1) mais elle apporte aussi des éléments nouveaux. Aussi les deux Notes sont-elles complémentaires.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1278.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Faculté des Sciences,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Nouvelles mesures d'âges absolus de granites d'âge éburnéen de la côte d'Ivoire.* Note (*) de Mme **Michelle Vachette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

M. Bonhomme (1) a déjà effectué une soixantaine de déterminations d'âges absolus de diverses formations de Côte d'Ivoire. Nous avons tenté d'apporter quelques compléments à ces déterminations, soit en calculant l'âge de la roche totale dont le mica avait déjà été étudié, soit en faisant des déterminations sur d'autres échantillons appartenant aux principales formations.

Ces déterminations d'âges absolus ont été faites par la méthode au rubidium-strontium et avec les constantes de calcul exposées dans la Note de M. Bonhomme et coll. (2). L'extraction du rubidium et du strontium a été effectuée par Mmes E. Gamot et J. Philibert à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

Une Note plus détaillée et renfermant les résultats analytiques sera publiée dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand* en 1964. Les échantillons étudiés ont été prélevés par MM. M. Arnould, R. Couture, P. Gillier et B. Tagini.

Les résultats sont les suivants, en millions d'années (3) :

1. *Migmatite stratoïde* (type Lagbo-ruines). — Embréchite œillée à deux micas, Lagbo-ruines, 3°58′ W, 9°35′ N :

DS 519.	Muscovite	1721 ± 55
DS 512.	Roche totale, même échantillon	Non déterminable
	M. Bonhomme (1) avait trouvé pour la biotite (DS 96)	1707 ± 20

2. *Granites de type Baoulé.* — Ce sont des granites métamorphisant les séries à faciès birrimien. Ils sont concordants, syntectoniques, de nature pétrographique et de types de gisements très variés :

DS 536.	Muscovite du granite de Dziguitiela (7°13′ W, 9°48′ N)	1931 ± 89
DS 534.	Biotite du même échantillon	1913 ± 27
DS 535.	Roche totale du même échantillon	1870 ± 157
DS 537.	Biotite du granite orienté de Kolia (6°26′ W, 9°50′N)	1931 ± 36
DS 538.	Roche totale du même échantillon	Non déterminable
DS 543.	Biotite du granite de Tovré (6°31′ W, 9°55′ N)	1930 ± 12
DS 544.	Roche totale du même échantillon	1914 ± 153
DS 516.	Muscovite du granite d'Agboville (4°14′ W, 5°55′ N)	1995 ± 29
DS 517.	Roche totale du même échantillon	1937 ± 117
	M. Bonhomme (1) avait obtenu pour la biotite du même échantillon (DS 203)	1850 ± 21
DS 521.	Muscovite du granite d'Adzope (3°46′ W, 5°34′ N)	1938 ± 48
DS 518.	Roche totale du même échantillon	1923 ± 135
	M. Bonhomme (1) avait obtenu pour la biotite du même échantillon (DS 207)	1932 ± 20

DS 522.	Roche totale-granite de Tienlo (7°44′ W, 8°48′ N).......	1947 ± 64
	M. Bonhomme [1] avait obtenu pour la biotite du même échantillon (DS 284)...............................	1707 ± 44
DS 527.	Muscovite du granite de Bianao (4°40′ W, 5°47′ N).......	1948 ± 34
DS 528.	Roche totale du même échantillon.....................	1927 ± 60
	M. Bonhomme [1] avait obtenu pour la biotite du même échantillon (DS 334)...............................	1898 ± 49

3. *Pegmatites des granites de type Baoulé :*

DS 508.	Muscovite de la pegmatite de la carrière Pascal (5°14′ W, 9°28′ N)..	1990 ± 94
DS 507.	Feldspath potassique du même échantillon..............	1860 ± 90
	M. Bonhomme avait obtenu pour la biotite de cette pegmatite (DS 160)...............................	2008 ± 50

4. *Granites de type Bondoukou.* — Ce sont des granites circonscrits, discordants et vraisemblablement postérieurs aux granites de type Baoulé, métamorphisant également les séries à faciès birrimien.

DS 532.	Biotite du granite d'Ayame (3°12′ W, 5°35′ N).........	1805 ± 32
DS 533.	Roche totale du même échantillon.....................	2095 ± 58
DS 529.	Biotite du granite de Boundiali (6°30′ W, 9°32′ N).......	1979 ± 68
DS 531.	Roche totale...	Non déterminable

5. *Granite post-tarkwaïen de Windené.* — Ce granite est intrusif dans la série de la Kinkéné, que M. Arnould attribue au Tarkwaïen.

DS 523.	Roche totale-granite de Windéné (4°07′ W, 8°34′ N).....	2004 ± 42
	M. Bonhomme [1] avait obtenu pour la biotite (DS 244)...	2020 ± 35

Interprétation des résultats. — Les vingt nouvelles déterminations données ci-dessus indiquent :

a. une concordance certaine entre l'âge de la muscovite et celui de la biotite, lorsque tous deux ont pu être déterminés;

b. une concordance également entre l'âge des micas et celui de la roche totale, ce qui renforce l'idée exprimée par M. Bonhomme dans sa thèse sur l'âge de la mise en place de ces granites et leur évolution; cet âge se situe, ainsi que l'indiquait déjà M. Bonhomme [1], entre 2 030 et 1830 M. A. : « intervalle de temps utilisé pour la granitisation birrimienne et qui définit l'Éburnéen » en en Côte d'Ivoire;

c. la similitude d'âges de la roche totale des granites de type Baoulé et Bondoukou, ce qui confirme l'idée exprimée par M. Bonhomme [1] sur le fait que « l'ensemble des âges mesurés dans les granites Baoulé migmatiques et l'ensemble des âges mesurés dans les granites Bondoukou sont étalés sur le même espace de temps, l'Éburnéen »;

d. un rajeunissement de certains points du massif granitique comme à Tienlo, l'âge de la biotite (1707 ± 44 M. A.) étant nettement plus jeune que celui de la roche totale (1947 ± 64 M. A.). Si nous nous rappelons d'autre part que M. Bonhomme [1] avait daté la migmatite de Soubré à 1697 ± 41 M. A. il est possible de voir ici une concommittance entre

la migmatisation de type Soubré ou Lagbo-ruines et le rajeunissement du granite de Tienlo. Rappelons également que la biotite de la diorite quartzique de Sassandra a été datée par M. Bonhomme ([1]) à 1623±46M.A. : il est probable que cette formation a été également rajeunie à la même époque que le granite de Tienlo.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) M. Bonhomme, *Ann. Fac. Sc.*, Clermont, n° 5, Géol. Minéral., 5e fasc., 1962.

([2]) M. Bonhomme, Mme J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

([3]) Les numéros de détermination sont ceux du registre de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

(*Bureau de Recherches Géologiques et Minières* et *Département de Géologie et de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte dans le Pikermien d'Espagne du plus primitif des Hippopotames* : Hippopotamus (Hexaprotodon) primævus *n. sp.* Note (*) de MM. **Miguel Crusafont**, **Rafael Adrover** et Mlle **Juana Maria Golpe**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les origines de la famille des *Hippopotamidæ* demeurent, jusqu'à présent, assez obscures. Représentée aujourd'hui par les deux seuls genres *Hippopotamus* et *Chœropsis* confinés en Afrique et n'ayant chacun qu'une espèce : *H. amphibius* Lin., l'Hippopotame commun, et *C. liberiensis* Morton, l'Hippopotame nain de Libéria, cette famille a connu un très grand développement aux temps plio-pléistocènes. Sa répartition s'étendait alors sur une bonne partie de l'Eurasie et même jusqu'en Angleterre.

Au début de leur histoire, les Hippopotames sont passés par un stade « hexaprotodonte », caractérisé par la présence de six incisives supérieures et de six incisives inférieures; il correspond au sous-genre *Hexaprotodon* que quelques auteurs considèrent, d'ailleurs, comme un genre. Ultérieurement, le nombre des incisives s'est réduit à quatre en haut et quatre en bas : c'est le stade « tétraprotodonte » et le sous-genre *Tetraprotodon* des Hippopotames de type *amphibius*. Enfin, dans un cas, le nombre des incisives resté de quatre en haut s'est réduit à deux en bas : c'est le stade « diprotodonte » et le genre *Chœropsis* ou *Diprotodon*.

Les plus anciens Hippopotames connus jusqu'ici semblent être apparus à la limite mio-pliocène. Ils sont alors représentés par *Hippopotamus* (*Hexaprotodon*) *sivalensis* Falc. et Caut. (1), trouvé aux Siwaliks dans le niveau de Dock Patan, *Hippopotamus* (*Hexaprotodon*) sp. (Hooijer), provenant de Gravitelli, en Sicile et *Hippopotamus* (*Hexaprotodon*) *pantanelli* Joleaud, de Cassino, en Toscane. Il faut ajouter *Hippopotamus* (*Hexaprotodon*) *crusafonti* Aguirre, récemment découvert à Arenas del Rey, dans le bassin de Grenade, en Espagne. Tous ces Hippopotames sont sensiblement de même taille, un peu plus faible que celle de l'actuel *Hippopotamus* (*Tetraprotodon*) *amphibius*. Les quatre espèces montrent un degré d'évolution comparable.

On peut ainsi penser que les plus anciens Hippopotames avaient une taille moyenne. Une fois parvenus au stade tétraprotodonte, ils auraient donné soit des formes géantes : *H. major* Cuv., soit des formes de petite taille *H. imangulata* Hopwood ou même des formes naines, sous l'effet de l'insularité : *H. melitensis* Major, *H. pentlandi* Meyer, *H. minor* Desm., *H. lemerlei* Grand. Cependant, nous connaissons aussi une forme de petite taille encore au stade hexaprotodonte : c'est *Hexaprotodon hipponensis* Gaudry (2), du Pliocène supérieur ou Villafranchien de Bône, en Algérie, considérée parfois à tort comme tétraprotodonte, mais reconnue comme hexaprotodonte par Arambourg (3).

Au sujet de l'âge des plus anciens Hippopotames connus jusqu'à présent on est d'accord pour attribuer celui de Cassino au Pliocène inférieur; l'âge de la forme de Gravitelli, considéré par plusieurs auteurs comme pikermien, a été contesté par plusieurs paléomammalogistes (parmi lesquels Depéret qui situe finalement cette forme à la base du Plaisancien), qui l'estiment plus moderne par suite de la présence, dans le même gisement, d'un *Parabos* (genre typiquement pliocène) et aussi à cause des caractères de cet Hippopotame qui paraît être au même stade évolutif que celui de Cassino. La faune de Dock Patan est, en fait, à cheval sur le Pikermien et la base du Pliocène. En outre, le stade évolutif de *H. sivalensis* ne semble pas être loin de celui atteint par les espèces précédentes. La découverte de *H. crusafonti*, par Aguirre, à Arenas del Rey (Grenade, Espagne), dans des couches tout à fait supérieures aux niveaux typiquement pikermiens de la même série andalouse, vient appuyer l'hypothèse d'un âge relativement récent de la forme de Gravitelli; elle rend probable la provenance de l'espèce de Dock Patan des couches les plus élevées de ce niveau, voire même du Pliocène inférieur. En effet, *H. crusafonti*, qui, du point de vue évolutif, représente un type assez équivalent des formes de Gravitelli et de Dock Patan, a été trouvé, lui aussi, avec un *Parabos* et, de plus, avec un Rédunciné, de façon plus générale, avec une faune évoluée par rapport à celle de Pikermi.

A ces faits, vient s'ajouter la découverte par l'un de nous (Adrover) d'un nouvel Hippopotame provenant, cette fois, de couches tout à fait typiques du Pikermien de Teruel en Espagne, dans le gisement de Rambla de Valdecebro II (Arquillo de la Fontana). Bien que cet Hippopotame se place dans le cadre de cette monotonie anatomique présentée par les membres d'une famille très prolifique en espèces et en variétés tout au long de son histoire, il montre un stade évolutif assez primitif. C'est même la forme la plus primitive qui soit actuellement connue. Il faut remarquer d'abord sa petite taille — caractère qui convient parfaitement à un début de phylum —; elle est plus petite que celle des espèces qui vont lui succéder chronologiquement dans le bassin méditerranéen (la deuxième molaire inférieure mesure 38 mm de longueur et 28 de largeur contre 46 à 50 et 35 à 39 chez *H. siculus*, 43 à 48 et 31 à 39 chez *H. sivalensis*, 45 et 33 chez *H. pantanelli*). Cette dent n'est pas connue chez *H. crusafonti*, mais les autres molaires ont des proportions comparables à celles des formes méditerranéennes et indiennes; en outre, les dents de l'Hippopotame de Teruel sont plus brachyodontes (le fragment de la première molaire supérieure montre un indice d'hypsodontie équivalent à 0,66); elles ont des tubercules de section bien moins « tréflée »; les molaires supérieures sont presque carrées avec des styles à peine marqués. Bien qu'on ne connaisse pas jusqu'ici la région incisive de la forme de Teruel, il n'est pas douteux, étant donné ses caractères primitifs très accusés, qu'elle était au stade hexaprotodonte. Nous ne disposons pas de la canine,

ce qui nous renseignerait davantage sur cette forme. Nous avons, par contre, une D_4 assez complète, la M_2 gauche, dont nous avons donné les mesures, et la moitié postérieure d'une M^1 sur laquelle sont très nettement conservés le métacône et l'hypocône. Nous proposons, pour cette nouvelle forme, le nom de *Hippopotamus* (*Hexaprotodon*) *primævus* nov. sp.

En dépit du laps de temps qui les sépare, l'espèce aragonaise et *H.* (*Hexaprotodon*) *hipponensis* Gaud. sont proches l'une de l'autre. Celle-ci bien que datant du Villafranchien, a conservé un type assez primitif et sa taille est très voisine de celle de l'Hippopotame de Teruel; seule son hypsodontie, sensiblement plus accentuée, la fait apparaître comme plus évoluée que ce dernier. L'Hippopotame de Bône se présente comme la forme terminale des Hexaprotodontes africains et semble être le descendant de la forme pikermienne d'Espagne.

Des données exposées ci-dessus se dégagent quelques conclusions. D'une part, les Hippopotamidés typiques existaient déjà au Pikermien. D'autre part, les filiations des espèces euro-africaines se précisent. Arambourg a esquissé pour elles la série suivante : *H. siculus-H. pantanelli-H. hipponensis-H. protamphibius-H. amphibius* [4]. Cette série de formes est passée, au cours du Pliocène supérieur, du stade hexaprotodonte au stade tétraprotodonte par les formes *H. protamphibius* var. *andrewsi* Aramb., d'Afrique et *H. antiquus quasihexaprotodon* Deraniyalga d'Angleterre [5]; elle a même atteint le stade diprotodonte avec le *Prechœropsis* du Pléistocène et le *Chœropsis* actuel. Au contraire, la série indo-malaise : *H. sivalensis-H. namadicus-H. palæindicus-H. iravaticus-H. kœnigswaldi*, éteinte au Pléistocène, n'est jamais arrivée au stade tétraprotodonte.

A la lumière des faits exposés ici, la série de formes euro-africaines se répartirait selon deux lignées : l'une, très conservatrice et constituée de formes de petite taille, débuterait avec *H.* (*Hexaprotodon*) *primævus* du Pikermien de Teruel et aboutirait probablement à d'autres espèces inconnues jusqu'à présent et à *H.* (*Hexaprotodon*) *hipponensis*, du Villafranchien d'Algérie, qui représente une fin de phylum; l'autre, bien différente, comprendrait, à l'origine des formes hexaprotodontes de taille moyenne qui vont donner naissance aux formes tétraprotodontes (représentées actuellement par *Tetraprotodon amphibius*), groupe buissonnant à partir duquel rayonnent des formes très nombreuses soit géantes, soit de petite taille ou même naines par insularité. Une tentative diprotodonte a abouti à une autre lignée, affectée, elle aussi, de nanisme, avec *Prœchorepsis* et *Chœropsis* : formes naines continentales qui ont pu ainsi coexister avec les vrais Hippopotames.

Le petit Hippopotame de Teruel, malgré ses caractères primitifs, possède l'architecture dentaire des vrais Hippopotames; il ne nous renseigne pas plus que ceux qu'on connaissait déjà sur l'origine du groupe. Il apporte néanmoins quelques faibles indices en faveur d'une parenté possible avec les Anthrocothéridés. Nous croyons que les Hippopotames sont venus

occuper les niches écologiques laissées par les Anthracothéridés, animaux de type en partie amphibie, en partie terrestre, qui s'éteignent au début du Miocène. Il faudrait par suite admettre que le relais s'est fait, en Europe au moins, au cours du Vindobonien. C'est probablement à ce niveau qu'on verra apparaître, un jour, les premiers types hippopotames, qui nous conduiront au point de départ des phylums évoqués. Il est déjà intéressant de constater que les derniers Anthracothéridés ont tendance à présenter des traits hippopotamoïdes, avec des genres tels que *Parabrachyodus* et *Merychopotamus*, le premier avec des « trèfles » le second avec une morphologie crânienne comparable à celle de l'Hippopotame. Les vues de Falconer et Cautley, de Lydekker, d'Andrews et de Colbert sembleraient ainsi se confirmer. Il est vrai que Viret (6) conteste la valeur de cette hypothèse et fait remarquer qu'on compare des fins de phylums dans lesquels on peut aisément trouver des parallélismes. Mais il ne faut pas oublier non plus qu'il ne s'agit pas de lignées contemporaines : au contraire, ces phylums se succèdent dans l'histoire paléontologique. Dans ce cas, des ressemblances peuvent avoir une signification phylétique.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) H. FALCONER et P. T. CAUTLEY, *Note on the fossil Hippopotamus of the Siwaliks Hills* (*Asiatic Research*, Calcutta, 19, 1836, p. 1-24).

(2) A. GAUDRY, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 4, 1876, p. 501-504.

(3) C. ARAMBOURG, *Mission scientifique de l'Omo*, Paris, I, fasc. 3, 1947, p. 1-562.

(4) J. ANTHONY, à la suite de l'étude du moulage endocrânien de *H. protamphibius*, aboutit à des conclusions différentes [*Étude de moulages endocrâniens d'Hippopotames disparus* (*Mém. Mus. Nat. Hist. Nat.*, nouv. série, 26, fasc. 2, 1948)].

(5) P. E. P. DERANIYALGA, *Spolia Zeylanica*, 27, 1955, p. 211-222.

(6) J. VIRET, *Artiodactyla* in *Traité de Paléontologie* publié sous la direction de Jean Piveteau, Masson et Cie, Paris, 1961, t. VI (premier volume), p. 887-1021.

GLACIOLOGIE. — *Nouveau calcul de la variation du point de fusion sous l'effet des contraintes et application au processus de fonte et regel sous-glaciaire.* Note (*) de M. **Louis Lliboutry**, transmise par M. Léon Moret.

L'auteur critique les formules avancées par divers auteurs pour la variation du point de fusion sous l'effet des contraintes et en propose une nouvelle.
Compte tenu également de l'eau liquide incluse dans la glace tempérée, il aboutit finalement à un glissement des glaciers sur leur lit par fonte et regel dix fois plus grand que ne l'a calculé Weertman. Cela explique l'importance du débitage sous-glaciaire et la structure feuilletée des moraines inférieures.

Que devient, lorsqu'un solide est soumis à une contrainte anisotrope, la classique formule de Clapeyron donnant la variation du point de fusion T sous l'effet d'une pression hydrostatique p ?

$$\Delta T = \frac{T}{JL}(u_l - u_s)p.$$

Goransson en 1930, Verhoogen en 1951 et Mac Donald en 1960 ont fait des théories qui, comme l'a montré Kamb ([1]), sont équivalentes. En 1958, Steinemann a appliqué la théorie de Verhoogen à la glace ([2]). En négligeant les termes dus au potentiel élastique et au fluage, cette théorie conduit à remplacer $W = (u_l - u_s)\, p$ par

$$W = u_l p - u_s \frac{\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z}{3}$$

$(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)/3$ (pression octaédrale) est un invariant; aussi à première vue, cette expression est indépendante de l'orientation de la face. Mais pour démontrer la formule il faut supposer une transformation réversible, et donc qu'il y a équilibre. Pour cela, sur les surfaces de la glace en contact avec le liquide, la contrainte doit être normale (et donc principale), et égale à la pression dans le liquide. Et pour que la contrainte soit anisotrope, cette valeur doit différer selon la face de la glace considérée. La théorie de Verhoogen est erronée, car cet auteur suppose *a priori* que la température de fusion d'un corps soumis à une contrainte anisotrope est la même sur toutes ses faces.

Yosida ([3]), lui, suppose un piston imaginaire capable d'exercer une compression σ_n sur une face, tout en laissant cette face au contact d'eau liquide à une pression différente p. Or ce n'est pas là un mécanisme qui puisse être considéré comme un cas limite d'un mécanisme réel.

Il résulte de cette analyse que, dans le cas d'une contrainte anisotrope, *la formule de Clapeyron est toujours valable, à condition de prendre pour p la pression normale s'exerçant sur la glace considérée.*

Envisageons par exemple un piston exerçant sur un cylindre de glace une compression uniaxiale σ. Lorsqu'il apparaît un film liquide entre glace et piston, l'abaissement de température est :

Selon Weertman :

$$\Delta T = \frac{T}{JL}(u_l - u_s)\frac{\sigma}{3};$$

Selon Steinemann :

$$\Delta T = \frac{T}{JL}\left(u_l\sigma - u_s\frac{\sigma}{3}\right);$$

Selon Yosida :

$$\Delta T = \frac{T}{JL}(-u_s)\sigma;$$

Selon nous :

$$\Delta T = \frac{T}{JL}(u_l - u_s)\sigma.$$

Le film d'eau liquide entre la glace et le piston, soumis à la pression hydrostatique σ, tend à s'écouler vers les côtés. Si aucun joint ne l'en empêche, cette eau s'échappera vers les faces latérales pour y regeler au fur et à mesure, la chaleur libérée émigrant vers les faces comprimées à travers la glace. Ces fonte et regel simultanés tendent à diminuer la compression qui leur a donné naissance, conformément à un principe général de la Physique.

Un mécanisme analogue se produit à la base des glaciers tempérés et permet à la glace de franchir les rugosités du lit, les protubérances du lit de taille suffisamment petite. Un premier calcul de ce glissement par fonte et regel a été fait par Weertman ([4]). On vient de voir que l'abaissement théorique de température au contact de l'obstacle doit être triplé. De plus la glace tempérée renferme toujours de l'eau liquide en son sein. A celle emmagasinée dès sa formation et mesurée par Joubert ([5]) s'ajoute celle consécutive à la déformation de la glace, déformation qui produit de la chaleur et est intense dans la couche basale. L'eau liquide présente peut geler sans que la température s'abaisse, et cela produit une réserve de calories supplémentaire.

Compte tenu de ces deux effets, nous avons trouvé comme valeur approximative du glissement par fonte et regel contre des protubérances parallélépipédiques de hauteur a, largeur b, longueur l, distantes entre elles de λ :

$$v = \frac{KT\,|u_l - u_s|}{JL^2\rho}\,\frac{f\lambda^2}{ab}\left[\frac{1}{l} + \sqrt{\frac{2\pi}{ab}}\right]$$

(K, conductibilité thermique commune au rocher et à la glace; f, frottement de glissement par unité d'aire; ρ densité de la glace).

Dans le cas, étudié par Weertman, d'une protubérance cubique ($a = b = l = 1$), nous trouvons donc $3\left(1 + \sqrt{2\pi}\right) = 10{,}5$ fois plus que

cet auteur. Ce résultat est conforme à des expériences de Kamb et La Chapelle [6].

La théorie de Weertman ainsi modifiée ne conduit encore qu'à des glissements de quelques centimètres par jour. Or des glissements de 26 cm/jour ont été mesurés par Glen à l'Austerdalbre, 30 cm/jour par Carol au glacier de Grindelwald [7], etc. Pour les expliquer il faut faire appel à un décollement de la glace à l'aval des protubérances, ce que nous appellerons une *cavitation sous-glaciaire*. En 1958 nous avons montré [8] : 1° que cette cavitation était possible même sous les plus profonds glaciers, car les cavités ainsi formées sont pleines d'eau sous pression; 2° que cette cavitation diminuait le frottement, le glacier ne reposant finalement plus que sur les parties supérieures des plus hautes protubérances.

Le regel sous-glaciaire (qui se produit même s'il y a cavitation) n'en joue pas moins un rôle important. Il fracture par gélivation l'aval des protubérances [9]. Il recouvre les protubérances d'une couche de glace qui grossit, en repoussant la cavité aval, jusqu'à ce que celle-ci se détache et que le processus recommence. On peut donc rendre compte à la fois du *débitage sous-glaciaire* et de la *texture feuilletée des moraines inférieures*.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) W. B. Kamb, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 259-272.
(2) S. Steinemann, *A. I. H. S.* (Chamonix), 47, 1958, p. 254-265.
(3) Z. Yosida, *Low Temperature Sc.*, 20, 1962, p. 1-27.
(4) J. Weertman, *J. Glac.*, 3, 1957, p. 33-58.
(5) J.-L. Joubert, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3638.
(6) W. B. Kamb et E. R. La Chapelle, *A. I. H. S.* (Berkeley), 61, 1963, p. 224-225.
(7) H. Carol, *J. Glac.*, 1, 1947, p. 57-63.
(8) L. Lliboutry, *Ann. Géophys.*, 15, 1959, p. 250-266.
(9) W. Salomon, *Neues Jahrb. Miner. Geol. Palaeont.*, 2, 1900, p. 117.

(*Laboratoire de Géophysique et Glaciologie de la Faculté des Sciences, 2, rue Très-Cloîtres, Grenoble.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *La direction de l'aimantation de formations volcaniques du Kaiserstuhl et l'évolution du champ magnétique terrestre au Miocène.* Note (*) de MM. **Alexandre Roche** et **Jean-Paul Lauer**, présentée par M. Charles Maurain.

Les formations étudiées ont une aimantation dont le sens est opposé à celui du champ terrestre actuel, et dont l'inclinaison est notablement plus faible que celle de ce champ.

Ces observations mettent en évidence l'existence, au Burdigalien, d'une période où le champ magnétique terrestre était inversé. Rapprochées de résultats antérieurs, elles montrent que la direction du champ terrestre au Miocène semble avoir été différente de la direction actuelle.

Cent quarante échantillons orientés appartenant à diverses formations volcaniques ont été récoltés par nous dans le massif du Kaiserstuhl (Bade).

Une mesure de l'aimantation rémanente naturelle a été exécutée pour tous les échantillons. Elle a été suivie d'un examen de la stabilité magnétique par la méthode de retournement dans le champ terrestre d'E. Thellier. Pour un certain nombre d'échantillons on a opéré ensuite une désaimantation progressive en champ magnétique alternatif [1].

Les résultats sont les suivants :

Les phonolites prélevées dans les carrières de Niederrotweil et d'Oberschaffhausen ont une aimantation très faible dont la direction n'a pu être précisée avec l'appareil utilisé.

Toutes les autres roches, qui appartiennent aux familles des téphrites et limburgites, présentent une aimantation dont le sens est opposé à celui du champ magnétique terrestre actuel.

En ce qui concerne la direction de l'aimantation, ces roches peuvent être réparties en trois catégories :

1. Les brèches de la carrière 1 du Limberg et les brèches ou tufs interstratifiés avec les trois coulées du Büchsenberg présentent une aimantation stable et cohérente caractérisée par une inclinaison magnétique très faible qui est peut-être due à une action secondaire de recristallisation.

Formation.	Inclinaison.	Déclinaison.
Limberg, carrière 1	— 8°	185°E
Büchsenberg	—13	226

Ces formations seront l'objet de recherches ultérieures.

2. Les brèches ou tufs des collines d'Alt-Breisach, de Burg Sponeck, de Sponeck Humberg et de Steingrubenberg sont magnétiquement instables. Seul le caractère inversé de l'aimantation a été mis en évidence.

3. Les autres formations, qui correspondent à des coulées, ont fourni des échantillons instables et des échantillons stables. Ces derniers présentent des directions d'aimantation cohérentes.

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

Formation.	Inclinaison.	Déclinaison.
Limberg, carrière 1, λ_1	—44°	144°E
» » 7, λ_2	—59	205
Büchsenberg, coulée supérieure	—38	196
» » moyenne	—35	202
» » inférieure	—45	195
Achkarren, Schlossberg	—50	168
» carrière Est	—72	180
Ihringen, falaise	—45	190

La mise en place des formations du Limberg a été fixée au Miocène inférieur (Burdigalien supérieur) par examen de la faune fossile [(2), (3)]. H. J. Lippolt, utilisant la méthode de datation à l'argon-potassium, a trouvé un âge de $16,2.10^6$ ans pour le tuf t_3 qui, au Limberg (carrière 7), est au sommet de la série stratigraphique, au-dessus de λ_2.

Le dépôt des autres formations serait un peu antérieur [(3), (4)]. Leur mise en place a pu s'effectuer dès la fin de l'Oligocène supérieur (5).

Les formations de la carrière 1 du Limberg n'ont pas subi de déplacement depuis leur mise en place.

Un basculement de 8° vers le Nord-Est paraît probable pour la formation λ_2 de la carrière 7, ce qui ramènerait à — 51° l'inclinaison magnétique initiale de cette formation.

Pour les autres coulées, des basculements d'amplitude limitée ne sont pas exclus, mais aucun n'est prouvé. Les directions trouvées pour l'aimantation de ces diverses coulées doivent correspondre très sensiblement aux directions du champ magnétique terrestre existant lors de la mise en place des laves.

Nos observations nous conduisent aux conclusions suivantes :

a. Une période durant laquelle le champ magnétique terrestre avait un sens opposé à son sens actuel a existé durant une partie au moins du Burdigalien. Peut-être se relie-t-elle directement à la période de magnétisme inversé, déjà signalée par l'un de nous (6) au Stampien supérieur et à l'Aquitanien, et que nous retrouvons au Kaiserstuhl.

b. Compte tenu des faibles inclinaisons observées antérieurement en Auvergne pour le Pontien (7), de la corrélation établie avec les résultats relatifs à des formations japonaises du Miocène inférieur et du Miocène supérieur (8), et avec les réserves qu'impose une information encore fragmentaire, nous pensons pouvoir énoncer le fait suivant :

La direction du champ magnétique terrestre, rapportée au continent eurasiatique, semble avoir été à l'Oligocène supérieur et au Miocène différente de la direction actuelle.

En Europe occidentale cette différence se traduit pour l'inclinaison par une valeur moyenne plus faible que celle actuellement observée.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) E. THELLIER et F. RIMBERT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1399.

(2) E. JORG, *Neues Jahrbuch, Geol. und Paläont.*, Stuttgart, 1951, p. 289-304.

(3) W. WIMMENAUER, *Erläuterungen zur Geolog. Exkursionkarte des Kaiserstuhls*, Landesamt in Baden-Württemberg, 1959.

(4) M. PFANNENSTIEL, Communication personnelle.

(5) J. P. ROTHÉ, *Thèse*, Paris, 1937, p. 53-54.

(6) A. ROCHE, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1603.

(7) A. ROCHE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 377.

(8) T. NAGATA, S. AKIMOTO, K. KOBAYASHI et Y. SHIMIZU, *Proc. Japan Acad.*, 35, n° 7, 1959, p. 378-383.

(*Institut de Physique du Globe de Strasbourg.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *La durée des variations-K varie-t-elle en fonction du niveau d'agitation magnétique* ? Note (*) de M. **Pierre-Noël Mayaud**, présentée par M. Jean Coulomb.

A partir d'indices K mesurés sur différents intervalles de temps, on montre que la durée moyenne des variations-K est pratiquement indépendante du niveau d'agitation.

L'indice K, selon sa définition ([1]), veut être une mesure de l'agitation (ou du bruit) magnétique. Pour bien remplir cette mission, l'intervalle de temps Δt à l'intérieur duquel on mesure l'amplitude totale des variations K doit être légèrement supérieur à la durée moyenne des variations mesurées, et le spectre des durées de variation ne doit pas changer avec le niveau d'agitation. Nous examinons ici le second point.

Trois échantillons d'enregistrements de Chambon-la-Forêt, comprenant chacun quatre séries de 10 jours *consécutifs* d'équinoxe, ont été choisis pour représenter trois niveaux d'agitation nettement différents. Ces séries de 10 jours appartiennent à des années diverses : celles du niveau calme (q) à des années de minimum d'activité solaire; deux séries du niveau moyen (m) ou du niveau très perturbé (d) à des années de début de maximum, les deux autres à des années de fin de maximum (la rapidité de l'agitation peut être plus grande en effet lors de la croissance du cycle solaire que lors de sa décroissance). Le tableau I donne les valeurs de l'indice A_p moyen pour chacun de ces échantillons.

TABLEAU I.

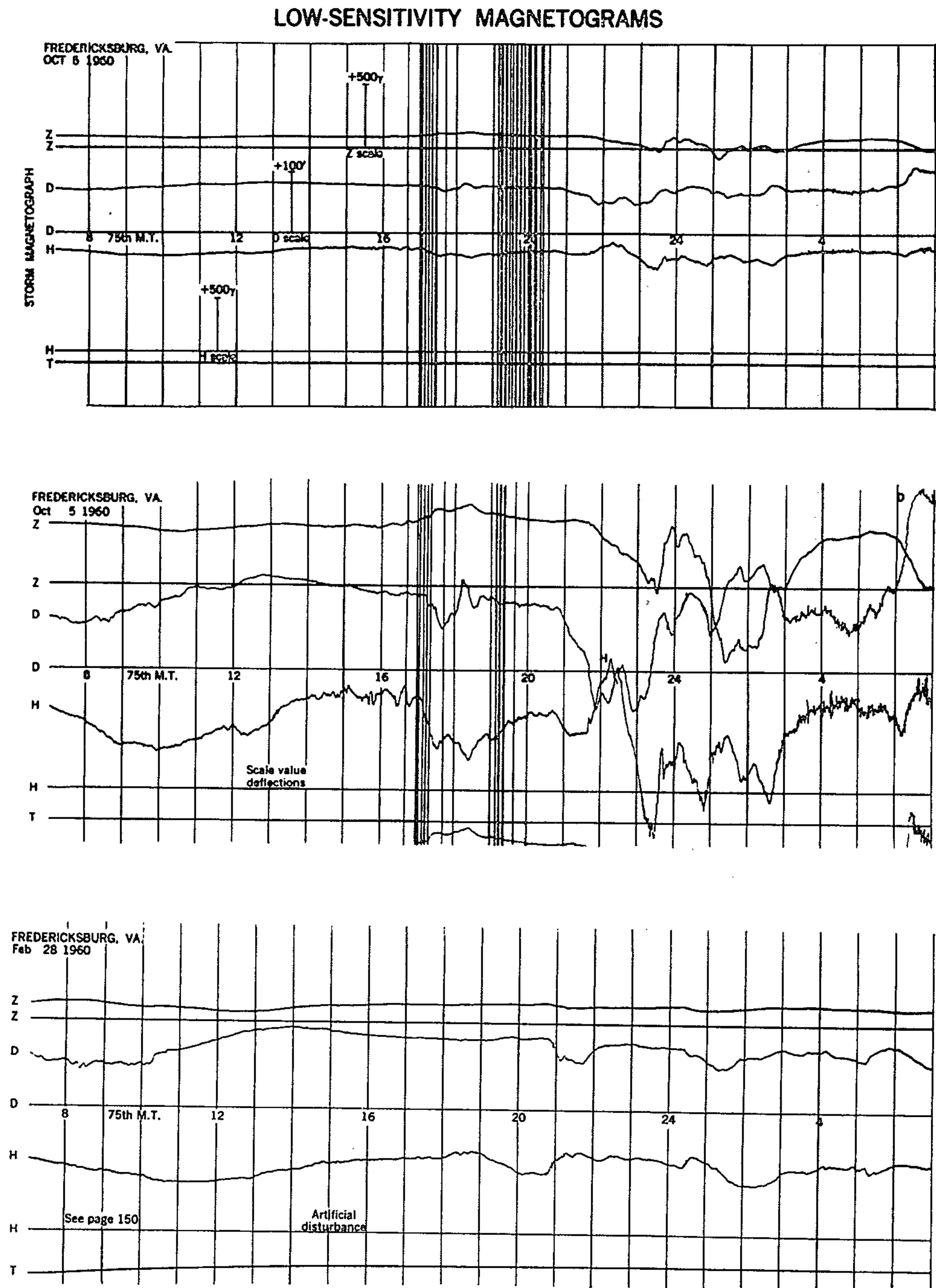
q.	*m*.	*d*.
5,5 ± 2,0	18,0 ± 6,9	64,6 ± 36,0

Des mesures d'indices, analogues à celle de l'indice K trihoraire, ont été effectuées sur ces échantillons pour des intervalles Δt de 1, 2, 3, 6, 12 et 24 h, sur la seule composante D. Celle-ci a été choisie parce que l'élimination de la variation journalière, due aux radiations électromagnétiques du Soleil, y est particulièrement aisée et sûre à la latitude de Chambon. Les différents indices K_1, K_2, K_3, ... ainsi obtenus ont été transformés en amplitudes A_1, A_2, ... selon les poids appropriés. Les rapports A_i/A_1 donnés dans le tableau II sont représentatifs de la variation de la réponse de l'indice K lorsqu'on passe de l'intervalle Δt_1 à un intervalle Δt_i.

TABLEAU II.

	$\frac{A_2}{A_1}$.	$\frac{A_3}{A_1}$.	$\frac{A_6}{A_1}$.	$\frac{A_{12}}{A_1}$.	$\frac{A_{24}}{A^1}$.
q..........	1.41	1.82	2.54	3.59	5.32
m..........	1.49	1.96	2.71	3.86	5.12
d..........	1.51	1.94	2.84	4.00	5.67

La comparaison des lignes q, m et d du tableau II montre qu'il n'y a pratiquement aucune variation de la réponse des différents indices K_t en fonction du niveau d'agitation, ceci malgré le rapport supérieur à 10 entre les A_p des échantillons d et q. On peut donc en conclure que le spectre des durées de variations-K *ne varie pas* avec le niveau d'agitation.



La figure illustre ce fait à partir d'enregistrements de Fredericksburg ([2]). Les deux premiers sont relatifs au même jour (5 octobre 1960); l'un est celui du magnétographe d'orage, l'autre celui du magnétographe standard, de sensibilité 5 à 7 fois plus grande selon les composantes. Le troisième représente l'enregistrement du 28 février 1960 pour le magnétographe standard. Son aspect morphologique est proche de celui du 5 octobre 1960 pour le magnétographe d'orage; or les valeurs de A_p pour chacun des 2 jours reproduits sont respectivement égales à 100 et à 11. Des enregistrements dont la sensibilité varierait comme l'inverse du niveau d'agitation montreraient donc une invariabilité du spectre des durées de variations-K.

Ces résultats encore fragmentaires ne sont évidemment valables que pour le domaine de fréquences sur lequel sont déterminés les indices K; outre leur intérêt éventuel d'un point de vue théorique, ils montrent la validité de la définition de l'indice K quant à la seconde des conditions énoncées ci-dessus.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) J. Bartels, *Ann. I. G. Y.*, vol. IV, London, 1957, p. 215-227.

([2]) U. S. Department of Commerce, *Coast and geodesic Survey, Magnetograms and Hourly Values*, Fredericksburg, Virginia, 1960.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Anomalies des variations du champ magnétique terrestre en Corse.* Note (*) de MM. **Maxime Fontaine, Eugène Le Borgne, Jean Le Mouël** et **Claude Plessard**, présentée par M. Jean Coulomb.

On compare les variations de la force totale, F, enregistrées dans quatre stations de la Corse aux variations observées simultanément à Chambon-la-Forêt et à l'Aquila; on en déduit que les variations magnétiques sont anormales dans les stations de la Corse.

A l'occasion de la dernière série de mesures relatives au réseau magnétique français de répétition, nous avons procédé, en Corse, à l'enregistrement continu des variations du champ total, F, dans quatre stations. Nous avons utilisé pour cela un magnétomètre à polarisation dynamique, construit par la Société Sud-Aviation, équipé d'un enregistreur dont la vitesse de déroulement était de 60 mm/h et la sensibilité, de 1 mm/γ ($1\ \gamma = 10^{-5}$ Oe).

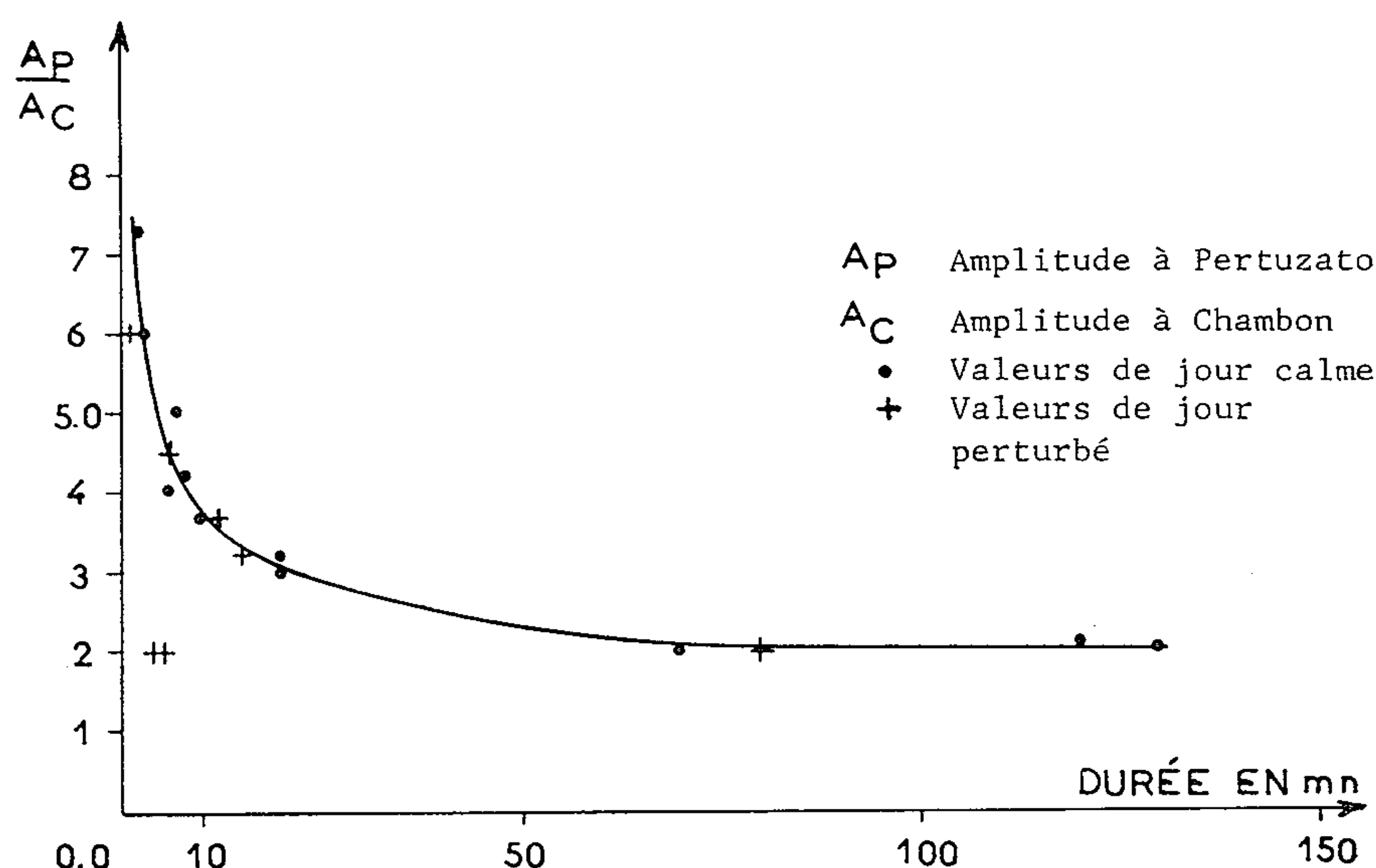
Le tableau I indique la position des stations visitées, la nature du sous-sol d'après la carte géologique, les jours d'enregistrement et la situation magnétique correspondante d'après les magnétogrammes de l'Observatoire de Chambon-la-Forêt.

TABLEAU I.

Stations.	Situation géologique.	Jours.	Situation magnétique.
Pertuzato : 9°10'8E, 41°22'2N.	Calcaires miocènes	20 sept. 1963	Peu agitée
		21 » »	Perturbée
		22 » »	»
Quinzena : 9°19'9E, 41°56'2N.	Schistes lustrés	25 sept. 1963	Très agitée
		26 » »	Agitée
		27 » »	»
		28 » »	Très agitée
		29 » »	Agitée
		30 » »	Peu agitée
Biguglia : 9°25'4E, 42°37'1N.	Schistes et serpentines	4 oct. 1963	Presque calme
		5 » »	Peu agitée
Calenzana : 8°52'2E, 42°30'8N.	Granite	8 oct. 1963	Peu agitée
		9 » »	»
		10 » »	»

Nous avons relevé dans chaque station, en plus de la variation diurne, les variations d'agitation assez bien caractérisées pour se prêter à une évaluation de la durée et de l'amplitude du phénomène, celle-ci étant déterminée selon la méthode utilisée pour le calcul des indices K. Nous avons comparé ensuite les enregistrements obtenus dans les stations de Corse avec les enregistrements fournis par un appareillage analogue, en fonctionnement continu à Chambon-la-Forêt.

Pour les journées magnétiquement peu agitées, la variation diurne de F est plus grande à Chambon qu'à Calenzana et à Biguglia, plus petite à Chambon qu'à Pertuzato et à Quinzena. En ce qui concerne les variations d'agitation, on constate qu'elles se produisent simultanément à Chambon et en Corse, mais avec des amplitudes différentes et, pour deux des quatre stations de Corse, avec des signes opposés. Quand on reporte sur un graphique le rapport des amplitudes, amplitude station/amplitude Chambon, en fonction de la durée du phénomène, durée variant de quelques minutes à 2 h, on constate que les points se disposent suivant une courbe régulière avec une dispersion relativement faible, comme l'indique le graphique ci-joint, sauf à Quinzena où les variations dont la durée est comprise entre 10 et 30 mn ne présentent qu'une amplitude très faible.



Comparaison des variations d'agitation de F à Pertuzato et à Chambon-la-Forêt du 20 au 22 septembre 1963.

Pour les journées magnétiquement très agitées, il n'est plus possible d'évaluer correctement l'amplitude de la variation diurne; nous avons tenu compte, dans la mesure du possible, des variations d'agitation, survenues au cours de ces journées, suffisamment individualisées pour permettre une comparaison. A durée égale, ces phénomènes des jours perturbés se comportent d'ailleurs, en première approximation, comme ceux des jours calmes.

Les rapports des amplitudes, amplitude station/amplitude Chambon, classés en fonction de la durée des variations, sont reportés dans le tableau ci-dessous (tableau II), pour les différentes stations (le signe + indique que les variations sont de même signe, le signe —, que les variations sont de signes contraires).

TABLEAU II.

	5 mn.	20 mn.	1 h.	Variation diurne.
Pertuzato	+4	+3	+2	+1,3
Quinzena	+0,5	+0,1	+0,6	+1,3
Biguglia	−0,5	−0,8	−0,9	+0,6
Calenzana	−1,5	−1,2	−0,8	+0,75

La comparaison des magnétogrammes La Cour normaux de Chambon-la-Forêt et de l'Aquila (13°19'E, 42°23'N) ne révèle aucune différence notable entre ces deux Observatoires, du point de vue de l'agitation magnétique, pendant la période comprise entre le 20 septembre et le 10 octobre 1963. Si le rapport des amplitudes, amplitude Aquila/amplitude Chambon, est voisin de 0,8 pour la variation diurne de F pendant la période considérée, les variations d'agitation de F, qui sont essentiellement liées, à l'Aquila comme à Chambon, à des variations de la composante horizontale, ont sensiblement la même amplitude dans les deux observatoires : les variations de F observées en Corse sont donc anormales.

De telles anomalies des variations magnétiques ont déjà été signalées en différents points du Globe et, en particulier, en Europe occidentale [(1), (2), (3)]. Sur le continent, elles sont attribuées à des courants induits circulant dans le sous-sol suivant des directions privilégiées à conductibilité élevée, offrant ainsi une possibilité d'étude pour les recherches sur la structure des couches profondes.

Dans le cas de la Corse, des effets dus à des courants induits dans la mer pourraient se superposer aux effets provoqués par les courants induits dans le sous-sol, du moins dans une station très voisine de la côte comme Pertuzato; il est vraisemblable cependant que l'influence de la mer reste faible compte tenu de la durée des variations envisagées ici.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) U. SCHMUCKER, *Erdmagnetische Tiefensondierung in Norddeutschland* 1957 *bis* 1959; *Abhandl. d. Akad. d. Wiss.* in *Göttingen, math.-phys. Kl.*, Beiträge zum I. G. J., Heft 5, Göttingen, 1959.

(2) G. SIMEON et A. SPOSITO, *Rapporto preliminare su alcune particolarita nella variazione del c. m. t.*, Associazione Geofisica Italiana, Atti X Conv. annua 1960 (18-19 nov. 1960).

(3) H. WIESE, *Geomagnetische Tiefentellurik*, Teil II, *Geofisica pura e applicata*, Bd 52, 1962.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Variations des paramètres caractéristiques de la mésosphère au-dessus d'Hammaguir.* Note (*) de M. **Guy Israël**, présentée par M. Henri Moureu.

Par la méthode des jauges de pression, appliquée à trois fusées *Véronique*, on a pu montrer que les températures de la mésosphère au-dessus d'Hammaguir sont en avril-mai plus élevées que les valeurs de l'atmosphère standard. D'après les densités calculées il semble qu'à cette époque de l'année l'effet de latitude soit très faible.

La méthode des jauges de pression, déjà utilisée en février 1961 avec une fusée *Véronique*, a été reprise à Hammaguir en avril-mai 1963 afin de déterminer les paramètres caractéristiques de l'atmosphère entre 30 et 90 km d'altitude ([1]). En faisant la différence entre les valeurs de pression obtenues dans la partie ascendante de la fusée V 49 et celles obtenues à la descente, on a pu déterminer quantitativement les pressions de dégazage. Ceci a sensiblement amélioré la précision des mesures entre 70 et 90 km.

Afin d'interpréter les résultats il est commode de traduire les variations de pression en variations de température et de densité en utilisant l'équation de l'hydrostatique et l'équation des gaz parfaits ([2]).

La figure 1 montre les trois courbes de température ainsi obtenues grâce aux fusées V 35, V 49 et V 45 tirées à Hammaguir. On a également

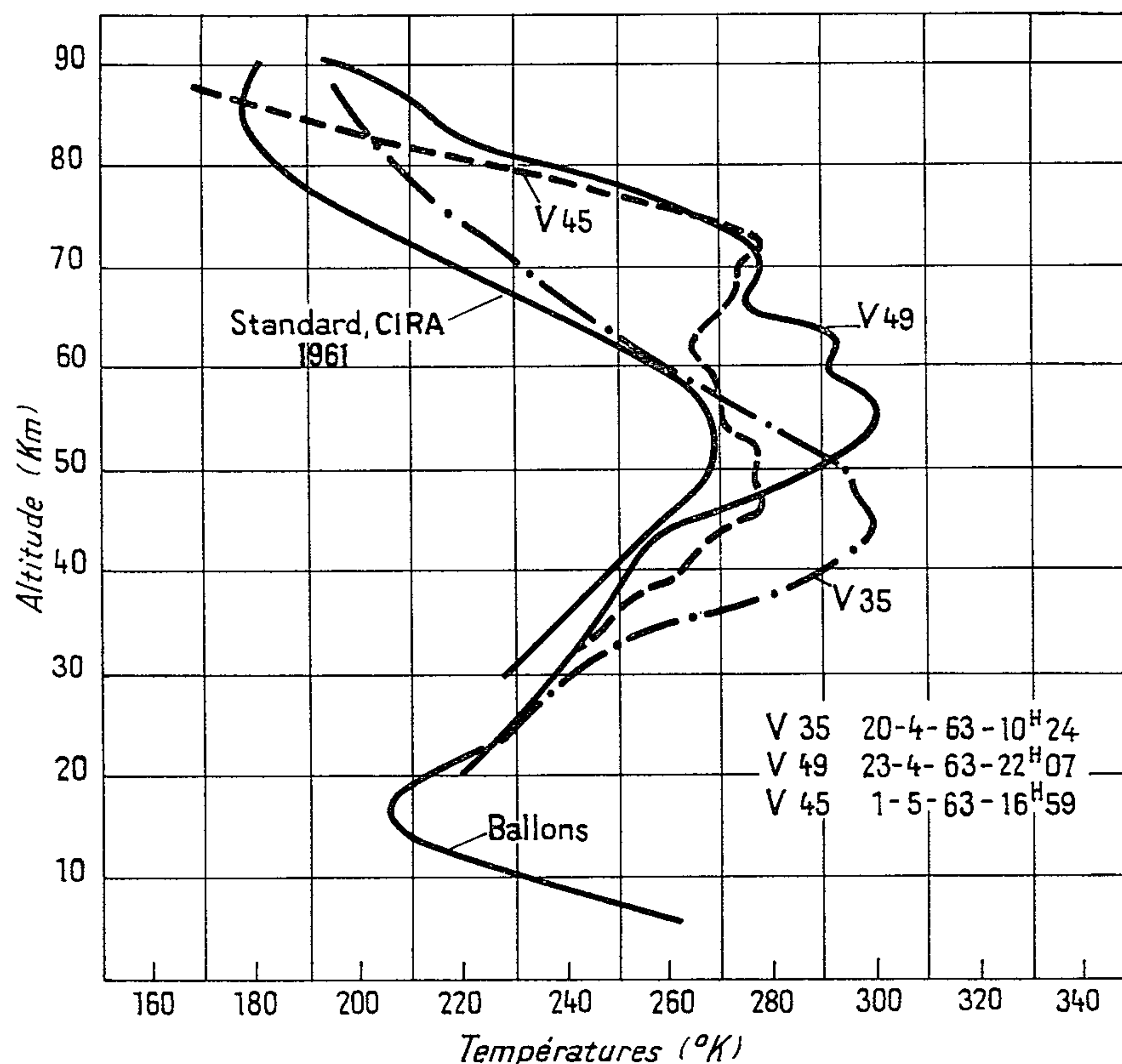


Fig. 1.

tracé le profil standard « CIRA », 1961. On voit que le profil du 20 avril à 10 h 24 m est tout à fait caractéristique d'un profil lissé de jour, avec cependant un maximum de température assez élevé (300°K) dans la mésosphère vers 45 km. Pour le tir de nuit de V 49 du 23 avril, les résultats indiquent encore un maximum important, mais cette fois vers 55 km. En même temps le profil est moins lisse et les températures au-dessus de 60 km sont beaucoup plus fortes que les valeurs standard. Pour V 45, tirée le 1er mai 1963, le profil semble assez différent de ceux habituellement proposés pour les basses latitudes. On trouve même un deuxième maximum vers 75 km.

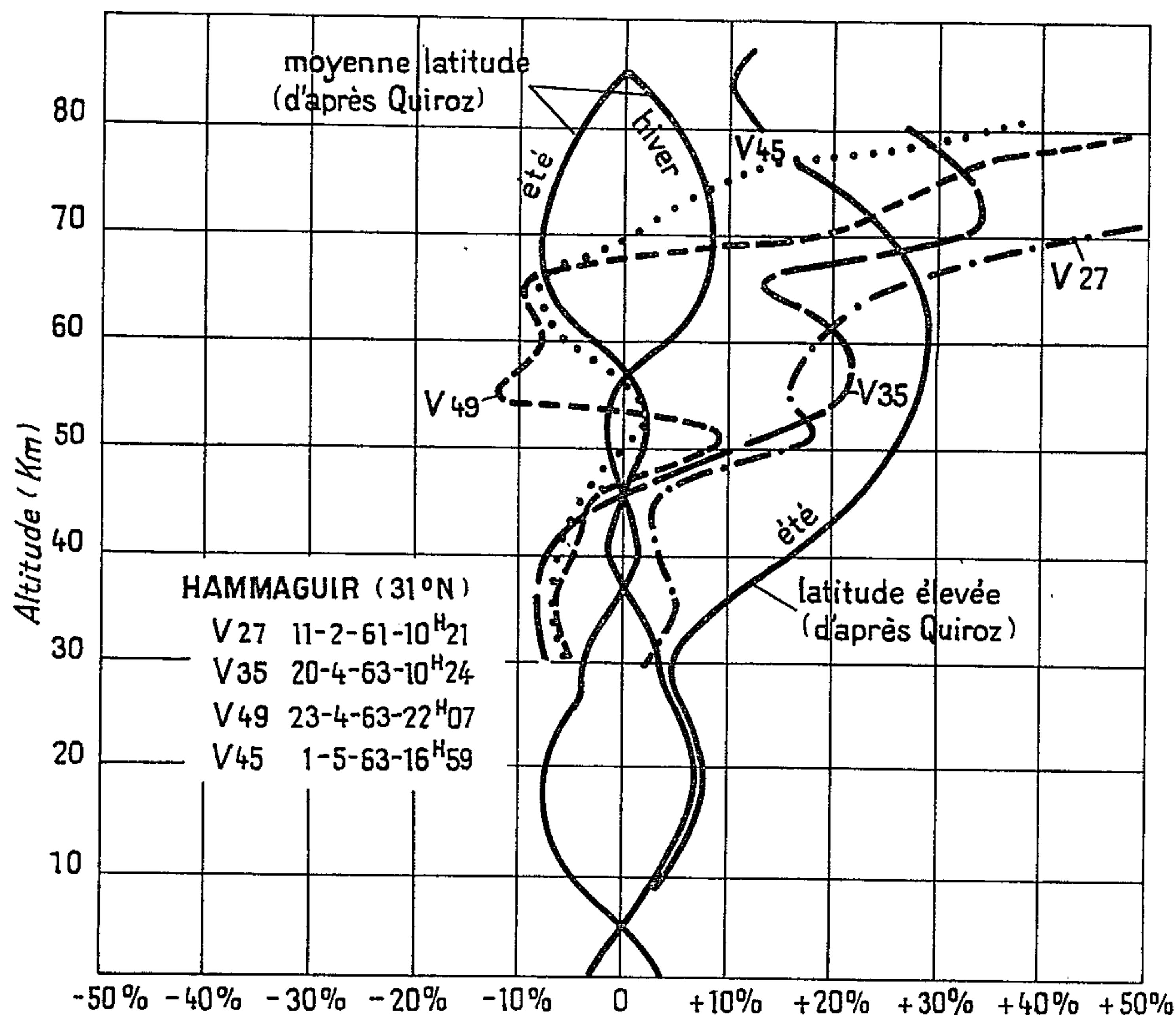


Fig. 2. — Variations par rapport à la moyenne annuelle (écarts en %) de la densité.

Ainsi les forts maximums de températures que nous avions trouvés en février 1961, et que W. Nordberg (3) avait lui aussi relevés à Wallops Island également en février 1961, semblent encore exister, quoique légèrement plus faibles, en avril-mai 1963. Ces résultats laisseraient croire, comme l'a souligné W. Nordberg, que des températures élevées entre 40 et 60 km ne caractérisent pas uniquement les régions de latitudes élevées (Fort Churchill, 61°N). Enfin, les très fortes températures trouvées entre 70 et 90 km sont à rapprocher des résultats de A. Kochanski (4) qui, à ces altitudes, propose d'admettre pour les équinoxes, des températures encore plus élevées que celles d'hiver.

Les densités ont été également calculées à partir des pressions et des températures. On les a comparées aux modèles donnés par R. S. Quiroz ([5]) qui présente les variations saisonnières et latitudinales sous la forme d'écarts à une valeur annuelle (*fig.* 2).

Jusqu'à 50 km, les écarts que nous avons observés sont faibles et correspondent aux courbes tracées par R. S. Quiroz pour les latitudes moyennes. Entre 50 et 65 km, il existe une nette divergence entre les tirs de jour (V 27 et V 35) et ceux du soir (V 49 et V 45) qui peut être attribuée à un effet diurne. Dans l'ensemble, comme pour les températures, la distinction entre les profils aux latitudes élevées et ceux aux latitudes moyennes ne paraît pas être aussi nette que cela a été supposé.

La représentation adoptée par N. W. Spencer ([6]) pour ses résultats de densité à Fort Churchill possède, par rapport à celle de R. S. Quiroz, l'avantage de tenir compte des valeurs aux équinoxes. Tous les 10 km, il trace les variations de densité en fonction des mois de l'année et trouve un maximum en été, très marqué entre 50 et 90 km. Si l'on essaye de tracer une représentation équivalente pour les basses latitudes on doit s'attendre à une configuration analogue mais d'amplitude moins grande, avec un minimum en été; les valeurs en avril-mai et septembre-octobre ne changeant pas. Or nos résultats d'avril-mai 1963 à Hammaguir (31°N) sont très proches de ceux de N. W. Spencer pour 60°N; par contre les densités obtenues en février 1961 à Hammaguir sont supérieures à celles de N. W. Spencer pour la même période. Il semble que nous ayons ici une confirmation du rôle particulier qu'il faut attribuer aux équinoxes dans les modèles de variation saisonnière.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) G. Israël, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3197.

([2]) G. Israël, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2044.

([3]) W. Nordberg et W. Smith, *Rock and Sat. Meteorol.*, Washington, 1962, p. 119.

([4]) A. Kochansky, *J. Geophys. Res.*, 68, n° 1, janvier 1963, p. 213.

([5]) R. S. Quiroz, *J. Geophys. Res.*, 66, n° 7, juillet 1961, p. 2129.

([6]) N. W. Spencer, à paraître au *Jour. of Geophys. Res.*

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère de la Faculté des Sciences de Paris.*)

ETHNOBOTANIQUE. — *Note préliminaire sur la folie fongique des Kuma.* Note (*) de MM. **Roger Heim**, Membre de l'Académie, et **Robert Gordon Wasson**.

C'est en 1936 que pour la première fois on trouve mention, selon le R. P. William A. Ross, d'une folie provoquée dans la région du mont Hagen, en Nouvelle-Guinée australienne, par « un Champignon sauvage appelé *nonda* qui rend temporairement fou, l'usager étant atteint d'une crise de fureur, la mort même en constituant quelquefois la conséquence; on l'utilise en vue d'expéditions meurtrières ou pour produire de grandes excitations, colère ou tristesse » ([1]).

Après un séjour de 15 mois (1953-1955) dans un village Kuma de la région de Minj, l'ethnologue Marie Reay, de Canberra, publia un Ouvrage sur l'organisation sociale de cette petite agglomération ([2]), puis, en 1960 ([3]) un article sur la folie provoquée par les Champignons. Ces relations nous ont apporté quelques premières précisions : ces *nonda* exerceraient une action sur les hommes, devenus frissonnants et excités, qui se décorent d'une façon extravagante, prennent les armes à la main, partent terroriser parmi les hommes de leur clan ceux qui n'étaient pas dans le même état qu'eux-mêmes et apeurer vers les villages voisins leurs parents; parfois, ils tentent d'incendier des cases; on dit qu'ils deviennent *komugl taï.* Les femmes et adolescents sous le même pouvoir les encouragent dans leur agressivité; les premières exigent de leurs époux d'être vêtues des plus belles parures de plumes — d'ordinaire réservées aux hommes —, dansent en formations correspondant aux sous-clans, puis se reposent dans leurs cases, riant, flirtant, se vantant d'aventures sexuelles plus ou moins exactes; elles sont devenues *ndaadl.* Cette double action attribuée aux Champignons n'affecterait qu'une partie des habitants du village, le dixième environ, et la transmission de ce pouvoir paraît héréditaire, un seul des frères ou sœurs s'y montrant sensible. Les effets somatiques, d'après Miss Marie Reay, s'appliquent à une vue trouble, des tremblements allant jusqu'à la catalepsie, des perturbations dans la parole. Les personnes atteintes du *komugl taï* sont considérées comme irresponsables. Les enfants, même ayant consommé des Champignons prétendus coupables, ne sont sujets ni au *komugl taï* ni au *ndaadl.* Cette folie apparaît ainsi à des intervalles réguliers, imprévisibles, une ou deux fois par an, et sans être accompagnée de préparations rituelles ou particulières. Cependant, elle se propage le long de la vallée, de village en village, de deux jours en deux jours environ. Les Champignons ne sont jamais consommés crus, ni secs, mais frais et rôtis sur la cendre, ou cuits avec des légumes, ou mangés seuls, et s'ajoutent fréquemment au plat principal.

Miss Reay dans sa Note de 1960 retient quatre noms vernaculaires de Champignons auxquels le pouvoir est attribué, mais sans y joindre d'indications descriptives utilisables. Entre temps, quelques récoltes provenant de cette région avaient été transmises au Botanical Garden de Kew, qui adressa à son tour une Russule à R. Singer. Celui-ci lui attribua (1958), sous le nom de *Russula nondorbingi* (*sic*), la propriété de causer la « folie hystérique ». C'est la seule publication qui se réfère à une prétendue identité de l'un des Champignons en cause, cette dernière se révélant aujourd'hui inexacte, le terme vernaculaire *nonda bingi* étant appliqué par les Kuma à une tout autre Russule responsable de la folie ([4]).

L'un de nous (R. H.) publia récemment (1963) ([5]) une première mise au point bibliographique sur cette folie d'origine fongique, et émit quelque doute sur l'action réelle de ces cryptogames, suggérant qu'un facteur psychique ou volontaire — peut-être dans le but de présenter une sorte d'excuse au déclenchement d'un tel état — pouvait jouer un rôle essentiel dans une affection qui n'eût procédé alors que d'une mise en scène.

L'intérêt du problème soulevé par ces quelques indications préliminaires nous incitèrent à nous rendre en août-septembre 1963 dans la région de la moyenne Wahgi, aux environs de Minj et Mont Hagen, d'où nous pûmes séjourner deux semaines dans le petit village kuma de Kondambi. Marie Reay s'installa à la fin de notre séjour dans ce même lieu, où elle s'était rendue huit ans plus tôt, et elle y resta après nous durant trois mois, réunissant de nouvelles et précieuses informations sur le *komugl taï*, dont il sera fait mention ailleurs.

Au cours de notre présence en moyenne Wahgi nous pûmes obtenir de notre côté plusieurs relations de scènes d'agressivité dont des Australiens et des missionnaires furent les témoins, recueillir à la faveur d'une saison particulièrement favorable de nombreux Champignons que l'un de nous (R. H.) examina, décrivit, dessina, identifia. Les Kuma du village de Kondambi, fort accueillants, quoique à peu près restés dans l'état où ils étaient lors de la venue du premier homme blanc — il y a une trentaine d'années —, c'est-à-dire approximativement à l'âge de la pierre, gais, intelligents, sensibles, remarquables observateurs de la nature, nous furent d'un secours fort utile et nous pûmes cataloguer plus d'une centaine de désignations vernaculaires sur les espèces fongiques récoltées. Il subsista certaines incertitudes, et, dans les propos des indigènes de la région, quelques contradictions sur les vertus qu'ils concèdent soit aux espèces initiatrices du *komugl taï*, soit prétendues vénéneuses, mais les recoupements auxquels nos enquêtes ont conduit permettent de livrer déjà quelques conclusions dont certaines probablement définitives. D'autre part, l'explication donnée au mécanisme déterminant ou catalyseur de la folie trouve de nouvelles vraisemblances dans les informations recueillies et comparées sur place.

En ce qui concerne les termes spécifiques vernaculaires, voici les deux listes proposées respectivement par Marie Reay (*loc. cit.*, 1960) et par Danga Goï (lettre du Docteur Stanley Christian au Docteur Dorothy Shaw, 14 février 1960, transmise par cette dernière à R. H. dans une lettre du 20 août 1963) (les indications descriptives accompagnant ces termes étaient inutilisables au point de vue mycologique) :

Noms proposés par	
Marie Reay.	Danga Goï.
1. ngam ngam	1. nondo ngamngam
2. ngamp-kindjkants	2. nondo napkins gant
3. kermai kip	3. (5), nondo bolbe
4. twadwa	4. (6), nondo galwans

Le total des espèces actives se révèle, selon l'ensemble de ces deux listes, de 6.

A la suite de nos propres investigations, nous pouvons transcrire ici une liste de sept espèces prétendues responsables par l'unanimité ou la grande majorité des indigènes, et que nous avons récoltées et décrites ([6]) et six autres, sur lesquelles les opinions diffèrent (*voir* listes).

Il conviendrait, en effet, de mentionner avec doute, parmi les espèces actives, encore deux Cortinaires (du groupe du *Cortinarius largus* Fr.) (R. H.) qu'à Kondambi et à Kudjip certains considèrent comme appartenant aux espèces de la « madness », du moins l'un d'eux, et un Bolet (*Tubiporus*) d'un jaune orangé éclatant (*B. flammeus* nob.) (*ulnekobi nonda*) (R. H.) qui serait utilisé dans la région de Kudjip.

Enfin, Marie Reay mentionne le *nonda tuburam* [*Boletus* (Tubiporus) *appendiculatus* Fr. ex Schaef.] comme actif à l'égard de la folie, mais les affirmations de plusieurs indigènes de Kondambi nous ont précisé que cette espèce alimentaire — la meilleure de toutes —, la seule qui puisse se consommer crue selon eux, n'est jamais utilisée dans le *komugl taï*. Elle vient sous les *Castanopsis*, en forêt.

Dans l'état actuel de notre propre enquête, nous pouvons déjà affirmer ou suggérer plusieurs ordres de conclusions :

1° La folie caractérisée sous les termes de *komugl taï* et de *ndaadl* fait partie d'un événement communautaire affectant les hommes et les femmes d'au moins tous les villages du pays Kuma et peut-être de régions avoisinantes, mais on peut assurer que ces manifestations ne mettent personne en danger : aucun cas de mort ni même d'accident grave n'a pu être invoqué. Ces agissements relèvent d'une culture très ancienne, dont la nature originelle nous échappe encore.

2° Les Champignons prétendus actifs ne paraissent posséder — du moins la plupart d'entre ces espèces — aucun rôle physiologique dans l'apparition de la folie elle-même. Ils n'affectent que certains individus prédisposés par l'hérédité — un seul par famille —, restent sans conséquence, se produisent

1re LISTE (*Espèces admises comme responsables du* komugl taï *et au* ndaadl).

	Noms Kuma.	Action sur les hommes : H, les femmes : F (*)	Identité scientifique.
1.	NONDA NGAM-NGAM. L'action interviendrait seulement quand 4-5 exemplaires sont connés au voisinage du *kozga : gl* = *Ficus wassa* (M. R.) (**)	*k*H + *n*F	*Boletus* (Tubiporus) *Reayi* Heim
2.	NONDA NGAMP-KINDJ KANTS. De *kants* = j'ai vu (M. R.)	*k*H + *n*F	*Boletus* (Tubiporus) *kumæus* Heim
3.	NONDA GEGWANTS NGIMBIGL. De *gegwants* = main gauche et *ngimbigl* = pénis (H. W; M. R)	*k*H + kF	*Boletus* (Tubiporus) *manicus* Heim
4.	NONDA KERMAIPIP. *ker* dérive de *kir* (*ndop kir* = méthode pour faire le feu avec trois bois de consistance différente) (M. R.)	*k*H + *n*F	*Boletus* (Tubiporus) *nigerrimus* Heim
5.	NONDA TUA-RUA (nonda tua-d-wa). Ce qu'on peut traduire par le « vieux vieux Champignon » (M. R.)	*k*H + *n*F	*Boletus* (Tubiporus) *nigro-violaceus* Heim
6.	MOS (nonda mos, ambugl mos). de *ambugl* = fille prête au mariage (H. W; M. R.)	*n*F	*Russula* cf. *delica* Fr.
7.	NONDA MBOLBE (mborr'lbé). Nos renseignements, pris à Kondambi parmi le clan Kugika, et ailleurs, concordent pour considérer ce bolet comme responsable de la folie, contrairement aux informations obtenues par Marie Reay parmi le clan Konumbuga	H + F	*Heimiella anguiformis* Heim

(*) k, komugl taï; n, ndaadl ou nda : dl.

(**) M. R. signifie que la traduction du terme kuma résulte de l'enquête de Marie Reay; H, W de R. Heim et R. G. Wasson.

2e LISTE (*Espèces dont l'usage lié au* komugl taï *et au* ndaadl *est discutable*).

Noms Kuma	Action	Identité scientifique
NONDA MBOGL RONGAL. De *mbo : gl* = lit, *tonga : l* = je frapperai. Vénéneuse	H + F	*Psalliota aurantio-violacea* Heim
NONDA MIRU (non'da mirrou). Terme s'appliquant à plusieurs espèces (*Flammula*, *Armillariella*, *Clitocybe*). Il semble que celle, suspecte d'appartenir aux Champignons de la folie, soit l'*Armillariella* (= *ontr miru*), de *ontr* = arbre	H + F	*Armillariella* cf. *elegans* Heim
NONDA OBOLYEI (M. R.) [nonda el taï (R. H.)]. De *obo* = arc ou destin de la guerre, ce qui s'explique, d'après Miss Reay, par la couleur noire du Champignon qui rappelle celle du mélange de charbon et de graisse dont les Kuma se couvrent le corps avant la bataille, selon une technique de sorcellerie	H + F	*Boletus* sp. (cf. *nigerrimus* Heim ?)
NONDA TO KANGI. De *to* = coup, *kangi* = démon de la forêt; excellent comestible, que nous avons consommé sans aucun inconvénient; croît sous les chênes	(H) F	*Amanita hemibapha* Bk. et Br. f. *citrino-aurantia*

chaque année une à trois fois selon des dates variables mais voisines pour les divers villages. Ils conduisent, d'après les dires des indigènes, à un puissant effet pharmacologique *sur des individus par avance désignés* mais qui pourraient éviter la crise, au moins pour certains d'entre eux, par immersion dans l'eau froide.

3° Peut-être est-il permis de découvrir certaine parenté entre le komugl taï et les cérémonies qui suivaient en Sibérie et notamment parmi les Koriaki, Tchuktchi, Kamtchadali, Youkaghiri et Yenisseï-Ostiaki les effets de stimulation sous l'influence de l'Amanite tue mouche ([11]) dont l'action ouvrait à la danse, avec pas d'extravagance, participation des musiciens, du conteur, de l'orateur, du mime, mais dans ce cas l'action de l'Amanite est certaine, elle correspond à la présence de corps dont la structure n'est pas encore définitivement éclaircie, et la folie des tribus paléo-sibériennes n'est pas agressive, plutôt érotique (comme probablement le *ndaadl*). Cependant, dans l'un comme dans l'autre cas, la traduction théâtrale est évidente. Chez les Kuma elle dérive d'une simulation et d'un travesti, auxquels participe l'usage qu'ils font des plumes d'oiseaux, peut-être enfin de certaines attitudes des oiseaux de paradis eux-mêmes (Miss Reay nous dit que le terme *taï* est le nom yuwi de l'un de ces oiseaux, le Raggiana).

4° Plusieurs mystères demeurent dans l'état actuel de nos investigations. Pourquoi les Kuma supposent-ils, ou affectent-ils de croire, que des Champignons inspirent de telles frénésies ? Pourquoi cette similitude avec les usages dont la Fausse Oronge a été l'objet chez des populations primitives de la Sibérie ? Enfin, pourquoi les indigènes de la Waghi utilisent-ils ces espèces de Champignons et non d'autres ? L'une d'elles possède-t-elle une réelle action physiologique qui serait à l'origine d'une généralisation systématique à d'autres sortes ? Le choix des espèces incriminées est-il lié à d'autres rapprochements, alors d'ordre morphologique ? Les connaissances actuelles sur la langue kuma sont si pauvres qu'elles ne permettent pas encore d'avancer certaines explications pour l'une ou l'autre de ces interrogations.

5° Un autre fait est certain : aucun rapprochement ne saurait être admis entre ces manifestations et les usages millénaires que diverses races indiennes du Mexique ont tirés des *teonanácatl* ou « chair de Dieu », Champignons sacrés donnant lieu à une véritable religion appuyée sur des propriétés réelles que nous avons étudiées ainsi que les Champignons correspondants, depuis une dizaine d'années, aux divers points de vue mycologique, ethnologique, cultural, chimique et physiologique ([8]). Cette affirmation se trouve confirmée par la récolte et la détermination que l'un de nous (R. H.) a faite au cours de notre récent voyage dans la Wahgi : il existe deux espèces de *Psilocybe* du groupe des *Cærulescentes*, donc très probablement hallucinogènes, dans le pays des Kuma, et ces derniers les ignorent ou ne leur prêtent nulle action. D'autre part, aucun des Champignons associés à

la folie des Kuma n'appartient, même de près, aux genres *Psilocybe*, *Stropharia*, *Conocybe* et *Panæolus* qui renferment les deux corps indoliques — psilocybine et psilocine ([12]) — responsables des effets psychodysleptiques observés sur les Indiens et divers expérimentateurs, dont nous-mêmes ([13]).

Comme on le voit, un nouveau chapitre de l'ethnomycologie, cette fois néo-guinéen, s'ouvre désormais à des investigations approfondies. La présente Note sera d'ailleurs complétée peu à peu par nos conclusions d'ordre mycologique, chimique et ethnologique.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) R. P. Wm. Ross, *Anthropos*, 31, n° 351, 1936, p. 341-363.

([2]) Marie Reay, *The Kuma : Freedom and conformity in the New Guinea Highlands*, Melbourne, 1959, p. 188-190.

([3]) Marie Reay, *Oceania*, 21, n° 2, décembre 1960 (1961), p. 137-139.

([4]) D'après la lettre que nous a adressée Miss Dorothy Shaw (20 août 1963), de Port Moresby, un envoi de Champignons transmis au Kew Garden en 1960, fit l'objet d'un examen d'où l'une des espèces aurait été identifiée avec doute comme se rapportant à l'*Heimiella retispora* (Pat. et Baker) Bœdijn. Il est exact que l'un des bolets utilisés par les Kuma — le *bolpe* — appartient au genre *Heimiella*, si caractéristique par son ornementation sporale, mais cette espèce — *H. anguiformis* Heim — est bien différente du *retispora* décrit de Malaisie et d'Insulinde précédemment.

([5]) R. Heim, *Les Champignons toxiques et hallucinogènes*, Paris, 1963, p. 200, 201 et 289.

([6]) R. Heim, *Rev. Mycol.*, 28, fasc. 3-4, décembre 1963 (février 1964).

([7]) V. P. et R. G. Wasson, *Mushrooms Russia and History*, New York, 1957.

([8]) R. Heim et R. G. Wasson, *Les Champignons hallucinogènes du Mexique*, Paris, 1958.

([9]) V. P. et R. G. Wasson, *loc. cit.*, New York, 1957.

([10]) R. Heim, *loc. cit.*, Paris, 1963.

([11]) A. Hofmann, *Indian J. Pharmacy*, 25, 1963, p. 245.

([12]) A. Hofmann, R. Heim, A. Brack et H. Kobel, *Experientia*, 14, 1957, p. 107. A. Hofmann, R. Heim, A. Brack, H. Kobel, A. Frey, H. Otth, Th. Petrzilka et F. Troxler, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1557.

([13]) R. Heim et R. G. Wasson, *loc. cit.*, 1958.

MYCOLOGIE. — *Influence de la nature de la source nutritive azotée sur la croissance des Adélomycètes. L'activité transaminasique du mycélium intact a-t-elle un rapport avec l'utilisation des acides aminés par le* Trichothecium roseum? Note (*) de M. **Charles Montant**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le mycélium intact du *Trichothecium roseum* est susceptible d'induire des réactions de transamination en présence de certains acides aminés et, en particulier, avec l'acide aspartique. Par contre, avec l'homologue supérieur, l'acide glutamique, ces réactions de transamination n'ont pu être démontrées. Ces différences sont mises en rapport avec les processus d'absorption et d'assimilation de ces sources nutritives azotées par le *Trichothecium roseum*.

Nous avons montré précédemment que le développement optimal du *Trichothecium roseum*, comme de la plupart des Adélomycètes, était susceptible de se poursuivre en présence de sources nutritives azotées variées [1]. Cependant, employés comparativement, l'acide aspartique et l'acide glutamique, bien que très voisins, se sont révélés être à l'origine de différences pondérales appréciables. Nous avons recherché quelle pouvait être la signification de ce fait : nous avons observé tout d'abord que les échanges gazeux en présence d'acide aspartique étaient l'inverse de ceux enregistrés avec l'acide glutamique [2]. Mais ce n'est là qu'un aspect du mécanisme à la suite duquel l'une et l'autre de ces molécules sont absorbées, puis assimilées. Les résultats présentés dans cette Note se rapportent à des recherches relatives à l'activité transaminasique du *mycélium intact* au moment où sa vitesse de croissance est positive [3].

I. *Méthodes et techniques.* — 1. Le champignon est cultivé à 22°C en fioles de Jouan sur un milieu liquide optimal dont la composition a déjà été donnée [3]. La source carbonée est représentée par du glucose (2 %) et la source azotée est apportée sous forme de nitrate de potassium (0,28 %). Le pH est ajusté à 5,4. Le mycélium est récolté soigneusement, lavé trois fois à l'eau distillée, puis deux fois dans la solution tampon phosphate; il est égoutté sur papier filtre.

2. La méthode de recherche de l'activité transaminasique est basée sur celle de Gunsalus et coll. [4].

Le mycélium lavé, *non broyé*, est placé dans des fioles coniques de 50 ml contenant 4 ml d'acide aminé M/10 en solution dans le tampon phosphate de pH 7,6, puis placé à 36°C; on laisse équilibrer pendant 30 mn. On ajoute ensuite 4 ml d'une solution M/10 de l'acide α-cétonique choisi, à pH 7,6. Au bout de 20 h la réaction est stoppée par 7 volumes d'alcool absolu. Le mycélium de chaque fiole est recueilli après plusieurs lavages à l'alcool à 70°, puis desséché jusqu'à poids constant. Le milieu réactionnel et l'alcool correspondant de chaque fiole sont évaporés sous pression réduite; le résidu est soumis à l'électrophorèse et à la chromatographie classiques. Le dosage

des acides aminés résultant de la transamination est effectué suivant la méthode de Biserte et coll. ([5]). Les résultats sont ramenés au poids sec du mycélium.

3. Par ailleurs, nous plaçant dans les conditions de développement optimal du *Trichothecium roseum*, nous avons recherché si les réactions de transamination se déroulaient normalement en présence du milieu minéral de culture, à pH 5,4 et à 22°C.

4. La recherche des acides α-cétoniques a été effectuée suivant la technique de Virtanen et coll. [([6]), ([7])].

5. Les acides aminés libres du mycélium ont été dosés par la méthode de Biserte et coll. ([5]).

II. *Résultats.*

TABLEAU I.

Jours de développement.	Poids sec en milligrammes obtenu sur acide aspartique.	Poids sec en milligrammes obtenu sur acide glutamique.
3	11,5	6
5	51	77
7	84,5	86,5
9	100	90
12	87	86

Ces différences de croissance pondérale ont été observées pour le *Trichothecium roseum* cultivé sur milieu optimal à base d'acide aspartique et à base d'acide glutamique (le poids sec maximal a été ramené à 100 mg) ([2]).

TABLEAU II.

Acides aminés.	Acides cétoniques. Acide pyruvique.	Acide oxaloacétique.	Acide α-cétoglutarique.
Acide aspartique	o	–	Acide glutamique
Acide glutamique	o	o	–
α-alanine	–	o	Acide glutamique

Ce tableau montre les principales réactions de transamination étudiées et indique, le cas échéant, l'acide aminé formé (identification par chromatographie).

2. En outre, en présence d'acide α-cétoglutarique, on note l'apparition d'acide glutamique avec les acides aminés suivants : sérine, glycocolle, acide γ-aminobutyrique, leucine, tyrosine, histidine et asparagine; avec la β-alanine, la thréonine, la proline, la valine, la phénylalanine, la lysine, l'arginine, l'acide glutamique n'a pu être décelé.

3. La quantité d'acide glutamique formée est de l'ordre de 16 mg pour 100 mg de poids sec et par 24 h et en présence d'acide aspartique.

4. Les résultats enregistrés à pH 5,4 et à 22°C sont qualitativement identiques à ceux obtenus en utilisant les conditions optimales requises pour la transamination et les différences quantitatives sont minimes.

5. Aucun acide α-cétonique impliqué dans les réactions de transamination étudiées n'a été retrouvé ni dans les filtrats de culture, ni dans les milieux réactionnels; je n'ai pu davantage y déceler une activité transaminasique, alors que cette activité est manifestée par le mycélium broyé.

6. Parmi les acides aminés libres du mycélium, les quantités d'acide glutamique sont plus élevées que celles d'acide aspartique, même si le champignon est cultivé sur un milieu où la seule source azotée est représentée par l'acide aspartique.

III. *Discussion.* — Dans les limites du problème que nous cherchons à élucider, quelques points méritent d'être soulignés : un mycélium intact, non broyé, est capable de transformer plusieurs acides aminés, notamment l'acide aspartique, en acide glutamique, aussi bien en présence du milieu de culture optimal de l'organisme considéré, que dans les conditions les plus favorables à la réaction enzymatique; le milieu sur lequel a été cultivé l'organisme n'a pas montré une telle propriété : cette transamination, qui semble donc se dérouler au niveau de la membrane — dont le rôle actif dans la nutrition apparaît une nouvelle fois (9) — a vraisemblablement un rapport avec l'assimilation des molécules azotées : l'acide glutamique ne subirait aucune modification au cours de sa pénétration dans la cellule; pour les autres molécules, on pourrait admettre deux hypothèses : ou bien, il y aurait au préalable, au contact du mycélium, transformation en acide glutamique, l'acide α-cétoglutarique jouant seul le rôle de transporteur d'azote; ou bien, le fait d'avoir introduit expérimentalement cet acide cétonique aurait détourné à son profit la possibilité de transfert qu'aurait acquis le groupement aminé au contact de la membrane.

En conclusion, nous retiendrons que deux molécules azotées, acide aspartique et acide glutamique, très voisines quant à leur structure (elles ne diffèrent que par un groupement $—CH_2$) et par ailleurs, très comparables sous le rapport de leur valeur nutritive, sont absorbées par un même micro-organisme suivant des processus très différents dans lesquels peuvent être impliquées des réactions de transamination. Les variations de croissance enregistrées précédemment, traduiraient, dans une certaine mesure, la plus ou moins grande complexité de l'assimilation des molécules considérées.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Husson.

(2) CH. MONTANT et H. HUSSON, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 948.

(3) CH. MONTANT et J. ORCIVAL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4444.

(4) S. P. COLOWICK et N. O. KAPLAN, *Methods in Enzymology*, II, Academic Press, New York, 1955.

(5) G. BISERTE, P. BOULANGER et P. PAYSANT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 2067.

(6) A. I. VIRTANEN, J. K. MIETTINEN et H. KUNTU, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 38-44.

(7) R. J. BLOCK, E. Z. DURRUM et G. ZWEIG, *A manual of Paper chromatography*. Academic Press, New York, 1955.

(8) Travaux non publiés.

(9) J. PONZ, *Rapports des VIe Journées biochimiques latines*, Édit. *Médecine et Hygiène*, Genève, 1961, p. 55-79.

(*Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

MYCOLOGIE. — *Végétation saprophytique du* Verticillium Psalliotæ *Tresch., parasite du Champignon de couche, à la surface des roches calcaires.* Note (*) de Mme **Jacqueline Nicot** et M. **Jean-Pierre Adolphe**, présentée par M. Roger Heim.

La présence spontanée du *Verticillium Psalliotæ* Tresch., l'une des espèces de Mucédinées du groupe *Cephalosporium-Verticillium* responsables de malformations parasitaires dans les cultures de Champignon de couche, a été observée sur des échantillons de diverses roches calcaires prélevées dans le Morvan (craie blanche de Beynes et calcaire grossier de Chamant) au cours d'une étude des effets du gel sur les calcaires (1).

Des fragments de ces roches, rapportées au laboratoire après avoir subi dans la nature, au cours de l'hiver 1962-1963, des gelées rigoureuses, s'y sont recouvertes d'un feutrage clair et ténu, en toile d'araignée, visible aisément à la loupe binoculaire ; à l'examen microscopique, on reconnaît des filaments mycéliens grêles, ramifiés et septés, hyalins, de faible diamètre (1 à 2 μ), portant des rameaux latéraux dressés (sporophores ?), accompagnés de spores claires, ovoïdes-allongées. L'expérimentation à laquelle a été soumise la craie blanche de Beynes permet de préciser les modalités du développement de cette moisissure, et d'en observer les effets sur la surface de la roche.

Des éprouvettes de craie (prismes de $6 \times 1 \times 1$ cm) sont préalablement déshydratées à l'étuve à 80° environ, réimbibées à l'eau distillée, puis soumises à des cycles alternés de 4 jours à —14° suivis de 4 jours de dégel à la température du laboratoire. Après plusieurs de ces cycles est apparue sur quelques-uns des prismes la végétation caractéristique, en toile d'araignée, observée sur les échantillons naturels; cette végétation n'a cessé de progresser à chaque phase de dégel, la période de gel paraissant la stimuler, jusqu'à recouvrir toute la surface de l'éprouvette. A la loupe binoculaire on constate que le feutrage mycélien est parsemé de fines gouttelettes d'exsudat et supporte de nombreuses petites écailles détachées de la roche. Le mycélium s'insinue dans les interstices de la craie, pénètre dans la partie superficielle de consistance boueuse, et colonise les fissures. Sous l'effet de cette végétation, la surface de la craie se boursoufle en maints endroits, et de petits fragments s'en détachent.

Isolement et culture du champignon. — La moisissure a pu être isolée en cultures pures à partir des éprouvettes soumises à l'expérimentation, comme à partir des échantillons non traités. Dans la boîte d'isolement (sur milieu gélosé à 1 % d'extrait de malt), son développement est d'abord moins vigoureux que celui des saprophytes banaux (*Cladosporium*, *Phoma*,

Penicillium), qui souillent le morceau de craie, mais en moins de deux semaines le réseau aranéeux caractéristique recouvre l'ensemble des colonies commensales, et des cultures pures en sont aisément obtenues, soit sur les milieux gélosés d'usage courant au laboratoire, soit sur des prismes de craie humidifiés et stérilisés en tubes de Roux. Sur ce substrat conforme à l'habitat naturel, le mycélium hyalin végète normalement, alors que les moisissures associées dans l'isolement d'origine ne se développent pas de façon sensible. Sur gélose à l'extrait de malt, à 24°, le champignon forme des colonies régulières, en feutrage dense, d'un blanc pur. A la lumière, le revers de la culture prend lentement, à partir du centre, une teinte rougeâtre ou brun vineux; la pigmentation de l'agar est plus franche sur milieu à la pomme de terre ou sur gélose Sabouraud que sur milieu à l'extrait de malt.

Au microscope, on observe un mycélium hyalin ramifié et septé de 1,5-2 μ de diamètre, sans conidiophores nettement différenciés. La partie terminale de rameaux dressés se garnit, sans ordre apparent et alors qu'ils continuent à s'accroître, de phialides étagées au niveau des cloisons, isolées ou le plus souvent opposées par paires, rarement groupées en verticilles de 3 ou 4, les phialides d'un même verticille ne se formant jamais simultanément; ces productions sont minces et droites, de 20 à 35 μ de long, 1,5 μ de diamètre à la base légèrement amincies au sommet, septées au voisinage de leur insertion. Les conidies sont des *phialospores*, qui naissent par bourgeonnements successifs à l'extrémité de la cellule sporogène, et restent agglomérées en tête muqueuse à son voisinage. Mûres, elles sont ovoïdes-allongées à cylindriques, légèrement courbées, et mesurent $5\text{-}8 \times 2\text{-}2,5$ μ. Souvent la première spore formée est insérée transversalement par rapport à l'axe de la phialide, mais cette disposition n'est pas constante.

Identité de la moisissure de la craie. — Ces caractères culturaux et microscopiques sont (sous réserve de la taille un peu plus petite des spores) conformes à la description du *Verticillium Psalliotæ* Treschow, parasite du Champignon de couche. La teinte rouge communiquée au milieu de culture, et l'insertion transverse des conidies, sont particulièrement caractéristiques. Toutefois, les conditions de température favorables au développement du *Verticillium Psalliotæ* et de notre souche paraissent différentes. D'après Treschow [2], le parasite du Champignon de couche a été observé aux environs de Copenhague, en été, après une période soudaine de chaleur excessive, où il était impossible de maintenir la température de la champignonnière au-dessous de 22°. Son développement est optimal à 23°; il survit à 35°, mais ne pousse pas à 8°, et s'accroît très faiblement à 10°. Au contraire, notre moisissure est apparue sur des roches soumises, dans la nature et au laboratoire, à des températures franchement négatives. Nous avons vérifié que la souche cultivée artificiellement sur des prismes de craie

stériles supporte, comme la végétation spontanée des échantillons naturels, les alternances de gel et de dégel qui leur sont appliquées au laboratoire.

Nous n'avons pu, jusqu'ici, préciser les limites de température compatibles au développement de la moisissure de la craie. Toutefois, outre les cultures normales conduites à 24°, nos observations ont porté sur des cultures maintenues à 12° et à 8°. A 12°, le développement du champignon est retardé et la colonie s'établit plus lentement qu'à 24°, mais après quelques semaines son aspect est normal et la fructification est abondante. A 8°, la croissance de la moisissure est très perturbée et demeure aberrante : colonies très limitées, compactes, à peine veloutées; mycélium contourné, plus ou moins vésiculeux, toujours stérile; mais, transportée de 8 à 24°, cette culture reprend rapidement son développement et son aspect normaux. Il semble que, si les limites absolues de température sont différentes pour les deux souches, le développement de la moisissure de la craie est, comme celui du champignon parasite, stimulé par une élévation brusque de température.

Remarques sur l'habitat naturel du Verticillium Psalliotæ. — Des données précédentes, nous rapprocherons une observation antérieure relative à un champignon pathogène des pontes d'araignées cavernicoles, qui nous a été transmis il y a quelques années par le Laboratoire de Cytopathologie d'Alès (Gard). Cette souche, de physionomie très comparable au *Verticillium* des roches calcaires, a été identifiée par le Centraalbureau voor Schimmelcultures de Baarn (Hollande) comme *V. Malthousei* Ware, espèce également parasite du Champignon de couche. D'après Mme Schol-Schwarz, du C.B.S., ces deux *Verticillium* ne diffèrent que par des caractères mineurs, et les deux espèces seraient identiques (*in litt.*; synonymie non publiée). Nous observons donc un champignon considéré comme fungicole (outre la Psalliote cultivée, il peut parasiter des champignons sauvages, et nous l'avons récemment isolé de Lactaires dans la région parisienne) dans des conditions bien différentes de son habitus normal : soit en saprophyte tellurique, soit en parasite d'arthropodes. En fait, ces localisations curieuses s'expliquent aisément si l'on considère le sol (et plus particulièrement les roches calcaires) comme l'habitat d'origine de ce *Verticillium*. Comme beaucoup de parasites peu spécialisés, il présenterait dans le sol une phase saprophytique autonome persistante, et ne deviendrait virulent pour les végétaux ou les animaux à son contact que dans des conditions particulières, induites par l'environnement, ou liées à des variations fortuites de l'organisme.

Outre ses potentialités pathogéniques, le *Verticillium* observé sur roches calcaires mérite de retenir l'attention par l'action non négligeable qu'il exerce sur son substrat : il se développe non seulement en surface, mais pénètre dans les fissures, déplace des fragments de roche et surtout, par l'humidité qu'il entretient autour de son mycélium, il augmente la vulnéra-

bilité au gel de la craie. La présence de concrétions de $CaCO_3$ autour des filaments mycéliens invite à ne pas exclure le rôle possible du champignon dans le dépôt de calcite cristalline.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) J. P. ADOLPHE, *Diplôme Études Supérieures ès sciences*, Paris, 1964.

(2) C. TRESCHOW, *Dansk. Bot. Ark.*, 11, 1941, p. 1-31.

(*Laboratoire de Cryptogamie du Muséum*
et *Laboratoire de Géologie de la Sorbonne, Paris.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude de la reproduction sexuée chez* Abies nordmanniana. Note (*) de M. **Jean Lepousé**, présentée par M. Roger Heim.

Dans cette étude, sont précisées, en particulier, la formation et la maturation du gamète ♀, l'évolution du noyau ventral, la corrosion du nucelle et la mise en présence du pollen et de ce dernier.

Miyake ([1]), Hutchinson [([2]), ([3])], Doyle et Kane ([4]) et Doyle ([5]) ont étudié la totalité ou une partie du cycle reproducteur d'*Abies*, mais certains points restaient à préciser, en particulier au moyen de techniques cytologiques plus modernes.

Notre étude a porté sur un individu d'*Abies nordmanniana* se développant aux environs de Reims. Quelques jeunes sujets trouvés au pied de l'arbre témoignent de la fertilité de cette espèce sous ce climat.

Plusieurs cônes ♀ ensachés avant la pollinisation ont manifesté un développement morphologique normal, bien que les ovules soient restés stériles puisqu'ils n'avaient pas reçu de pollen.

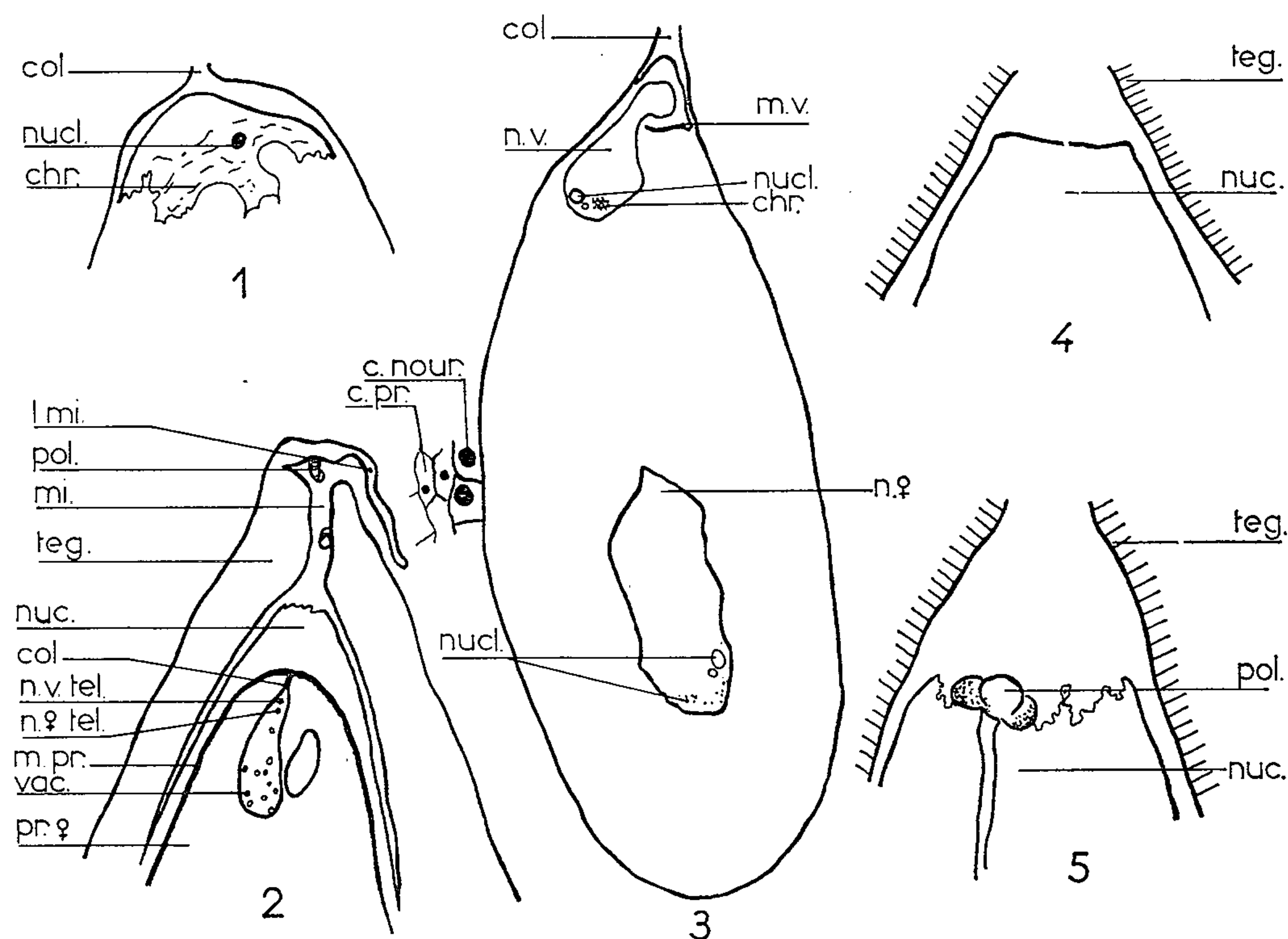
Aux environs du 18 juin 1962, dans les cônes ♀ non ensachés, nous avons souvent trouvé, à l'intérieur des ovules, un œuf segmenté ou une larve d'Insecte. En ouvrant les semences mûres, en novembre, nous avons compté jusqu'à 10 % d'ovules parasités.

Nous allons d'abord décrire la gamétogenèse ♀ qui permettra de dater l'évolution du nucelle et la venue du pollen à son contact.

Dans un ovule, le nombre des archégones est en général de 3, parfois de 4, exceptionnellement de 2. Au début de la deuxième quinzaine de juin, l'archégone est encore au stade de cellule centrale. Son col est formé de deux à quatre assises comportant chacune quatre cellules riches en amidon. Soulignons le fait, qu'à ce stade, les cellules du col archégonial sont les seules cellules amylifères du prothalle ♀. Les cellules prothalliennes qui bordent la cellule centrale, ou cellules nourricières, ne se distinguent en rien des autres cellules prothalliennes. Le noyau de la cellule centrale est situé très près du col. A cette époque, son contour apparaît comme fortement lobé surtout du côté opposé au col (*fig.* 1). La réaction de Feulgen colore nettement la chromatine. Le suc nucléaire, bien conservé par la fixation de Helly, est fortement coloré en vert par le *fast green*. Le nucléole est volumineux, sa structure est devenue hétérogène et sa position, qui était centrale, devient périphérique au point de faire hernie sur le noyau. La cellule centrale prête à se diviser mesure $55 \times 30\ \mu$ en moyenne.

La mitose de maturation s'effectue aux alentours du 20 juin produisant le noyau de l'oosphère et le noyau ventral. L'axe de la mitose coïncide avec le grand axe de l'archégone. L'entrée en division n'est pas synchrone

dans les divers archégones d'un même ovule : on observe couramment diverses phases de la mitose de maturation. A la télophase (*fig.* 2), les deux amas chromatiques résultant de la division sont semblables. Mais, tandis que le noyau ventral prend la place qu'occupait le noyau de la cellule centrale, le noyau de l'oosphère grossit considérablement pendant qu'il va se placer au centre de la cavité archégoniale (*fig.* 3). Dès la for-



1 (G × 600) : Noyau de cellule centrale. — 2 (G × 20) : Fragment d'ovule au moment de la télophase de la cellule centrale, un deuxième archégone se présente en coupe marginale. — 3 (G × 145) : Un archégone peu de temps avant la fécondation montrant la migration du noyau ventral. — 4 (G × 65) : Nucelle en plateau. — 5 (G × 70) : Nucelle corrodé.

chr., chromatine; c. nour., cellule nourricière; c. pr., cellule prothallienne; l., lobe; mi., micropyle; m. pr., membrane prothallienne; m. v., membrane séparant la cellule ventrale de l'oosphère; n. ♀, noyau de l'oosphère; nuc., nucelle; nucl., nucléole; n. v., noyau ventral; pol., pollen; pr., prothalle; teg., tégument de l'ovule; tel., télophasique; vac., vacuole.

mation du noyau de l'oosphère, sa chromatine s'estompe jusqu'à ne plus être observable. Un grand nombre de petits nucléoles, de l'ordre de 1 à 3 μ, répartis uniformément, sont seuls visibles dans le suc nucléaire qui apparaît homogène sur nos préparations. Le noyau ventral est séparé de l'oosphère par une membrane squelettique difficilement observable au Feulgen-*fast green*, mais bien visible après coloration par l'acide periodique-Schiff. Ainsi sont formées la cellule ventrale et l'oosphère.

Avant la fécondation, le noyau de l'oosphère étant en place et apparemment mûr, le noyau de la cellule ventrale augmente de volume et franchit la membrane cellulaire le séparant de l'oosphère (*fig.* 3). Juste avant la fécondation, le noyau de l'oosphère présente de nombreux lobes analogues à ceux que Mangenot ([6]) a décrit chez *Pinus Pinaster*. Les nucléoles sont très nombreux et répartis au voisinage de la périphérie nucléaire. Un ou deux de ces nucléoles, plus volumineux que les autres, comportent des sphérules claires que nous interprétons comme des cavités. Dans le noyau de l'oosphère, l'absence de toute coloration après réaction de Feulgen est peut-être due à la dispersion de la chromatine dans le très important volume nucléaire ($190 \times 70\ \mu$).

Au cours de cette évolution nucléaire, le cytoplasme primitivement peu abondant et présentant de nombreuses vacuoles (*fig.* 2), devient très dense et uniformément parsemé de « vacuoles protidiques ».

Le col de l'archégone adulte possède de quatre à six assises de cellules. Au moment de la division de la cellule centrale, les noyaux des cellules nourricières entrent en prophase. Aucune plaque métaphasique ne se forme et bientôt ces noyaux redeviennent quiescents, leur volume ayant approximativement doublé.

En 1963, la pollinisation a eu lieu aux alentours du 5 mai. Le pollen ($135 \times 70\ \mu$) pourvu de deux ballonnets est reçu à sec par le micropyle évasé. Les grains de pollen adhèrent aux parois du micropyle sur lesquelles ils persistent sans germer pendant plus de six semaines, c'est-à-dire jusqu'au moment de la formation des oosphères. Peu de temps avant la fécondation, on observe fréquemment un lobe de la partie externe du micropyle rabattu sur le canal micropylaire qu'il obture partiellement (*fig.* 2).

Au moment de la formation des oosphères, le nucelle qui était en plateau (*fig.* 4) se corrode à son sommet, formant une petite cupule (*fig.* 5) évoquant une ébauche de chambre pollinique. Les cellules qui bordent l'excavation créée par la désagrégation nucellaire apicale sont riches en amidon. Ce n'est que peu de temps avant la fécondation que le pollen est observé au contact du nucelle. En fait, nous n'avons vu sur le nucelle que des grains de pollen germés, les archégones des ovules correspondants étant alors déjà fécondés.

La germination du grain de pollen se réalise très rapidement : nous n'avons jamais observé de tubes polliniques n'ayant pas terminé leur parcours. Le tube pollinique traverse le nucelle en ligne droite, puis, après avoir souvent longé la membrane épaisse ($2\ \mu$) du prothalle ♀, il pénètre par le col de l'archégone. Dans tous les archégones fécondés que nous avons observés, l'extrémité du tube pollinique était bien visible, ayant pénétré en suivant les cellules nourricières dans la cavité archégoniale nettement au-delà de la membrane séparant la cellule ventrale de l'oosphère.

En conclusion, soulignons l'originalité du processus de pollinisation réalisé chez *Abies*. On peut se demander si les grains de pollen ne sont pas conduits au contact du nucelle par une sécrétion tardive de liquide nucellaire. Rappelons que, chez *Pinus*, Doyle (7) a montré que le pollen reçu à sec sur les parois micropylaires était amené sur le nucelle par une sécrétion réalisée pendant la nuit. Il est probable que, si elle existe chez *Abies*, cette sécrétion soit alors retardée jusqu'à la veille de la fécondation; elle rappellerait, bien que sans être liée à une zoïdogamie, la deuxième sécrétion de liquide nucellaire décrite dans les chambres polliniques de *Ginkgo biloba* au moment de la fécondation [*cf.* Favre-Duchartre (8)].

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) *Bot. Centralbl.*, 14, 1903, p. 134-145.
(2) *Bot. Gaz.*, 57, 1914, p. 148-153.
(3) *Bot. Gaz.*, 60, 1915, p. 457-472.
(4) *Scient. Proc. R. D. S.*, 23, n° 7, 1943, p. 57-70.
(5) *Scient. Proc. R. D. S.*, 24, n° 5, 1945, p. 43-62.
(6) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 364.
(7) *Proc. Roy. Irish Acad.*, 62, sect. B, n° 13, 1963, p. 181-216.
(8) *Rev. Cyt. et Biol. vég.*, 17, 1955, p. 1-218.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences,*
3, *rue Vauthier-le-Noir, Reims, Marne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur l'inhibition de la germination des semences de* Phacelia tanacetifolia *Benth. et* Lactuca sativa *variété « Reine de Mai » par l'azoture de sodium et l'acide cyanhydrique.* Note (*) de M. **Alain Pradet**, transmise par M. Raoul Combes.

Deux inhibiteurs des oxydases métalliques, l'azoture de sodium et l'acide cyanhydrique affectent la germination des semences de *Phacelia tanacetifolia* et *Lactuca sativa* pour des concentrations voisines de celles qui inhibent la cytochrome oxydase *in vitro*.

Mancinelli ([1]) a montré que pour bloquer totalement la germination de *Lactuca sativa* par l'azoture de sodium, il est nécessaire d'appliquer ce produit à une concentration minimale de 10^{-3} M. L'intensité respiratoire est alors inhibée de 50 %. Cet auteur considère que le blocage total de la germination est un effet secondaire de l'inhibition du métabolisme respiratoire.

Mayer et Poljakoff-Mayber ([2]) ont montré que le cyanure de sodium à 2.10^{-3} M n'inhibe pas la germination des semences de Laitue variété « Grand'Rapids »; une concentration de 5.10^{-3} M étant nécessaire pour empêcher tout début de germination. Ces observations font penser à leurs auteurs ([3]) qu'on peut inactiver les enzymes métalliques, et en particulier la cytochrome oxydase présente dans ce matériel, sans arrêter le processus de germination.

Ayant entrepris une étude du métabolisme respiratoire des semences de *Phacelia tanacetifolia* Benth. et *Lactuca sativa* variété « Reine de Mai » durant la période située entre l'imbibition et la sortie de la radicule, nous avons été amené à reprendre ces travaux afin de définir exactement le matériel utilisé.

Ce sont les résultats relatifs à l'inhibition de la germination qui sont donnés dans cette première Note.

Des conditions expérimentales identiques ont été employées pour inhiber la germination et l'intensité respiratoire.

L'azoture de sodium et le cyanure étant volatils, les récipients de culture sont des boîtes en verre à couvercle rodé de diamètre : 50 mm et de hauteur : 35 mm.

Pour que la teneur en oxygène ne soit pas un facteur limitant de la vitesse de germination, on place seulement 25 semences par boîte, et les couvercles sont soulevés toutes les 24 h pour renouveler l'air et compter les germinations.

Chaque expérience a duré 96 h à 20° et à l'obscurité, les lots témoins donnant pour les deux types de semences étudiées 95 % de germination après 48 h.

Emploi de l'azoture de sodium. — Au fond des boîtes on dépose deux couches de billes de verre de diamètre 6 mm qui servent de support à

une feuille de papier filtre, et peuvent emmagasiner 10 ml de solution. L'azoture de sodium est dissous dans du tampon phosphate M/30 pH 6,0.

Emploi de l'acide cyanhydrique. — Les sels de cyanure donnent des solutions instables, qui, pour les faibles concentrations perdent une grande partie de leur activité même en milieu clos après un temps assez court. Nous avons donc employé la technique de Robbie ([1]) : au fond des boîtes on place seulement une couche de billes de verre, 5 ml de tampon phosphate M/30, pH 7 et une feuille de papier filtre. Le cyanure de calcium est placé dans un bécher posé sur le papier. Les boîtes ainsi préparées sont placées dans une étuve à 20° pendant 24 h. Au bout de ce temps, les graines y sont disposées.

Les résultats de ces expériences sont rapportés dans les figures 1 (A et B) et 2 (A et B).

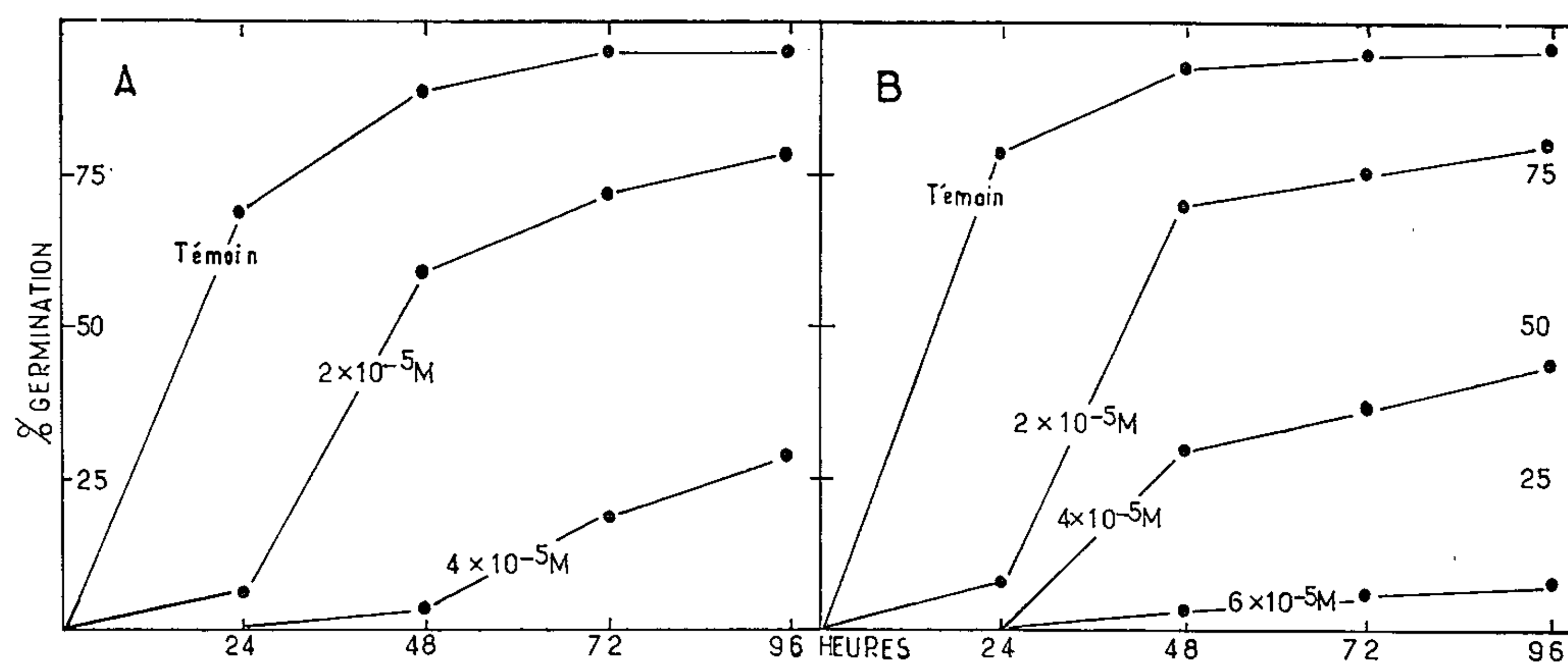


Fig. 1. — Effet de l'azoture de sodium sur la vitesse de germination. A, *Phacelia tanacetifolia* Benth.; B, *Lactuca sativa* var. « Reine de Mai ».

Les figures 1 (A et B) montrent que pour les deux semences considérées, une concentration aussi faible que 2.10^{-5} M en azoture de sodium a un effet inhibiteur très marqué sur la vitesse de germination; des concentrations plus élevées ralentissent encore le phénomène qui est complètement bloqué par 6.10^{-5} M pour *Phacelia* et 7.10^{-5} M pour la Laitue.

L'effet de l'acide cyanhydrique sur la vitesse de germination est montré dans les figures 2 (A et B). On observe une inhibition assez importante pour 3.10^{-5} M, à 10^{-4} M les premières radicules n'apparaissent qu'après 48 h, et la croissance est complètement bloquée pour 2.10^{-4} M.

Les résultats qui viennent d'être exposés sont donc assez différents de ceux que nous avons cités précédemment.

Avec l'azoture de sodium on a bloqué la germination par des solutions 15 à 18 fois moins concentrées que celles utilisées par Mancinelli.

L'effet inhibiteur de l'acide cyanhydrique est très net pour 3.10^{-5} M, alors que Mayer et Poljakoff n'obtiennent aucune inhibition pour 2.10^{-3} M en cyanure de sodium.

Les différences observées semblent trop importantes pour être dues à l'emploi de semences n'appartenant pas à la même variété.

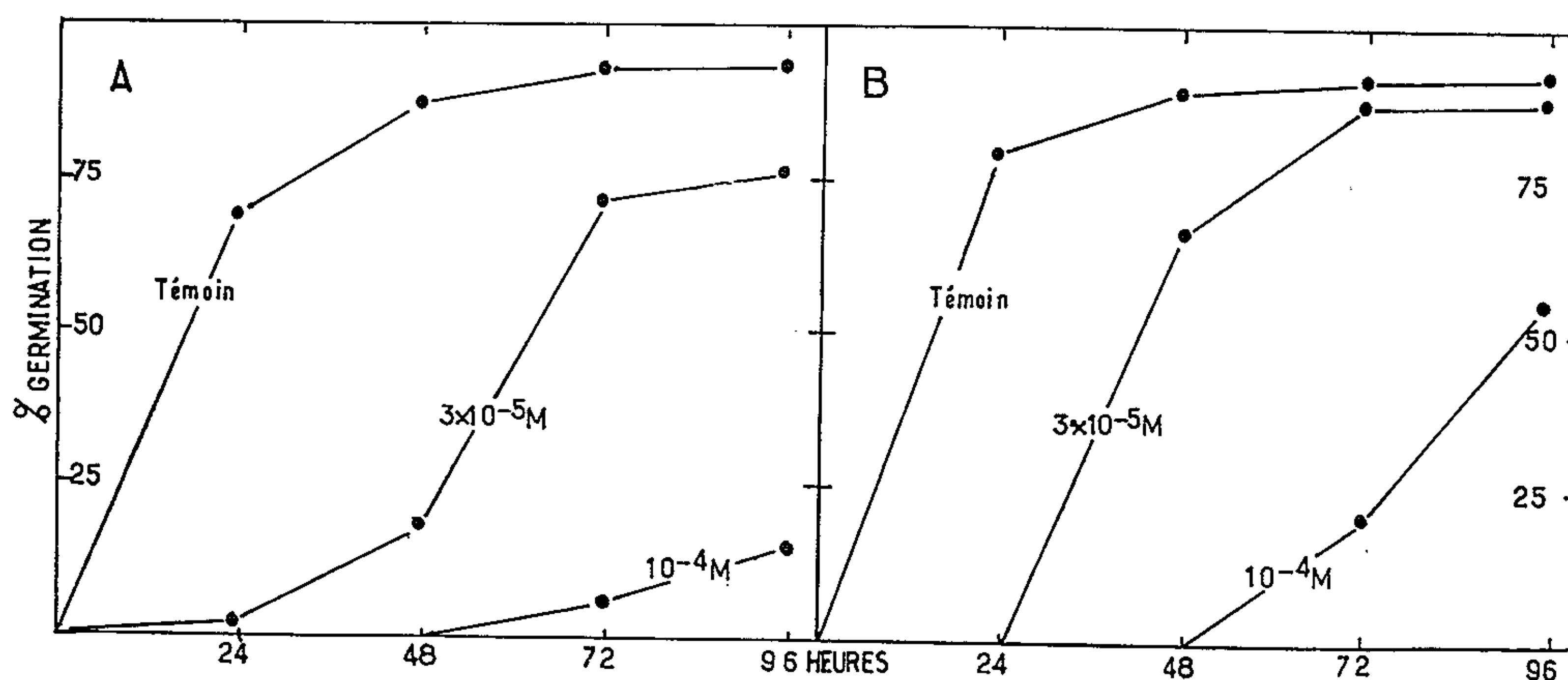


Fig. 2. — Effet de l'acide cyanhydrique sur la vitesse de germination. A, *Phacelia tanacetifolia* Benth.; B, *Lactuca sativa* var. « Reine de Mai ».

On peut se demander si elles ne doivent pas être attribuées aux conditions expérimentales. Les techniques que nous avons utilisées permettent en effet de maintenir pratiquement constante la concentration en inhibiteur pendant toute la durée de l'expérience.

Ces premiers résultats nous autorisent seulement à dire que la germination des semences de *Phacelia tanacetifolia* et *Lactuca sativa* est sensible aux inhibiteurs des oxydases métalliques pour des concentrations voisines de celles qui inhibent la cytochrome oxydase *in vitro*.

Ces conclusions sont en accord avec un travail très récent de Harel et Mayer [5] qui ont montré que l'oxyde de carbone inhibe la germination des semences de Laitue variété « Grand'Rapids ».

Une étude des variations de l'intensité respiratoire de la germination dans les conditions d'inhibition décrites ci-dessus est en cours et sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

[1] A. Mancinelli, *Ann. di Botanica*, 26, 1958, p. 56-70.
[2] A. M. Mayer, A. Poljakoff-Mayber et W. Appleman, *Physiol. Plant.*, 10, 1957, p. 1-13.
[3] A. M. Mayer et Poljakoff-Mayber, *Plant and Cell Physiology*, 3, 1962, p. 309-312.
[4] W. A. Robbie, *Methods in Medical Research*, 1, 1948, p. 307-316.
[5] E. Harel et A. M. Mayer, *Physiol. Plant.*, 16, 1963, p. 804-813.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence d'une lyophilisation sur la germination ultérieure de caryopses de Blé et d'embryons d'*Evonymus vulgaris. Note (*) de Mlles **Camille Bulard** et **Jeannine Monin**, transmise par M. Henri Gaussen.

Résultats obtenus lors d'essais de germination de caryopses de Blé et d'embryons isolés d'*Evonymus vulgaris* soumis, après un début d'hydratation physique, à une congélation dans l'azote liquide, puis à une cryodessiccation.

Nous avons utilisé, pour des essais de lyophilisation sur des végétaux supérieurs, des structures qui, dans les conditions naturelles, sont déjà capables de supporter une déshydratation poussée. Les graines et les fruits qui peuvent posséder cette caractéristique présentent en outre l'avantage d'avoir déjà servi, pour certains d'entre eux, de matériel d'étude à des expériences de congélation à très basse température [(1) à (5)]. Nous connaissons les conditions dans lesquelles ces traitements sont supportés. Nous savons que l'action léthale du froid se manifeste déjà durant le début de la phase d'hydratation physique des graines et de façon plus ou moins prononcée selon le degré d'hydratation du matériel utilisé. Des teneurs en eau de l'ordre de 30 % du poids sec peuvent être difficilement dépassées si l'on veut obtenir ensuite un pourcentage de germination non négligeable [(3), (4), (5)].

C'est en tenant compte de ces faits que nous avons appliqué la congélation à notre matériel expérimental constitué de caryopses de *Triticum sativum* Lmk. et d'embryons isolés de graines mûres d'*Evonymus vulgaris* Miller (*E. europæus* L. p. p.). Cependant, le but de notre travail n'est pas d'envisager les effets de la seule congélation, mais d'étudier quelles peuvent être les conséquences d'une cryodessiccation associée à ce premier traitement.

Des caryopses de Blé (var. Progress Vilmorin) par groupes de 50, et des embryons excisés d'*Evonymus* par groupes de 100, amenés à différents degrés d'hydratation (6) selon les lots expérimentaux, sont immergés 30 mn dans l'azote liquide, puis soumis aux conditions d'une lyophilisation classique (7) effectuée pendant 6 à 7 h à l'aide d'un appareil " Usifroid MS 12 " dont le condenseur est chargé en azote liquide (8). Tout de suite après cette opération, la nouvelle teneur en eau du matériel est déterminée et les essais de germination sont réalisés en boîtes de Petri à 24°C et à la lumière artificielle. Des semences de Blé et des embryons isolés d'*Evonymus* placés directement en germination sans avoir subi de traitement préalable constituent les lots de référence.

Si, dans les conditions qui sont ainsi offertes aux lots témoins, les caryopses de Blé sont susceptibles de germer immédiatement sur papier filtre imbibé d'eau, il n'en est pas de même des embryons d'*Evonymus* en raison de la dormance qu'ils présentent. Pour éliminer cette dormance, les essais de germination s'effectuent dans ce cas sur papier filtre imbibé d'une solution à 1 mg/l d'acide gibbérellique (9). La croissance obtenue alors avec ces embryons isolés intéresse l'hypocotyle qui atteint 5 à 10 mm et dans la majorité des cas (75 %), la racine qui ne dépasse pas 7 à 8 mm. Cette croissance est limitée mais cependant amplement suffisante pour permettre de déceler d'éventuels symptômes de reviviscence chez des embryons ayant subi les traitements de congélation et cryodessiccation.

Triticum sativum : Congélation et cryodessiccation sont uniformément appliquées à des semences de Blé dont la teneur moyenne en eau par rapport au poids sec est de 11,5 % (caryopses non hydratés), 27 et 29 % (caryopses hydratés respectivement) pendant environ 45 mn et 1 h); par cryodessiccation, celle-ci est ramenée à des valeurs de l'ordre de 9,8 à 10,2 %.

Les résultats obtenus indiquent que la réaction du matériel est directement liée à son degré d'hydratation au moment de l'application des traitements.

Si les caryopses n'ont pas été préalablement hydratés, la germination très homogène et régulière est obtenue comme dans les lots témoins pour un nombre élevé de semences, toujours supérieur à 90 %. C'est alors seulement par un retard général de croissance que se manifeste l'influence de la congélation et de la dessiccation qui lui succède; les plantules développées dans les lots traités ont après 5 jours, des dimensions déjà atteintes après 3 jours dans les lots témoins.

Lorsque les semences ont subi une imbibition préalable, elles supportent mal les traitements de congélation et de cryodessiccation. Cependant, même dans ce cas, elles sont encore susceptibles de germer en pourcentage non négligeable (de 10 à 16 %). Les plantules ainsi obtenues, d'aspect hétérogène, ont une croissance très lente mais continue tout au moins pendant la durée de nos expériences (5 jours). Elles présentent souvent un arrêt prématuré de l'allongement de la racine principale ou d'une ou plusieurs racines secondaires.

Evonymus vulgaris : Nous avons utilisé pour ces essais des embryons dont la teneur en eau avant congélation de 6 % environ pour les embryons non hydratés et de 40 à 45 % pour les embryons imbibés une trentaine de minutes, était uniformément abaissée à 2 % environ après cryodessiccation.

Encore une fois, le comportement du matériel traité semble bien essentiellement dépendre de son degré préalable d'hydratation.

— Les embryons directement lyophilisés sont capables de germer en pourcentage élevé, 88 % contre 95 % pour les témoins. Ils manifestent par rapport à ceux-ci un léger retard de germination surtout décelable dans les tous premiers jours et une croissance un peu plus limitée de la racine.

— Les embryons hydratés avant les traitements présentent en revanche un pourcentage de germination qui ne dépasse pas 4 à 5 %. Les quelques plantules ainsi obtenues manifestent une croissance médiocre puisqu'elles n'allongent en général que l'hypocotyle. Chez les autres échantillons on ne peut déceler aucun symptôme précurseur de germination (verdissement des cotylédons par exemple).

Ces quelques essais semblent montrer que des caryopses de Blé et des embryons isolés de graines mûres d'*Evonymus vulgaris* peuvent, dans des pourcentages faibles mais non négligeables, supporter une cryodessiccation faisant suite à une congélation dans l'azote liquide, la congélation étant

appliquée lorsque ce matériel se trouve encore au tout début de sa phase d'hydratation physique.

Les résultats ainsi obtenus sous l'effet de ces traitements conjugués rappellent ceux décrits lors de l'application de simples congélations à un matériel végétal dont la teneur en eau est comparable à celle de nos échantillons [(1) à (5)]. Est-ce à dire que la cryodessiccation dans les conditions où nous l'avons appliquée n'amène aucune perturbation notable ? Nous ne pouvons pas répondre pour le moment à cette question n'ayant pas étudié de façon strictement parallèle les effets de congélations simples et ceux de congélations suivies de cryodessiccations. L'ensemble de ces résultats nous suggère cependant que si la cryodessiccation telle qu'elle est réalisée ici affecte vraiment le matériel végétal utilisé, son influence doit être relativement discrète et se trouver plus ou moins masquée par les effets toujours très prononcés de la congélation qui la précède.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) P. Becquerel, *Comptes rendus*, 140, 1905, p. 1652.
(2) P. Becquerel, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 805.
(3) M. C. Lockett et B. J. Luyet, *Biodynamica*, 7, n° 134, 1951, p. 67-76.
(4) M. C. Delecluse, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1958.
(5) L. Geneves, *Bull. Soc. franç. Phys. Vég.*, 7, n° 4, 1961, p. 134-143.

(6) Les teneurs en eau sont calculées par rapport au poids de matière sèche déterminé dans une étuve à 105°C.

(7) L. Rey, *Traité de Lyophilisation*, Hermann, Paris, 1960, p. 19-53.

(8) M. Rey a mis cet appareil à notre disposition et Mlle Simatos nous a aidé.

(9) C. Bulard et J. Monin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2922.

(Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Dijon.)

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Transformations de l'ovule des Angiospermes au cours des virescences. Comparaison avec différentes formes foliaires normales ou tératologiques.* Note (*) de MM. **Pierre Dupuy** et **Michel Guedes**, présentée par M. René Souèges.

Dans les fleurs virescentes, le tégument externe de l'ovule est transformé en une scyphie hypopeltée ou une lame basale, portant sur sa face dorsale une scyphie épipeltée (tégument interne), sur la face supérieure de laquelle est inséré le nucelle. Ces morphoses présentent des homologies avec les feuilles normales du *Codiæum interruptum* Ed. Andr. et les étamines virescentes du *Tropæolum majus* L., ainsi qu'avec diverses anomalies foliaires.

L'ovule des Crucifères est, selon la glossologie de Bocquet et Bersier [1], hémiamphitrope. Dans les fleurs virescentes, on constate la perte de l'amphitropie (la courbure nucellaire disparaît) tandis que s'allonge le funicule, puis la perte de l'hémitropie (l'ovule devient alors orthotrope).

Chez le *Raphanus sativus*, le tégument externe se transforme en une lame foliacée, peltée (*fig.* 3, 4 et 5), dont l'indice de peltation régresse (*fig.* 6) et qui s'aplatit en une *lame basale* simple, non peltée, du côté du raphé. Ces modifications s'accompagnent d'une augmentation de la vascularisation.

Le tégument interne se transforme alors en une scyphie épipeltée (bois interne, liber externe, parenchyme palissadique interne), insérée sur la face dorsale de la lame basale et contenant le nucelle (*fig.* 7 et 8). Cette dernière scyphie peut être portée par un pétiolule (*fig.* 8), ou être sessile (*fig.* 7), et même enfoncée dans la paroi dorsale de la lame basale (*fig.* 35). Ces modifications s'accompagnent d'une réduction de la longueur du funicule (*fig.* 2 à 8).

Dans les ovules plus modifiés, la scyphie épipeltée est fondue avec la lame basale, en une lame unique, portant le nucelle à sa face ventrale (*fig.* 9). Ces lames mixtes peuvent être pourvues d'un bourgeon épiphylle à leur apex (*fig.* 10 et 11), *en conservant ou non leur nucelle;* elles peuvent aussi se souder entre elles, formant une marge dentée au carpelle (*fig.* 1).

Chez le *Brassica oleracea* L., les modifications de l'ovule au cours des virescences sont analogues : transformation de tégument externe en scyphie hypopeltée (bois externe, liber interne, parenchyme palissadique externe), portant sur sa face dorsale le tégument interne qui constitue une scyphie épipeltée (bois interne, liber externe, parenchyme palissadique interne) (*fig.* 20 à 25), puis réduction de cette scyphie en un appendice toujours inséré sur la face dorsale de la lame basale (*fig.* 27 à 31).

Chez le *Tropæolum majus* L., au cours de la virescence, l'ovule est remplacé par une simple feuille peltée (*fig.* 13 à 16). Ici, en effet, il ne se forme pas de foliole simple, non pelté car le limbe de la feuille végétative

est lui-même pelté; en outre, selon Warming, l'ovule du *Tropæolum* est unitegminé.

Des morphoses voisines ont été étudiées par Celakovsky [(2), (3), (4)], qui en a déduit une théorie foliolaire de l'ovule, et par Velenovsky (5). Planchon (6) a décrit chez le *Drosera intermedia* L. la transformation de l'ovule en un système de deux scyphies emboîtées.

Il est possible de comparer ces scyphies ovulaires aux étamines virescentes du *Tropæolum majus* L. [Jæger (7), Dupuy (8)], composées d'une scyphie épiphylle hypopeltée insérée sur la face ventrale d'une scyphie épipeltée plus développée (*fig.* 12 et 17). Cette dernière est homologue du carpelle, la scyphie hypopeltée étant homologue du tégument externe.

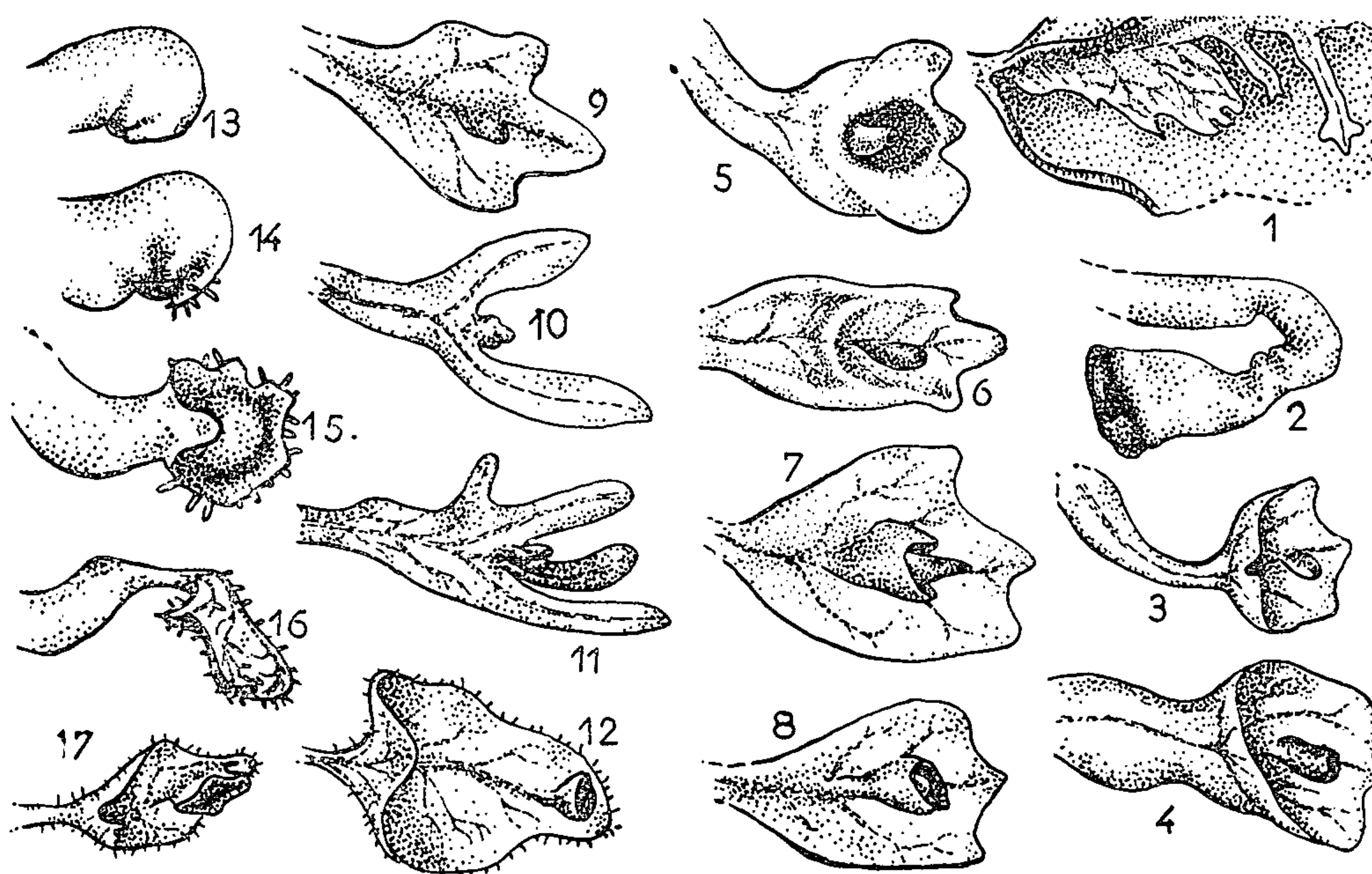


Fig. 1 à 11. — Ovules du *Raphanus sativus* L. (Grandeurs réelles : de 3 à 9 mm). — Fig. 1 : Carpelle de fleur virescente, disséqué, montrant les ovules transformés en dents de la marge carpellaire. — Fig. 2 : Ovule relativement peu modifié. — Fig. 3, 4, 5 et 6 : Transformation du tégument externe en scyphie hypopeltée et diminution progressive de l'indice de peltation. — Fig. 7 et 8 : Le tégument externe est transformé en une lame basale portant sur sa face dorsale le tégument interne transformé en scyphie épipeltée qui contient le nucelle. — Fig. 9 : Même transformation avec avortement de la scyphie épipeltée. — Fig. 10 et 11 : Ovules foliarisés portant un bourgeon adventif.

Fig. 12 et 17. — Étamines virescentes du *Tropæolum majus* L. composées d'une feuille peltée portant sur sa face supérieure une scyphie hypopeltée. (Grandeur réelle : 18 mm.)

Fig. 13 à 16. — Ovules de fleurs virescentes du *Tropæolum majus* L. (Grandeur réelle : 10 mm.)

Ces ovules virescents sont également comparables aux feuilles du *Codiæum interruptum* Ed. Andr. [Baum (9)], constituées d'une lame basale portant sur sa face inférieure une scyphie épipeltée, elle-même munie d'une scyphie hypopeltée à sa face supérieure (*fig.* 34). Ici la lame basale

est homologue du tégument externe et la scyphie épipeltée du tégument interne.

Ces morphoses sont aussi à rapprocher d'une anomalie de la feuille végétative, consistant en une scyphie épipeltée insérée sur la face dorsale d'une feuille simple, non peltée, du type de celles qui ont été décrites chez les espèces suivantes : *Laurus nobilis* L. (Lauracées), *Gleditschia* sp. (Légumineuses), *Ulmus campestris* L. (Ulmacées), *Staphylea pinnata* L. (Staphyléacées), *Brassica oleracea, Costata nepenthiformis* (Crucifères), *Nicotiana Tabacum* L. (Solanacées), *Cychorium Intybus* L. (Composées), *Lactuca sativa* L.

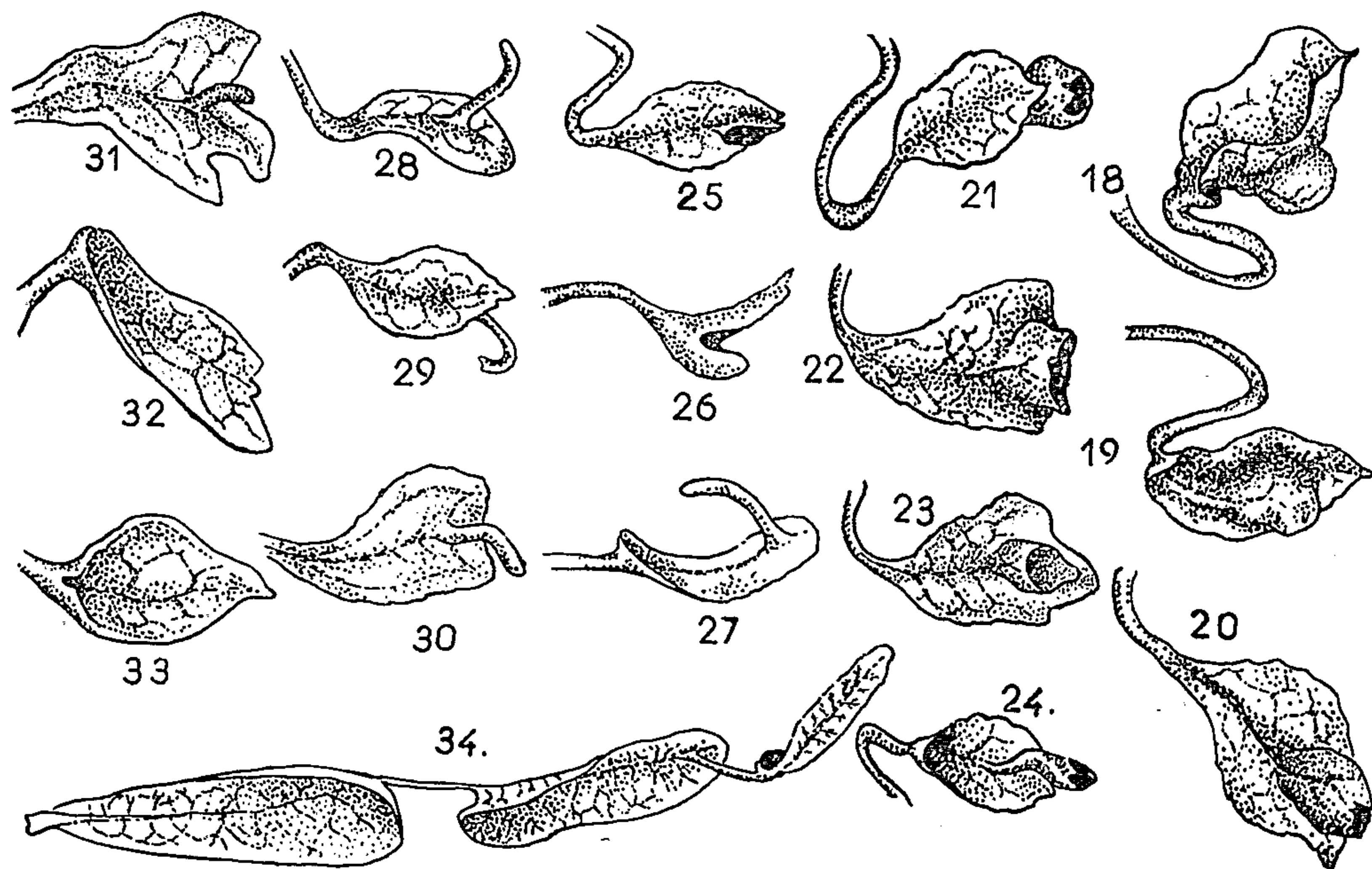


Fig. 18 à 33. — Ovules de fleurs virescentes du *Brassica oleracea* L.
(Grandeurs réelles : 3 à 9 mm.)

Fig. 18, 19 et 24 : Le tégument externe est transformé en une scyphie hypopeltée portant à sa face dorsale une masse indifférenciée représentant le tégument interne et le nucelle. — Fig. 20, 21, 22, 23 et 25 : Le tégument externe est transformé en une lame basale palacée portant sur sa face dorsale une scyphie épipeltée représentant le tégument interne. — Fig. 26, 32 et 33 : Ovules transformés en scyphies simples. — Fig. 27 : Ovule transformé en scyphie hypopeltée portant sur sa face dorsale un mucron provenant de l'avortement de la scyphie épipeltée. — Fig. 28, 29, 30 et 31 : Ovules dont le tégument externe est transformé en lame palacée portant un mucron semblable au précédent.
Fig. 34. — Feuille normale du *Codiæum interruptum* Ed. Qndr. (Grandeur réelle : 240 mm.)

(Composées). Dans ces cas, la *feuille* ainsi modifiée présente la même morphologie que le *foliole* ovulaire.

D'autre part, ces folioles ovulaires semblent directement homologues des multiples petites scyphies hypopeltées apparaissant normalement le long des nervures, sur la face supérieure du limbe des feuilles du *Begonia phyllomaniaca* Mart. Ce cas fournit un homologue végétatif des ovaires à nombreux ovules épiphylles (Solanacées).

Toutefois, l'existence de phyllomes hypopeltés portés directement par l'axe [*Peperomia* : Leinfellner (10), *Viola arvensis* Murray, *Viola mirabilis* L., *Malus prunifolia* Borkh : Jæger (11)] permet de penser qu'il pourrait exister, en plus de ces *folioles* ovulaires portées par la *feuille* carpellaire, des *feuilles ovulaires* portées par l'axe floral, comme le voulait Hagerup (*loc. cit.*) et comme l'admettait déjà Brongniart (12), près d'un siècle auparavant, pour quelques familles. On en revient ainsi à la distinction de Lam (13) entre phyllosporie et stachyosporie.

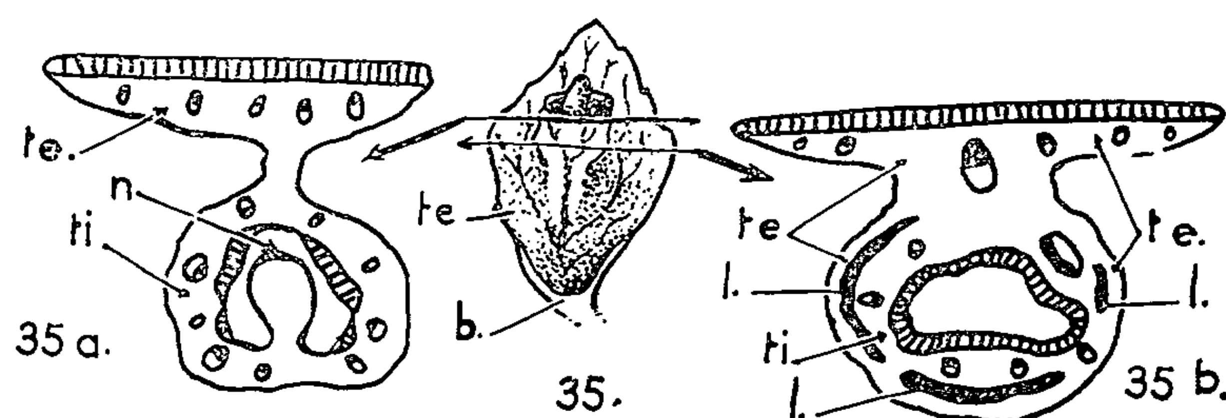


Fig. 35 *a* et *b* : Coupes transversales dans un ovule virescent, transformé en une lame basale porteuse de scyphie épipeltée, montrant la disposition du bois (en noir), du liber (en blanc) et du parenchyme palissadique (hachuré). Le tégument externe (*te*) est légèrement pelté à la base (*b*); mais il s'agit d'une scyphie hypopeltée puisque le parenchyme palissadique en tapisse la face extérieure (voir *fig.* 35 *a* et 35 *b*).

Fig. 35 *a* : Coupe passant par les téguments, en dessous de l'insertion du nucelle. Le tégument interne (*ti*), forme une scyphie épipeltée (parenchyme palissadique vers l'intérieur), insérée sur la face dorsale du tégument externe (*te*) transformé en lame foliacée. L'épiderme dorsal de (*te*) forme une sorte de gaine, non vascularisée, autour de (*ti*) dont il est séparé par des lacunes (*l*). — Fig. 35 *b* : Coupe passant par un niveau légèrement supérieur au point d'insertion du nucelle (*n*). Le tégument interne (*ti*) forme une scyphie épipeltée presque complètement séparée du tégument externe.

(*) Séance du 23 décembre 1963.

(1) G. Bocquet et J. D. Bersier, *Arch. Sc.*, 13, 1960, p. 475-496.
(2) C. L. Celakovsky, *Bot. Zeit.*, 33, 1875, p. 177-182.
(3) C. L. Celakovsky, *Flora*, n° 30, 1879, p. 465-470; n° 32, p. 494-505; n° 34, p. 529-539.
(4) C. L. Celakovsky, *Bot. Centralblatt.*, 10, 1882, p. 331-382.
(5) J. Velenovsky, *Morphologie der Pflanzen. Prag.*, 1913.
(6) J. E. Planchon, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 3e série, 9, 1848, p. 79-99.
(7) I. Jæger, *Ost. Bot. Zschr.*, 108, 1961, p. 434-504.
(8) P. Dupuy, *Thèse Sc. nat.*, Poitiers, 1963.
(9) H. Baum, *Ost. Bot. Zschr.*, 99, 1952, p. 421-451.
(10) W. Leinfellner, *Ost. Bot. Zschr.*, 100, 1953, p. 601-615.
(11) I. Jæger, *Ost. Bot. Zschr.*, 110, 1963, p. 20-32.
(12) Ad. Brongniart, *Arch. Muséum*, 4, 1844, p. 43-59.
(13) H. J. Lam, *Ann. Biol.*, 28, fasc. 5-6, 1952, p. 57-84.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

CYTOLOGIE. — *Localisation au microscope électronique de l'activité phosphatasique acide dans les cellules β de l'hypophyse de la Grenouille rousse* Rana temporaria. Note (*) de Mme **Jeannine Doerr-Schott**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'hétérogénéité des grains de sécrétion donne aux cellules β de l'hypophyse des Batraciens un aspect particulier. On y observe, simultanément des granulations cyanophiles, acidophiles et de volumineux globules acidophiles. Nous avons suggéré à la suite d'une étude au microscope électronique que ces granules volumineux, particulièrement abondants au moment où s'amorce la phase d'excrétion, pourraient représenter des éléments riches en enzymes lytiques (lysosomes).

Des phosphatases acides ont été mises en évidence dans un grand nombre de tissus glandulaires, et en particulier dans l'hypophyse (Abolins et Abolins, 1949) (1). Mais les méthodes d'observation au microscope optique ne donnaient aucun renseignement ni sur la localisation exacte, ni sur la morphologie des structures riches en phosphatases acides.

L'application de techniques histochimiques appropriées à l'étude des lysosomes au microscope électronique [Essner et Novikoff, 1961 (2); Holt et Hicks, 1961 (3)], nous a permis d'entreprendre l'analyse de la morphologie et de la cytologie fine des structures à activité phosphatasique acide des cellules β de l'hypophyse de la Grenouille rousse.

Matériel et méthodes. — Des fragments d'hypophyse préfixés dans un mélange « formol/calcium » puis traités selon la technique de Gomori modifiée (Deams, 1962) (4), sont déshydratés puis inclus au méthacrylate de butyle-méthyle. Les coupes semi-fines et ultra-fines coupées au microtome Porter Blum sont examinées au microscope électronique Siemens Elmiskop I. Dans ces conditions l'activité enzymatique ne peut être décelée que dans les zones superficielles de la pièce.

Résultats. — Dans les blocs incubés l'activité phosphatasique acide est mise en évidence sous forme de précipités de sels de plomb opaques aux électrons. Nous avons vu de tels précipités dans les cellules β de l'hypophyse de la Grenouille et plus particulièrement dans les volumineux corpuscules (*fig.* 1) de forme ovoïde ou sphérique. Aucune trace de précipité n'a pu être décelée sur les coupes provenant de fragments témoins incubés dans un mélange sans β-glycérophosphate.

La dimension des corpuscules (⊖, 520 mμ; ⦶, 800 mμ) à activité phosphatasique acide, mesurés après les traitements indiqués ci-dessus, est nettement supérieure à celle des granules de sécrétion (⊖, 260 mμ; ⦶, 360 mμ) et des mitochondries; ils sont entourés d'une membrane (*fig.* 2 et 3). Ces formations, dispersées entre les granulations osmiophiles

de taille plus faible, sont particulièrement abondantes dans la zone périnucléaire.

Les précipités de plomb se répartissent de manière irrégulière dans la matrice de ces corpuscules. Nous décrivons ici les aspects les plus caractéristiques que nous avons observés : certains corpuscules contiennent un petit nombre de particules de précipités de plomb dispersées dans la matrice (*fig.* 2), d'autres, par contre, renferment des précipités plus nombreux, amassés sur la plus grande partie de la surface de la structure (*fig.* 3). Dans plusieurs cas la réactivité est plus prononcée au niveau de la membrane périphérique alors que le contenu ne réagit que faiblement.

Nous avons pu noter par ailleurs dans la matrice de certains grains la présence de profils circulaires soulignés par des dépôts plus abondants de sels de plomb (*fig.* 4). Le diamètre de ces profils est voisin de celui des granules de sécrétion, mais leur origine reste à déterminer.

Les images observées pourraient traduire différents niveaux d'activité enzymatique de ces formations.

Les réactions spécifiques n'intéressent d'ailleurs qu'une partie des corpuscules volumineux. A côté des granules à réaction nettement positive se trouvent des structures de taille et d'aspect tout à fait comparables qui ne réagissent pas (*fig.* 1).

Les grains de sécrétion de taille plus faible ne présentent pas de signe d'activité phosphatasique acide. Il faut d'ailleurs souligner que l'aspect des formations positives ne diffère pratiquement pas de celui des formations négatives, elles ne peuvent donc pas être nettement définies sur la base de critères morphologiques, mais les propriétés spéciales de leur contenu sont visualisées grâce aux réactions de mise en évidence de l'activité enzymatique.

Il convient de noter que la plupart des volumineux corpuscules qui présentent une activité phosphatasique acide mise en évidence par les précipités de plomb accumulés dans ces structures après incubation dans le mélange de Gomori, ont une morphologie voisine de celle que présentent certains lysosomes hépatiques, mais dans les cellules glandulaires β de l'hypophyse il est difficile de les distinguer nettement des autres produits glandulaires stockés sous forme de grains. Seule une étude de leur origine et de leur variation au cours des différentes phases du cycle sécrétoire permettra de se prononcer sur leur spécificité.

Dans un travail très récent concernant l'hypophyse de Rat des résultats similaires ont été rapportés (Smith, 1962) ([5]). D'après nos observations

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Hypophyse de Grenouille : cellule β. Précipités de plomb dans les corpuscules ovoïdes. S, granules de sécrétion; G, zone de Golgi (G × 35 000).

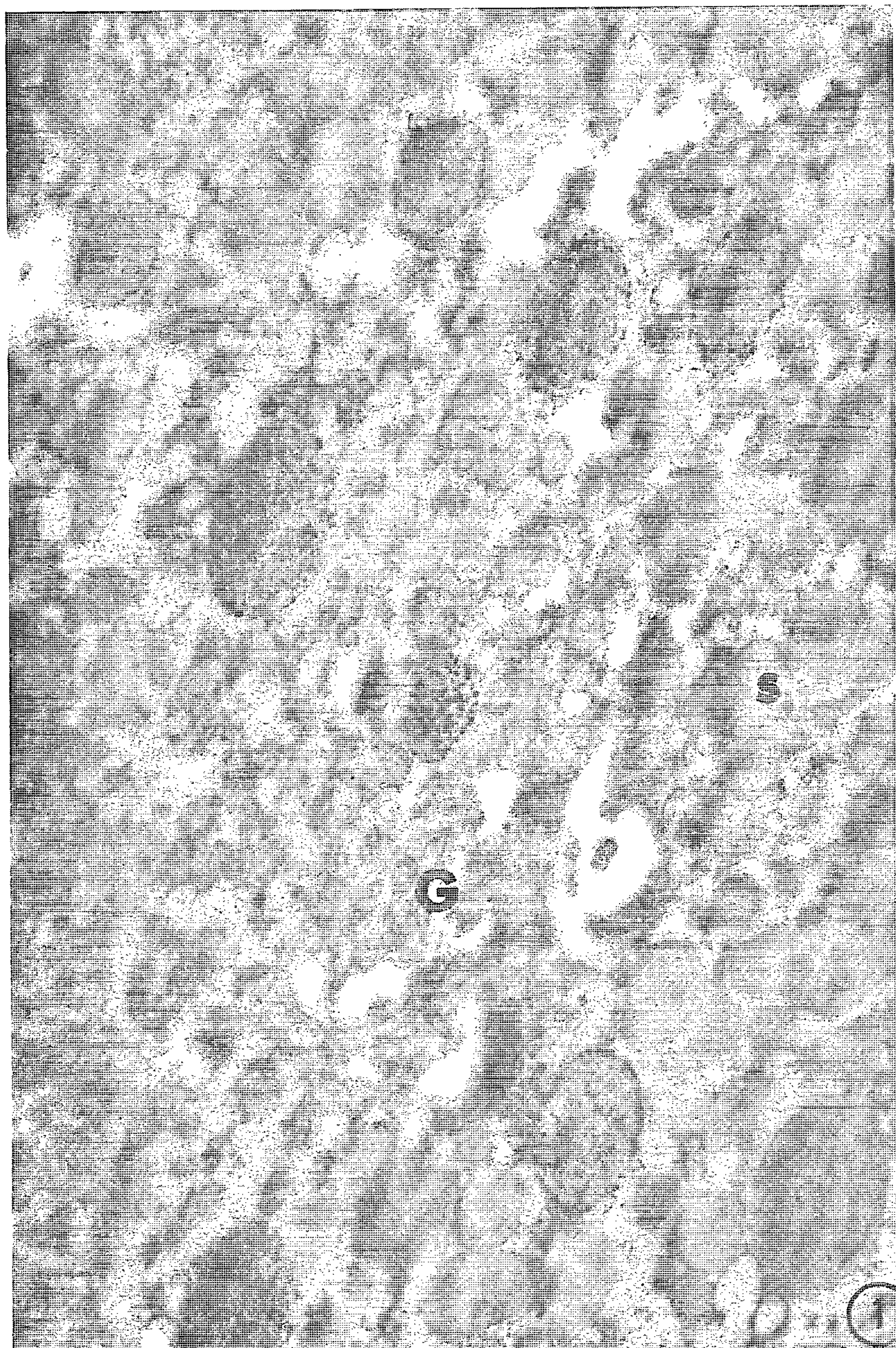
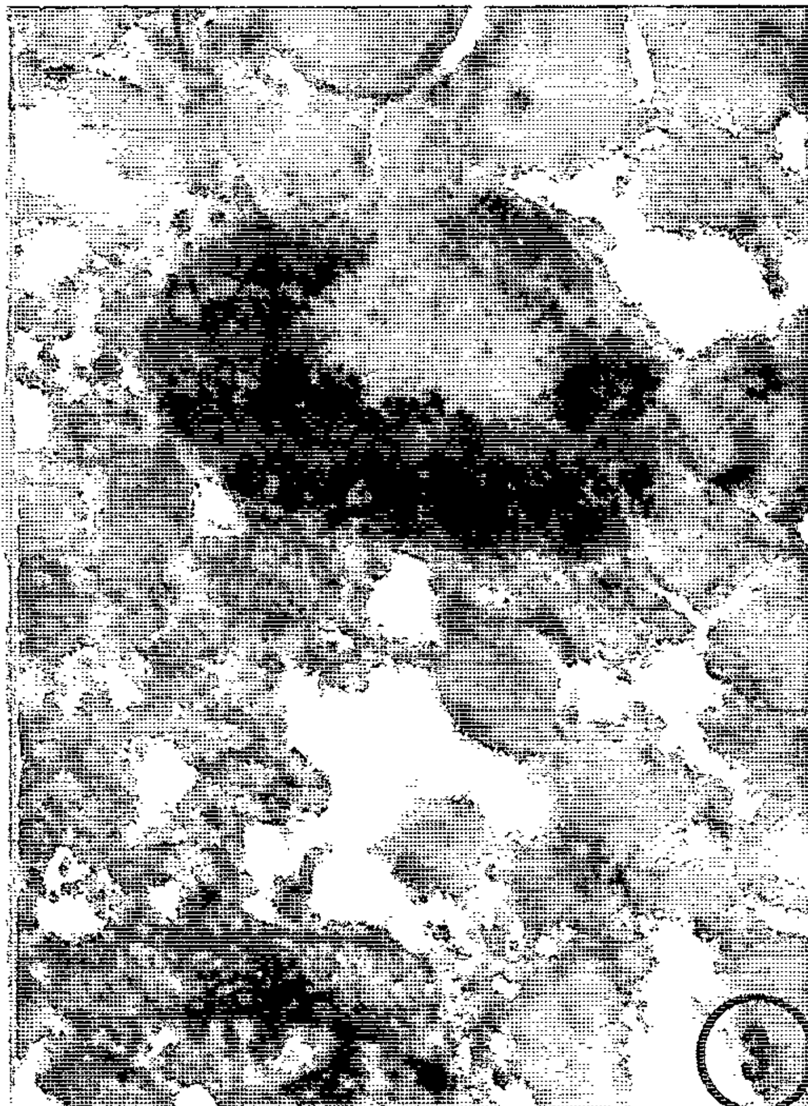

S
G
1

Planche II.





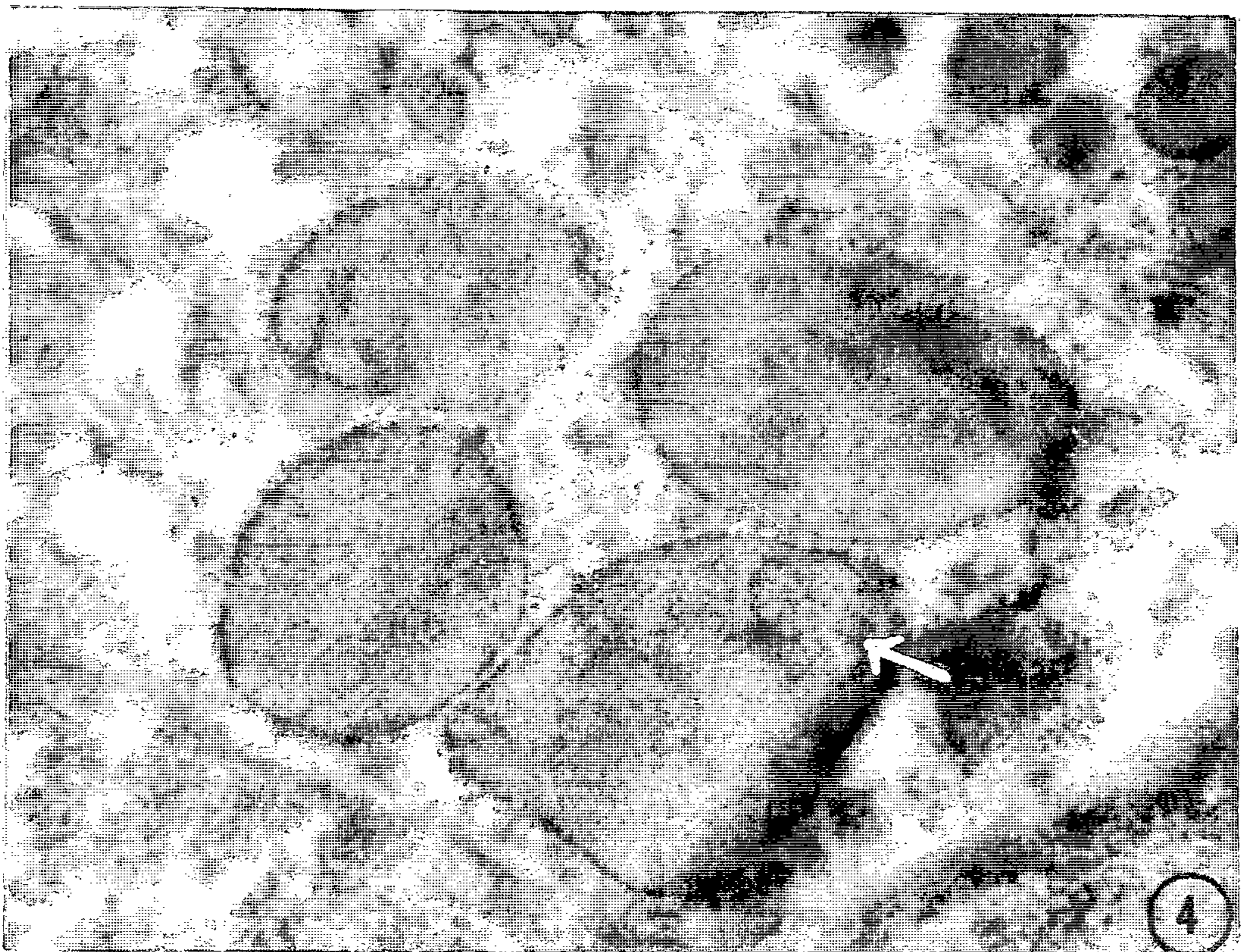


Fig. 2 et 3. — Différents modes de répartition des précipités de plomb dans les corpuscules à activité phosphatasique acide (G × 46 000).
Fig. 4. — Profils circulaires dans un corpuscule ovoïde (→) (G × 50 000).

qui portent sur des hypophyses prélevées au mois de décembre la réaction phosphatasique acide positive décrite par cet auteur au niveau de la zone de Golgi n'a pas pu être mise en évidence (*fig.* 1) chez la Grenouille à cette époque.

L'étude de la répartition de l'activité phosphatasique acide dans les cellules hypophysaires nous permet néanmoins de conclure à la présence de deux types de structures dont le contenu est distinct. Il ne nous est cependant pas encore possible de dire si cette dualité (présence ou absence de phosphatase acide) correspond à la dualité des réactions tinctoriales (acidophilie, basophilie) observée au niveau des grains et corpuscules des cellules β en histologie classique.

(*) Séance du 27 janvier 1964.
(1) L. Abolins et A. Abolins, *Nature*, 164, 1949, p. 455.
(2) E. Essner et A. B. Novikoff, *J. Biophys. Bioch. Cytol.*, 9, 1961, p. 773.
(3) S. J. Holt et R. M. Hicks, *J. Biophys. Bioch. Cytol.*, 11, 1961, p. 47.
(4) W. Th. Deams, *Thesis*, 1962.
(5) R. E. Smith, *J. Biophys. Bioch. Cytol.*, 19, 66 A Abstracts, 1963, p. 159.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences et* Département des Applications biologiques *du C. R. N. de Strasbourg, C. N. R. S.*).

PHYSIOLOGIE. — *Étude de l'évolution de la calcémie chez le Rat privé de facteur exogène d'utilisation du calcium. Observation d'un comportement différant avec le sexe.* Note (*) de M. **Paul Louis Fournier** et Mlle **Yvonne Dupuis** (1), présentée par M. Robert Courrier.

En l'absence d'un apport exogène de facteur d'utilisation du calcium, la calcémie du jeune Rat s'effondre dans les jours qui suivent le sevrage. A partir de la puberté, on note un relèvement important de la calcémie des femelles.

Si dès le sevrage, le Rat reçoit un régime bien constitué, offrant notamment le calcium dans les conditions de quantité et d'équilibre les plus satisfaisantes, il présente après quelques jours tous les signes d'une carence physiologique en cet élément. Les manifestations de cette carence sont celles de l'hypoparathyroïdisme et du rachitisme expérimental qui toutes semblent découler d'un effondrement précoce de la calcémie.

Afin de prévenir l'apparition de ces divers troubles, le régime doit obligatoirement comporter un facteur d'utilisation du calcium. Classiquement, le facteur qui convient le mieux est la vitamine D. Mais les désordres observés en l'absence de cette vitamine peuvent aussi bien être évités par la présence dans le régime de lactose ou de l'un des nombreux autres composés qui, comme lui, sont actifs sur l'utilisation du calcium (2).

La plupart des expériences qui ont permis d'établir ces faits n'ont duré que quelques semaines pendant lesquelles les animaux privés d'apport exogène de facteur d'utilisation calcique ont bientôt présenté une calcémie constamment très abaissée. Cette hypocalcémie est-elle définitive ? Sinon, sans apport exogène de facteur d'utilisation, l'animal trouve-t-il, en lui-même, les conditions lui permettant de mieux utiliser le calcium ? Nos observations permettent de répondre à ces questions.

Conditions expérimentales. — Le présent travail ne comporte la mise en œuvre d'aucune expérience particulière. Il est le relevé de plusieurs centaines de résultats obtenus à propos de l'étude expérimentale des facteurs d'utilisation calcique.

Toutes les expériences ont été réalisées selon le même schéma : dès le sevrage, les rats sont répartis en deux lots comparables. Pour cette répartition il est tenu compte de la portée d'origine, du poids et du sexe de l'animal. Les rats du premier lot dit lot « témoin » reçoivent un régime de composition centésimale suivante : amidon de blé, 69,5 ; caséine purifiée, 18 ; huile d'arachide, 8 ; mélange salin (3), 3 ; mélange vitaminique (4), 1 ; acétate d'axérophtol, 0,0002 ; TiO_2, 0,5. Ce régime renferme du calcium en quantité normale (0,6 %) et équilibrée (Ca/P = 1,6). Il n'est pas ajouté de vitamine D. Le régime des rats du deuxième lot dit lot « lactose » ne diffère du précédent que par la substitution de 20 % de lactose à une

même proportion d'amidon. Deux fois par semaine on note le poids des animaux et la quantité de nourriture qu'ils ingèrent.

Le plus généralement, les rats sont sacrifiés après avoir reçu leur régime pendant trois ou quatre semaines. Mais parfois l'expérience a duré plus d'une année. Dans tous les cas on détermine la calcémie. Pour quelques animaux, le calcium sérique d'un même rat a été dosé à différents âges, du sang étant prélevé de temps en temps par incision de la queue. Le calcium sérique est dosé par la méthode de Kingsley et Robnett ([5]).

Résultats. — Nous avons observé à diverses reprises un relèvement de la calcémie chez des rats du lot témoin. Un examen plus attentif des circonstances de ce relèvement conduit à considérer l'âge et le sexe des animaux.

	Age des rats.					
	1 à 2 mois.		3 à 5 mois.		5 à 13 mois.	
	Calcémie (mg/l).	Nombre de rats.	Calcémie (mg/l).	Nombre de rats.	Calcémie (mg/l).	Nombre de rats
Lot témoin :						
Femelles	62 ± 8	130	89 ± 11	40	92 ± 6	14
Mâles	63 ± 7	98	60 ± 10	21	73 ± 18	14
Lot lactose :						
Femelles	98 ± 8	72	97 ± 8	21	101 ± 6	11
Mâles	99 ± 9	54	98 ± 5	8	100 ± 5	7

Avec une calcémie moyenne très proche de 100 mg/l, les rats du lot lactose sont normaux quel que soit leur âge et leur sexe. Les rats du lot témoin se comportent différemment :

1° Les animaux jeunes, d'âge compris entre un et deux mois ont, sans distinction de sexe, leur calcémie très abaissée;

2° Entre trois et cinq mois on observe, chez les femelles, un relèvement de la calcémie, tandis que les mâles restent profondément hypocalcémiques;

3° Après cinq mois et jusqu'à un âge déjà avancé, la calcémie des femelles reste relevée à niveau constant, toujours en dessous de la normale. La calcémie du mâle tend-elle à s'élever ? La valeur moyenne qui traduirait cette tendance est sans signification du fait d'une dispersion anormalement forte de résultats numériquement insuffisants.

Discussion. — Ces résultats indiquent clairement que les femelles, bien mieux que les mâles, tendent vers une restauration de la calcémie. Notons que cette restauration n'est pas totale et qu'elle se fait à un âge déterminé. Quelles sont les raisons de cette discrimination sexuelle ?

Toute intervention exogène serait hors de cause si le régime était rigoureusement exempt de facteur ou si le besoin du Rat en facteur d'utilisation ne variait pas avec l'âge. Les constituants du régime comportent certainement des composés actifs, en quantité inférieure aux besoins en période de croissance active du squelette, mais dont il faut peut être

tenir compte lorsque la vitesse de croissance diminue. C'est justement à l'âge où la croissance des femelles s'atténue que leur calcémie se rétablit, tandis que les mâles, dont la croissance demeure rapide restent profondément hypocalcémiques.

Cependant, un effet exogène semble très peu vraisemblable car on comprendrait mal, en dépit de différences réelles dans la vitesse de croissance des animaux selon leur âge, que les mêmes facteurs totalement incapables d'empêcher la chute de la calcémie puissent brusquement ensuite en remonter le niveau. Bien au contraire, on considère que pour un facteur donné, les quantités propres au maintien d'une fonction sont bien inférieures aux doses nécessaires pour la rétablir. De plus, le rétablissement de la calcémie chez les femelles n'est pas comparable aux effets exercés par les facteurs exogènes de l'utilisation calcique sur la carence physiologique. L'administration d'un tel facteur accroît l'absorption et l'utilisation du calcium, pendant que la calcémie revient promptement au niveau normal ([6]). Tandis que des femelles de quatre mois dont la calcémie est remontée de 60 à 85 mg/l n'absorbent et ne retiennent pas mieux le calcium que leurs frères du même âge dont la calcémie n'est pas remontée.

L'examen des circonstances dans lesquelles les femelles améliorent le niveau de leur calcémie fournit des données beaucoup plus suggestives. L'amélioration survient entre le deuxième et le troisième mois. Or, pour la souche dont nous disposons, l'âge de deux mois est celui de la puberté.

Des articles généraux traitent de l'intervention des œstrogènes dans les phénomènes relatifs à l'utilisation du calcium ([7]). Retenons-en que l'action de la folliculine, chez l'Oiseau, a été bien prouvée, du stade de l'absorption calcique ([8]) à celui de l'ossification ([9]). Expérimentalement, l'action des œstrogènes est, pour le Mammifère, beaucoup moins nettement établie. Chez l'Homme, cette action est surtout déduite des troubles de l'ossification qui accompagnent l'arrêt de la production hormonale, ou jugée d'après les résultats obtenus dans le traitement de ces troubles par l'administration d'œstrogènes. Bien qu'il ne mette en œuvre aucune préparation hormonale, le présent travail pourrait constituer, dans des conditions expérimentales très simples, une preuve expérimentale directe de l'action favorable chez le Mammifère, des œstrogènes sur l'utilisation du calcium.

Que, chez le mâle, la puberté n'entraîne pas une correction équivalente des effets de la carence s'accorde avec le fait que, dans le domaine de l'utilisation calcique, les androgènes sont considérés comme beaucoup moins actifs que les œstrogènes.

Par quel mécanisme les œstrogènes agissent-ils sur le niveau de la calcémie ? Présentement, ils interviennent en plein syndrôme de type hypoparathyroïdien. On admet classiquement, que la parathyroïde essaye de maintenir normal le niveau de la calcémie en solubilisant une infime fraction de l'immense réserve calcique osseuse. En l'absence de facteur

exogène de l'utilisation du calcium, la parathyroïde s'hypertrophie, mais sa sécrétion reste sans action sur la calcémie. Pour beaucoup de mâles, un tel état d'hyperplasie parathyroïdienne avec calcémie à 60 mg/l dure toute la vie.

La sécrétion de l'ovaire réactive-t-elle la parathyroïde ? La folliculine se substitue-t-elle à la parathormone pour solubiliser le calcium osseux ? La relation entre les deux glandes ne semble pas si directe, leur effet sur la calcémie étant, chez l'Oiseau, bien différent : la parathormone augmente la fraction ionisée du calcium sanguin, alors que les œstrogènes relèvent la calcémie par formation d'une combinaison du calcium avec une phosphoprotéine (10).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme J. Gambier et de Mlle H. Saussay.

(2) P. Fournier et Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3573.

(3) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.

(4) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 49.

(5) G. R. Kingsley et O. Robnett, *Amer. J. Clin. Pathol.*, 27, 1957, p. 223.

(6) P. Fournier et Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1649.

(7) Y. Raoul et C. Marnay, *Ann. Nutr. et Alim.*, 15, 1961, p. 231.

(8) J. Clavert et J. Benoit, *C. R. Soc. Biol.*, 136, 1942, p. 509.

(9) J. Benoit et J. Clavert, *C. R. Soc. Biol.*, 139, 1945, p. 728.

(10) M. R. Urist, N. M. Deutsch, G. Pomerantz et F. C. Mc Lean, *Amer. J. Physiol.*, 199, 1960, p. 851.

(*Laboratoire de Physiologie des Vitamines, 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.*)

NUTRITION. — *Chronologie des apports alimentaires et capacités de protéinogenèse et de lipidogenèse chez le Rat en croissance : Étude des régimes croisés, riches et pauvres en protides.* Note (*) de Mme **Mireille Morin-Jomain**, MM. **Jean Abraham** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. Robert Courrier.

Des travaux anciens (1) indiquaient que des restrictions alimentaires imposées au début de la croissance et suivies d'un retour à des rations abondantes favorisaient la lipogenèse et fournissaient des animaux très gras. On pensait, notamment, que la limitation d'azote chez le sujet très jeune ralentissait la protéinogenèse de façon irréversible quelle que soit l'abondance des apports protéiques ultérieurs. Il était intéressant de reprendre ce problème dans des conditions nutritionnelles strictement définies.

Conduite des essais. — Le protocole expérimental consistait à croiser des régimes à taux protidiques différents (caséine supplémentée par la cystine) chez le Rat mâle Wistar CF pesant initialement 60 à 70 g. Deux essais successifs ont été effectués; les lots BH (2) recevaient pendant 16 jours un régime à 4 % de caséine, puis un régime à 25 % de caséine pendant 17 jours dans le premier essai (BH_1) et pendant 14 jours dans le second (BH_2). Les lots HB étaient placés successivement au régime à 25 % de caséine (16 jours dans chaque essai) avant de recevoir le régime à 4% de caséine [13 jours dans le premier essai (lot HB_1) et pendant 14 jours dans le second essai (lot HB_2)]. Ce second essai a été suivi d'une troisième période de régime à 15 % de caséine pour la moitié des animaux de chaque lot et cela pendant 16 jours. Dans tous les cas, il s'agissait de rations parfaitement équilibrées du point de vue vitaminique et minéral. Les critères suivants ont été retenus : gain de poids, ingérés total et protidique, indice de consommation (I. C.), coefficient d'efficacité protéique (C. E. P.), composition corporelle.

Résultats expérimentaux. — Les variations pondérales sont reportées dans les graphiques A et B ainsi que dans le tableau I, qui indique les résultats globaux de chaque essai.

Dans chaque essai le gain de poids total après les deux premières périodes est le même pour les deux lots. Dans l'essai no 1, l'ingéré total étant identique, il s'ensuit que les indices de consommation et les C. E. P. ont la même valeur pour chacun des deux lots.

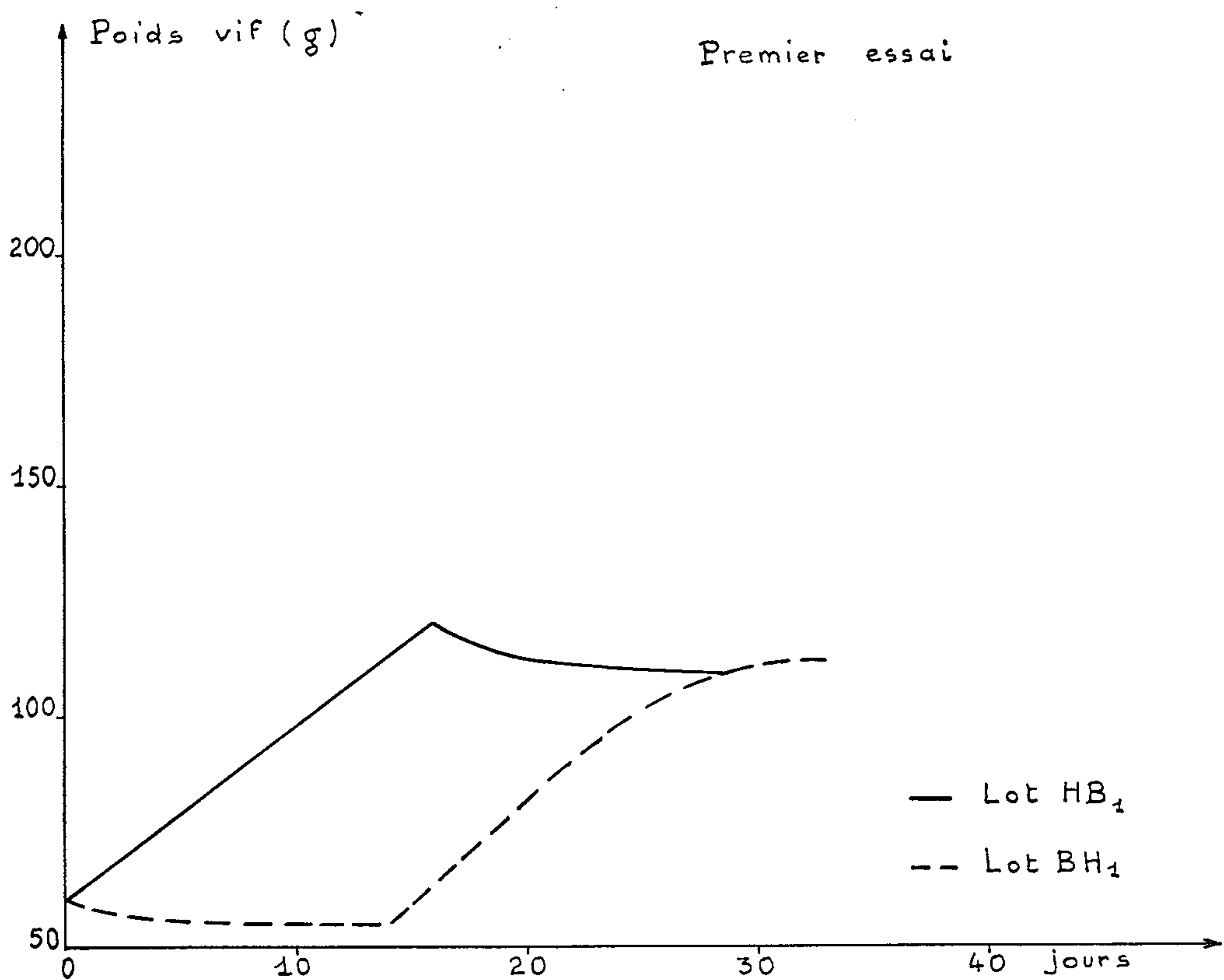
L'analyse corporelle pratiquée d'après une nouvelle méthode (3) a fourni les résultats qui figurent dans le tableau II.

On voit clairement qu'à poids vif égal, une subcarence d'azote imposée peu après le sevrage, loin de favoriser la lipogenèse, fournit au contraire

TABLEAU I.

Variations pondérales et ingérés des animaux.

Lots.	Gain de poids total (g).	Ingérés totaux (g).	Indice de consommation.	Coefficient d'efficacité protéique.
	Périodes croisées.			
BH_1	+51,2	264	5,2	1,42
HB_1	+49,3	265	5,4	1,37
BH_2	+81,4	407	5,0	1,54
HB_2	+80,4	525	6,5	1,18
	Troisième période à 15 % de caséine.			
BH_2	+52,7	278	5,3	1,47
HB_2	+75,9	276	3,6	2,13



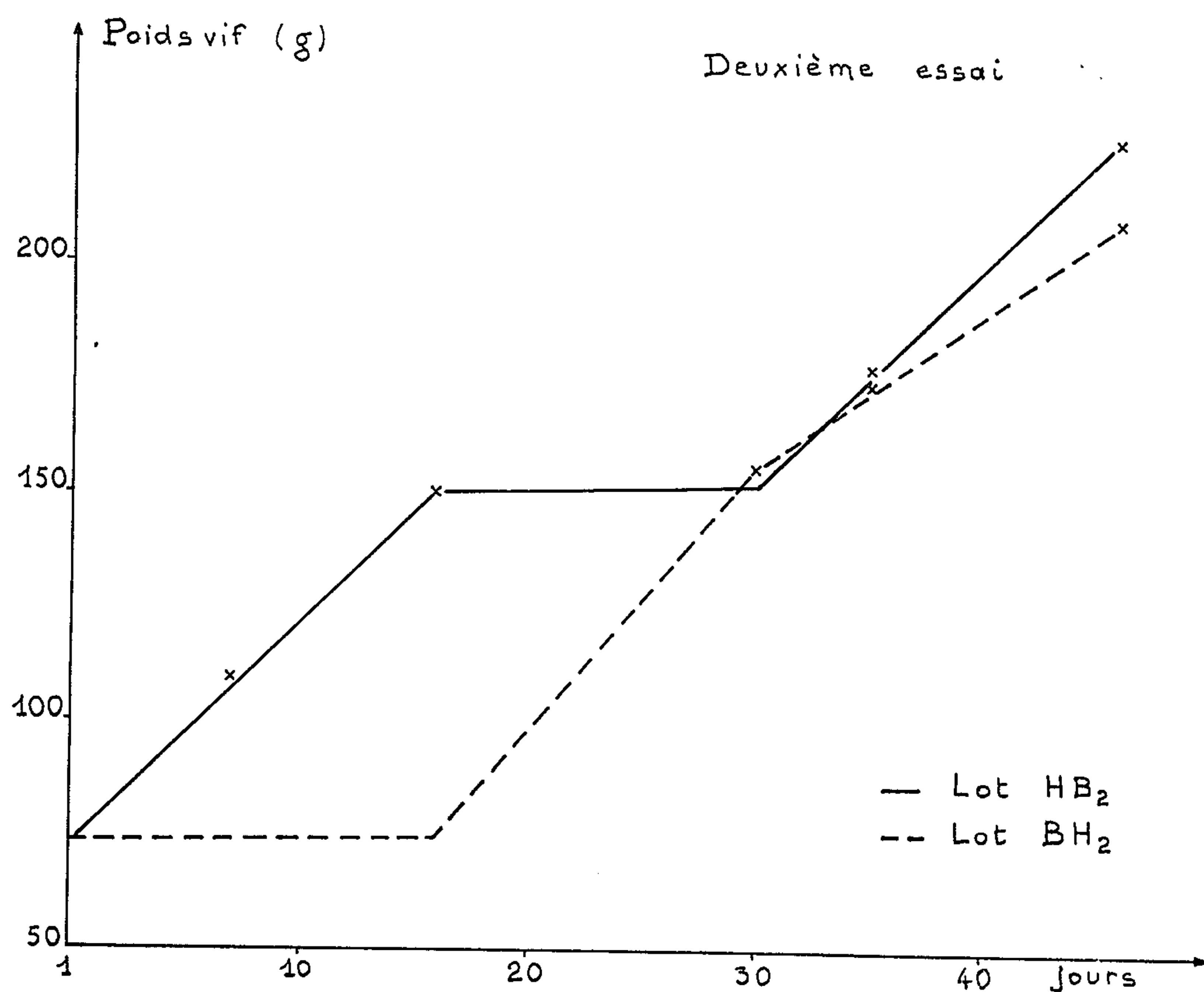
Graphique A. — Variations pondérales des animaux au cours du premier essai.

des animaux plus maigres que ceux qui ont été très largement ravitaillés avant d'être limités en protides; le fait est particulièrement visible dans l'essai n° 1. Les résultats obtenus après la troisième période de l'essai n° 2, c'est-à-dire après 16 jours d'un régime à 15 % de caséine, méritent quelques

TABLEAU II.

Composition corporelle des animaux.

Lots.	Poids vif (g).	Protéines totales (g).	Protéines (%).	Lipides totaux (g).	Lipides (%).	Eau totale (g).	Eau (%).
			Périodes croisées.				
BH_1	111,8	20,9	18,7	6,6	5,9	80,9	72,4
HB_1	109,9	20,2	18,4	9,6	8,7	76,8	69,9
BH_2	149,8	26,8	17,9	14,3	9,5	104,3	69,6
HB_2	144,3	27,1	18,8	15,3	10,6	97,5	67,6
			Troisième période à 15 % de caséine.				
BH_2	204,6	39,7	19,4	18,3	8,9	140,5	68,7
HB_2	219,0	41,1	18,8	24,2	11,1	147,0	67,1



Graphique B. — Variations pondérales des animaux au cours du deuxième essai.

commentaires, car le comportement des deux lots est différent. Les gains de poids sont plus accentués lorsque ce régime succède à une ration pauvre en azote bien que les ingérés soient identiques dans les deux lots; l'indice de consommation est également supérieur dans le lot HB_2 ainsi que le C.E.P. et le pourcentage des lipides corporels : en valeur absolue la lipogenèse

a été deux fois plus intense dans le lot HB_2 (9 g) que dans le lot BH_2 (4 g) alors que la quantité de protéines synthétisées restait de même ordre (13 et 14 g).

En résumé, un déficit quantitatif de protides alimentaires imposé à des rats mâles de 60 à 70 g ne perturbe pas leurs facultés anabolisantes lorsqu'on restaure un niveau azoté élevé. Les différents critères retenus au cours de cette expérience ne semblent pas influencés par l'âge auquel le rat reçoit un apport optimal de protéines. La pente des courbes de croissance lors de l'attribution du régime à 25 % de caséine est identique que ce régime soit alloué au début de l'essai ou après 16 jours de subcarence protéique. Les capacités de synthèse ne sont pas touchées par une restriction initiale d'azote. Dans nos conditions expérimentales, on n'observe pas un engraissement corporel du fait de la limitation protidique imposée en début de croissance. Bien plus, dans l'essai n° 1 où les poids vifs sont finalement identiques dans les deux lots, les rats de la série BH sont plus maigres que ceux de la série HB. Par ailleurs, au cours de la troisième période à 15 % de caséine, il y a plus de lipides corporels synthétisés dans le lot HB_2 que dans le lot BH_2; il semblerait donc qu'un niveau protéique très élevé établi chez le jeune animal favorise une lipogenèse ultérieure.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) C. P. Mc Meekan, *in* L. A. Maynard et J. K. Loosli, *Animal Nutrition*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, Toronto, London, 1956.

(2) Les lettres B et H représentent les niveaux protidiques « Bas » et « Haut » et l'ordre dans lequel elles sont placées correspond à l'ordre chronologique de ces différents apports azotés.

(3) J. Abraham, M. Morin-Jomain, J. Peretianu et R. Jacquot (sous presse).

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Étude comparée de la régénération chez des Planaires peuplant des biotopes différents; durée de la régénération chez des formes épigées et cavernicoles.* Note (*) de Mlle **Nicole Gourbault**, transmise par M. Albert Vandel.

L'étude des phénomènes de régénération chez les Planaires, tant du point de vue histologique qu'expérimental, a fait l'objet de très nombreux travaux. Ceux-ci ont toujours porté sur des espèces de Triclades communes et ubiquistes. Aussi avons-nous pensé qu'il était intéressant d'étudier les modalités de la régénération chez les planaires cavernicoles et de les comparer avec celles d'espèces épigées. Nous avons choisi les trois espèces suivantes :

— une espèce épigée bien connue : *Polycelis felina;*

— une forme propre au milieu hypotelminorhéique [1] : *Fonticola vitta;*

— et une espèce cavernicole : *Plagnolia vandeli* [2], qui a servi de point de départ à ce travail.

1. Nous avons étudié en détail la régénération chez *Plagnolia vandeli*, qui se présente le plus souvent sous forme asexuée. Nous avons constaté que les processus de la régénération de cette planaire cavernicole sont semblables, du point de vue morphologique, à ceux qui ont été mis en évidence chez les planaires de surface. Les individus, sectionnés en leur partie médiane, en arrière du cerveau et en avant du pharynx, ont toujours régénéré normalement. Tous les sujets en expérience ont été étudiés à la loupe, sur le vivant, puis sur clichés photographiques pris à intervalles réguliers. Les documents photographiques nous ont permis d'étudier les variations de la forme et de la taille au cours de la régénération. Ils nous ont permis de reconnaître que la régénération d'un fragment de *Plagnolia vandeli* se déroule toujours de façon semblable :

— au bout de 15 jours, le fragment opéré présente une cicatrisation nette de la blessure;

— au bout d'un mois, on observe la formation du blastème de régénération qui apparaît sous forme d'une ligne blanche, opaque, plus ou moins longue, mais dont la largeur est toujours plus faible que celle du fragment résultant de la section;

— après six semaines, le blastème de régénération s'est suffisamment développé pour qu'il soit possible de mesurer sa taille;

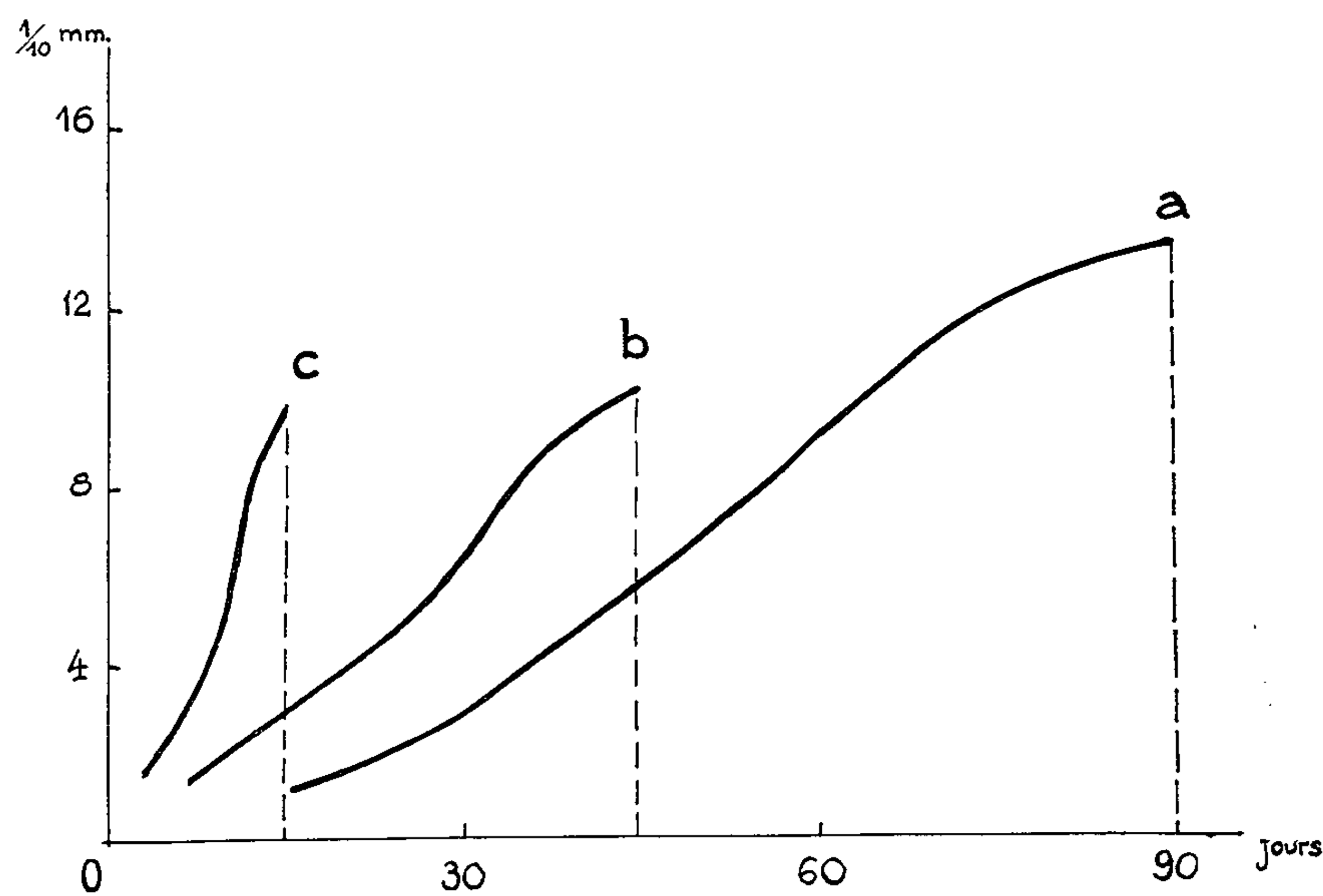
— il continuera à s'accroître rapidement pendant un mois encore;

— 90 jours après l'opération, il a atteint sa taille maximale;

— on assiste alors au début du phénomène de morphallaxie; il devient, dès lors, impossible de distinguer le blastème de régénération de la souche qui lui a donné naissance. L'apparition de la morphallaxie se traduit par

des transformations morphologiques importantes. Nous fixons la durée de la régénération à l'intervalle compris entre le jour où la section a été pratiquée et le moment où se manifeste la morphallaxie. Nous avons étudié l'évolution du fragment en régénération, qui subit une perte de poids importante et une refonte complète ([3]); et nous avons traduit ces phénomènes, en dressant une courbe de croissance des régénérats (*fig.* 1 *a*).

Chez les deux autres espèces étudiées, le déroulement du processus de régénération est semblable, mais la durée du phénomène est très différente.



Courbes de la croissance en longueur
des blastèmes de régénération de fragments postérieurs de :
(*a*) *Plagnolia vandeli;* (*b*) *Fonticola vitta;* (*c*) *Polycelis felina.*

2. *Fonticola vitta :*

— la cicatrisation est plus rapide que chez l'espèce cavernicole. Elle est inférieure à 8 jours;

— dès le 15e jour, le blastème de régénération est constitué et atteint une taille suffisante pour pouvoir être mesuré;

— jusqu'au 30e jour, il continue à s'accroître;

— le 45e jour, il a atteint sa taille maximale;

— les phénomènes de morphallaxie commencent à se manifester. L'individu qui peut dès lors être alimenté croît très vite et acquiert en peu de temps la taille de l'animal adulte.

3. *Polycelis felina* ([4]) :

— la cicatrisation est achevée dès le 4e jour;

— au bout de 8 jours, le bourgeon de régénération apparaît très nettement : il est encore dépigmenté;

— le bourgeon s'accroît rapidement jusqu'au 16e jour; à ce moment se produit le phénomène de morphallaxie.

Les courbes, construites pour chaque espèce, traduisent la vitesse de régénération du blastème. Elles sont reportées sur la figure ci-jointe. Ces courbes présentent sensiblement la même allure : courbes régulières, en forme de S; la vitesse de croissance est maximale lorsque la pente de la courbe est la plus forte.

La comparaison des trois courbes fait apparaître clairement les différences qui se manifestent entre les trois espèces, quant à la durée du temps nécessaire à la régénération de fragments semblables. La durée de régénération est la plus courte pour l'espèce épigée. L'espèce hypotelminorhéique exige une durée trois fois supérieure pour régénérer. L'espèce cavernicole demande une durée six fois supérieure.

Comment interpréter ces résultats ?

— On a reconnu depuis longtemps que le métabolisme des cavernicoles est ralenti par rapport à celui des formes épigées voisines.

Cette conclusion s'accorde avec nos propres résultats.

On peut admettre qu'une différence de métabolisme entre ces trois espèces rend compte des différences relevées dans la vitesse de régénération.

— L'étude histologique de la migration des néoblastes, qui est actuellement entreprise, doit également pouvoir apporter en ce domaine des renseignements importants.

En conclusion, nous reconnaîtrons que des différences importantes et caractéristiques dans la durée de la régénération ont été relevées chez trois Planaires peuplant des biotopes différents (épigé, hypotelminorhéique, hypogé).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) M. Meštrov, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2677.
(2) P. de Beauchamp et N. Gourbault, *Ann. Spéléologie* (sous presse).
(3) M. Abeloos, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 64, 1930, p. 1-152.
(4) A. Vandel, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 55, 1922, p. 343-518.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Toulouse et Laboratoire Souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

BIOLOGIE. — *Observations sur le développement de* Tergipes despectus (*Gastéropodes, Nudibranches*). Note (*) de M. **Jean Tardy**, transmise par M. Albert Vandel.

Récolte sur l'hydraire *Obelia geniculata* d'une larve véligère de *Tergipes despectus*, description des métamorphoses et croissance. Comparaison avec d'autres Éolidiens et discussion.

Lorsqu'on effectue des grattages d'*Obelia geniculata* (Linné), il est assez fréquent de trouver, surtout dans les premiers mois de l'année ([1]), d'assez nombreux exemplaires de *Tergipes despectus* (Johnston) d'âge et de taille très variables et leurs pontes.

Ces pontes forment de petites capsules arrondies fixées en général sur les hydrocaules ou sur les hydrorhizes par un court pédoncule. Les œufs sont peu nombreux et le zygote est pauvre en vitellus, en sorte que son diamètre atteint seulement 80 μ.

Au bout de 5 jours environ, à 20°C, les véligères se libèrent et mènent une vie pélagique et trophique. Elles n'ont alors pratiquement aucune réserve de vitellus. La coquille est plus déprimée transversalement que celle de *Capellinia exigua* et d'*Eubranchus cingulatus;* elle appartient au type 2 de Thompson ([2]), elle est entièrement transparente et irisée et laisse voir l'anatomie de la larve qui a été représentée dans des figures classiques par plusieurs auteurs dont Pelseneer ([3]) et de Nordmann ([4]). Ces larves sont parfaitement adaptées à la vie pélagique par suite de leur vélum bien développé, de leur faible densité (le volume des tissus de la larve est très faible par rapport à celui de la cavité de la protoconque). Les véligères sont de fait parmi les larves les plus actives du plancton.

Nos connaissances sur la biologie et l'écologie de cette espèce sont encore trop fragmentaires pour évaluer de façon précise la durée de vie pélagique. Cependant, si cette phase présente essentiellement une signification trophique, permettant la croissance et la métamorphose (ce qui me paraît vraisemblable), il est probable qu'elle n'excède pas un mois et dans des conditions optimales, 15 ou même 8 jours.

Parmi les très jeunes stades de *Tergipes despectus* rampant sur les *Obelia geniculata*, j'ai eu la chance de trouver une véligère fixée par l'extrémité de son pied sur un hydrocaule, dans une position identique à celle des véligères de *Capellinia exigua* en voie de métamorphose ([2]). Cette véligère s'est révélée par la suite être celle d'un *Tergipes despectus*.

Il ne m'a pas été possible de vérifier si le vélum était encore bien développé, car dans la phase de métamorphose, la véligère est immobile et du fait de sa rétraction dans la protoconque entièrement remplie par la masse viscérale sans aucune trace de vitellus, ni le tube digestif, ni les lobes hépatiques, ni le muscle rétracteur ne sont visibles. Alors que chez

la véligère venant d'éclore, les tissus transparents qui tapissent la protoconque forment un sac dans lequel on voit les différents organes cités précédemment. 20 h environ après sa capture, la larve en question perdit sa coquille : c'est sous la forme d'une « limapontioïde » de 200 μ de long en extension, qu'elle reprit son activité en attaquant un hydrante.

La limapontioïde de *T. despectus* se distingue de celle de *C. exigua* par deux caractères principaux :

— Le mufle est plus effilé que la partie viscérale, le corps plus allongé, plus fusiforme (alors que chez *C. exigua* la partie céphalique est de beaucoup la plus volumineuse), peut-être est-ce en relation avec le mode de nutrition de *Tergipes*, car je les ai vu enfoncer leur mufle jusqu'au fond de l'hydrothèque pourtant étroite et profonde d'*Obelia geniculata* et même de *Gonothyrea loveni* afin de brouter complètement l'hydrante qui s'y était rétracté.

— Le tissu hépatique est plus ou moins marbré de sombre et la pigmentation s'intensifie avec le développement de la larve.

Celle-ci, ainsi que d'autres, prises à peu près au même stade, se sont développées au laboratoire. Pour cette espèce comme pour beaucoup de Gastéropodes, nous avons observé en élevage de grandes variations dans la vitesse de croissance. Ce sont les rhinophores qui apparaissent les premiers, très tôt, sous forme de bourrelets, puis à la taille de 0,3-0,4 mm, le premier groupe de papilles I_D et I_G presque simultanément; ensuite vers 0,8 mm, à partir du lobe gauche du foie apparaissent au fur et à mesure de la croissance, toutes les autres papilles du côté droit et du côté gauche; II_G au niveau de l'anus, II_D en arrière de l'anus, III_D, etc., ces papilles se disposant en alternance de part et d'autre du corps de l'animal, tandis que les palpes n'apparaissent que tardivement à la taille de 1,1-1,2 mm, alors que les rhinophores ont approximativement leurs proportions définitives.

Mes observations en aquarium ont cessé à ce stade, mais les récoltes à la grève révèlent que les *Tergipes despectus* sont sexuellement mûrs avant la poussée de toutes les papilles, à une taille bien inférieure au maximum.

A la suite de ces observations, plusieurs questions se posent :

1° La métamorphose de la véligère de *T. despectus* dépend-t-elle d'une espèce d'Hydraire et y a-t-il une relation spécifique entre l'hôte et le prédateur ?

S'il est vraisemblable que la présence de Campanulariidés, voir même d'*Obelia*, est nécessaire à la métamorphose de la véligère de *T. despectus*, il est impossible d'être pour l'instant affirmatif sur ce point.

2° Quelle est la durée de la phase immobile pendant laquelle la véligère se métamorphose ?

Elle est supérieure à 20 h à 15-16° : en effet le grattage d'Hydraires a été effectué à marée basse vers 12 h dans une flaque d'eau et la récolte examinée peu après. Le lendemain vers 8 h la véligère en question avait perdu sa protoconque. Il est vraisemblable que la durée de la métamorphose en ce qui concerne la phase fixée est de courte durée comme chez *Capellinia exigua*, ce qui expliquerait la rareté de ce stade par rapport au nombre d'individus de tous âges récoltés dans les grattages des Hydraires observés.

3° De Nordmann (4) a décrit et représenté pour une espèce de la mer Noire, *T. edwardsii*, des formes larvaires planctoniques où le velum coexistait avec les rhinophores et les premières papilles. Ses figures sont reproduites dans la plupart des traités d'Embryologie.

Cette évolution classique est en contradiction avec les observations rapportées par Schultze (5), Vannucci et Hosoe (6), Rasmussen (7), K. V. Rao (8) et K. V. Rao et G. Alagarswamy (9), pour diverses espèces, comme avec les miennes portant sur des Éolidiens de genres très différents, où la disparition de l'appareil vélaire précède toujours l'apparition de tout appendice.

Il semble donc que *T. edwardsii*, espèce encore bien mal connue, fasse exception à ce mode d'évolution général.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) J. Tardy, 87e *Congrès Sociétés Savantes*, 1962, p. 1217-1227.
(2) T. E. Thompson, *Proc. malocol. Soc. London*, 34, n° 5, 1961, p. 233-238.
(3) P. Pelseneer, *Mém. Acad. R. Belg.*, Cl. Sc., série II, 3, n° 6, 1911, p. 1-167.
(4) de Nordmann, *Ann. Sc. Nat. Zool.* (3), 5, 1846, p. 109-160, 1 planche.
(5) M. Schultze, *Wiegm Arch.*, 1, 1849, p. 268-279.
(6) M. Vannuci et K. Hosoe, *Bol. Inst. Ocean.*, 4, 1953, p. 103-120, *pl.* 1-6.
(7) E. Rasmussen, *I. Vidensk. Medd. fra Dansk Naturh. Foren.*, 107, 1944, p. 207-333.
(8) K. V. Rao, *J. Mar. Biol. Ass. India*, 3, nos 1 et 2, 1961, p. 186-197.
(9) K. V. Rao et G. Alagarswamy, *Ibid.*, 2, 1960, p. 6-16.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Poitiers.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur les variations du pouvoir inhibiteur des facteurs* Gm (*a*) *et* Gm (*b*) *en fonction de la présence du facteur* Gm (*like*) *dans le sérum humain.* Note (*) de MM. **Jacques Ruffié**, **Jean Ducos** et Mlle **Madeleine Varsi**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans trois Notes précédentes, nous avons étudié les variations du pouvoir saturateur des trois facteurs principaux retrouvés chez les races blanches : Gm (*a*), Gm (*b*) et Gm (*x*) en fonction de l'ensemble du phénotype Gm du sujet [(1), (2), (3)].

Nous rapportons ici notre expérience concernant les variations des facteurs Gm (*a*) et Gm (*b*) selon la présence ou l'absence du facteur Gm (like).

Matériel et méthodes. — Nous avons étudié deux lots de dix sujets chacun de race négroïde pure originaires du Sénéral et appartenant aux phénotypes suivants :

Premier lot : Gm (a +, b +, x —, like +);

Deuxième lot : Gm (a +, b +, x —, like —).

On sait que :

1° Le facteur Gm (like) n'est présent que dans les races négroïdes.

2° En ce qui concerne les autres facteurs, la plupart des races négroïdes pures appartiennent au seul phénotype Gm (a +, b +, x —).

Contrairement à ce qui se passe dans les races caucasoïdes, les races négroïdes possèdent en effet un allèle Gm (*a*, *b*) conditionnant la présence simultanée des substances Gm (*a*) et Gm (*b*) dans le génotype. Par ailleurs, il semble que le facteur Gm (*b*) ainsi défini ne soit pas absolument identique à celui rencontré chez les blancs ou chez les asiatiques (4).

Le pouvoir saturateur des deux lots de sérum a été étudié vis-à-vis des facteurs Gm (*a*) et Gm (*b*), au moyen de deux lots d'anticorps :

Premier lot : Deux sérums anti-Gm (*a*) de type SNagg (nos 10 424 et 7 423) l'anti-D n° 10 ayant servi à revêtir des hématies OR_1R_2.

Deuxième lot : Deux sérums anti-Gm (*b*) du type SNagg (nos 53 735 et 93 835) l'anti-D n° 30 ayant servi à revêtir des hématies OR_1R_2 provenant du même donneur. Les réactions, faites sur plaque suivant la technique classique ont été interprétées par la méthode du titrage bidimentionnel de Morten-Harbœ.

Résultats. — Nos résultats sont figurés dans les diagrammes suivants. Ils visualisent les moyennes des scores obtenus pour chaque sérum testé.

Dans chaque cas, on peut constater que la présence du facteur Gm (like) diminue, d'une manière constante, le pouvoir inhibiteur du facteur GA (*a*) ainsi que celui du facteur Gm(*b*).

On peut donc penser que, dans les races négroïdes, la synthèse du facteur Gm (like) se fait, au moins en partie, au détriment de celle des facteurs Gm (*a*) et Gm (*b*).

En ne tenant compte que des trois principaux facteurs observés chez les noirs Gm (*a*), Gm (*b*) et Gm (like) on pourrait dresser le schéma suivant, inspiré de celui que nous avons déjà proposé pour rendre compte des

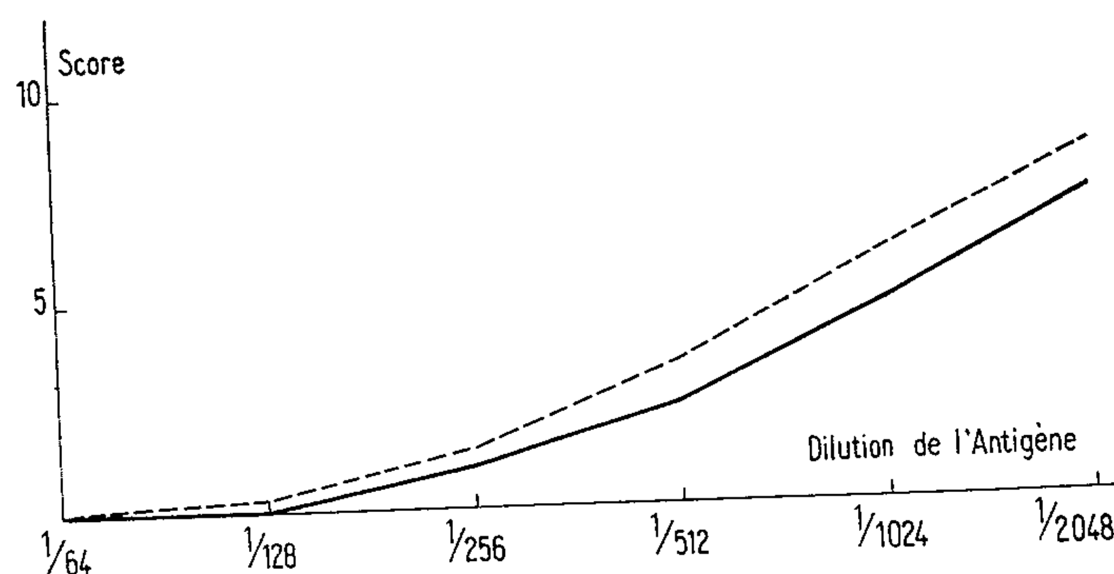


Fig. 1. — Anti-Gm (*a*), SNagg n° 7429.
- - - - - Gm (*a* +, *b* +, *x* —, like +);
——— Gm (*a* +, *b* +, *x* —, like —).

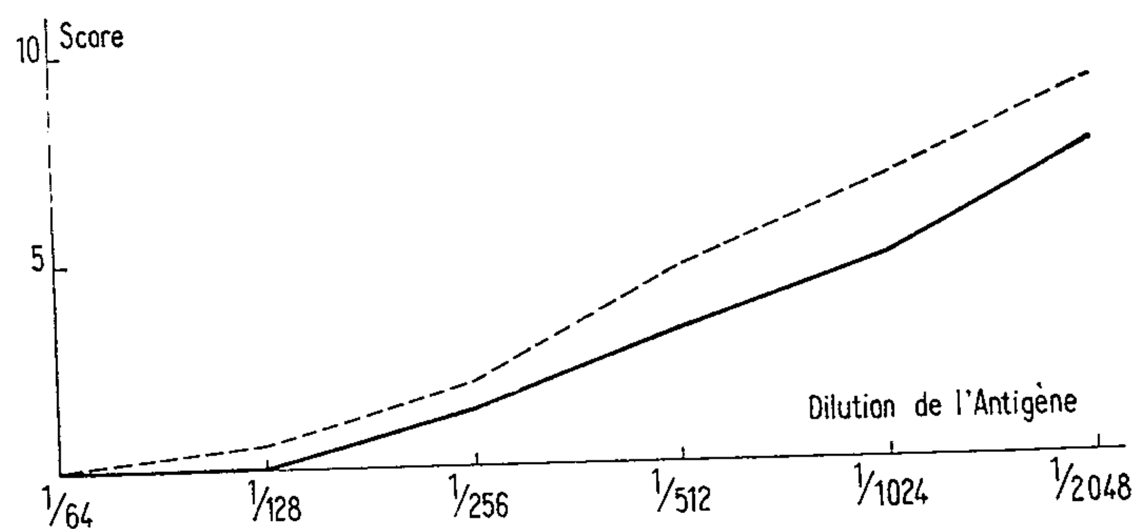
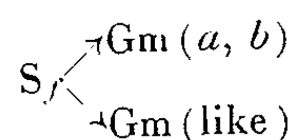


Fig. 2. — Anti-Gm (*a*), SNagg n° 10424.
- - - - - Gm (*a* +, *b* +, *x* —, like +);
——— Gm (*a* +, *b* +, *x* —, like —).

variations des pouvoirs saturateurs des trois principaux facteurs Gm observés dans les races blanches ([3]).



Les facteurs Gm (*a*), Gm (*b*), Gm (like) auraient pour origine la même substance fondamentale.

Celle-ci donne d'une manière constante les facteurs Gm (*a*) et Gm (*b*), la mutation Gm (*a*, *b*) paraissant être présente chez tous les négroïdes purs.

Lorsque le facteur Gm (like) existe, il se formerait à partir de la même substance fondamentale S_f, diminuant d'autant la quantité du facteur Gm (*a*) et Gm (*b*) synthétisée.

Ceci constitue un argument objectif en faveur de la parenté génétique du facteur Gm (like) et des facteurs Gm (*a*) et Gm (*b*). La plupart des auteurs retiennent maintenant l'hypothèse selon laquelle le facteur

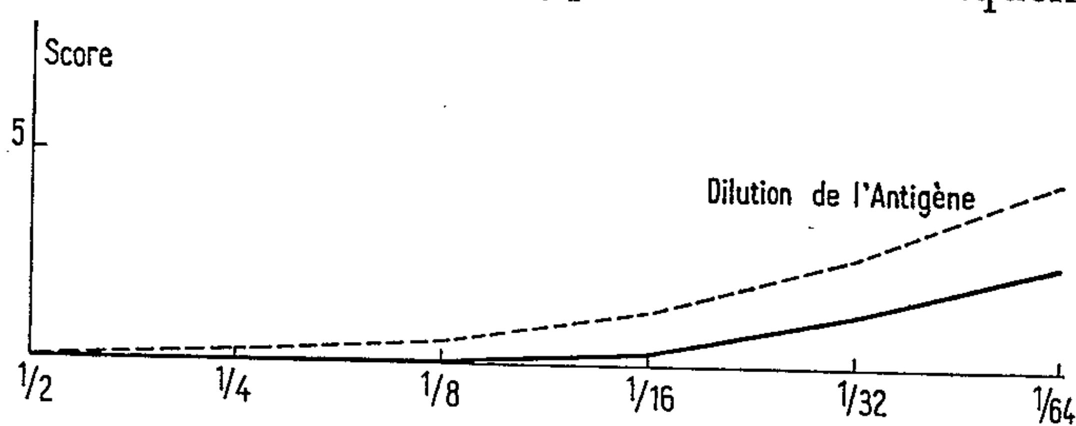


Fig. 3. — Anti-Gm (*b*), SNagg n° 53735.
- - - - - Gm (*a* +, *b* +, *x* —, like +);
——— Gm (*a* +, *b* +, *x* —, like —).

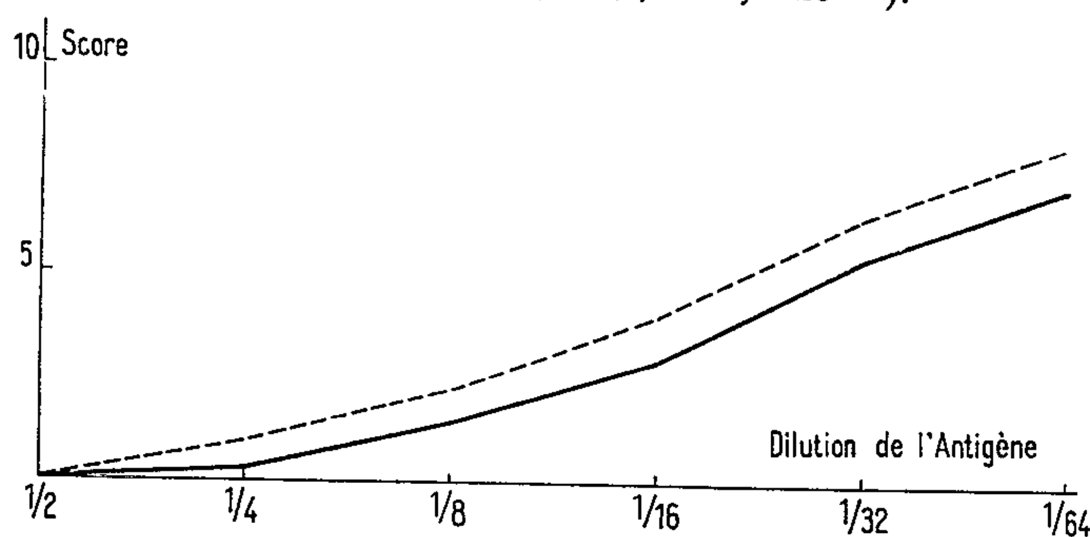


Fig. 4. — Anti-Gm (*b*), SNagg n° 93835.
- - - - - Gm (*a* +, *b* +, *x* —, like +);
——— Gm (*a* +, *b* +, *x* —, like —).

Gm (like) est conditionné par un gène allélomorphe situé au locus de la série Gm.

La présence du facteur Gm (like) serait en fait sous le contrôle d'un gène pléiotrope Gm (*a*, *b*, like) (que Steinberg, dans un but de simplification, a proposé d'appeler Gm (*a*, *b*, *c*) ([4]), conditionnant la présence des trois facteurs correspondants dans le sérum. Son absence se manifesterait chez les personnes portant le seul allélomorphe Gm (*a*, *b*). Ces deux gènes doivent être pratiquement les seuls rencontrés dans les races négroïdes pures.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) MM. J. Ruffie, J. Ducos et Mlle M. Varsi, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 403.
(2) MM. J. Ruffie, J. Ducos et Mlle M. Varsi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 357.
(3) MM. J. Ruffie, J. Ducos et Mlle M. Varsi, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 584.
(4) MM. A. G. Steinberg et J. A. Wilson, *Amer. J. Human Genetics*, 15, n° 1, March 1963, p. 96.

(*Centre d'Hémotypologie du Centre National de la Recherche Scientifique, C. H. U. de Purpan, Toulouse.*)

GÉNÉTIQUE. — *Pentaploïdie expérimentale chez l'Amphibien Urodèle* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de M. **Jean-Claude Beetschen** (1), transmise par M. Albert Vandel.

Les individus pentaploïdes sont obtenus par réfrigération des œufs fraîchement inséminés de femelles tétraploïdes croisées avec des mâles diploïdes.

Par opposition à la triploïdie, la pentaploïdie est rare chez les Amphibiens. Son origine est généralement spontanée [(2), (3)] et explicable par des irrégularités de la méiose oocytaire (3). On a également observé quelques individus à $5n$ chromosomes à la suite d'expériences de réfrigération ou de chauffage d'œufs de femelles diploïdes normales fraîchement inséminés, réalisées pour obtenir des germes triploïdes par rétention du second globule polaire. Mais à l'heure actuelle c'est chez l'Axolotl que Fankhauser et Humphrey (3) ont signalé le plus grand nombre de larves pentaploïdes, à la suite d'anomalies *spontanées* de la méiose, aussi bien dans des croisements normaux ($♀ 2n \times ♂ 2n$) que dans la descendance de femelles déjà hétéroploïdes ($♀ 4n \times ♂ 2n$, $♀ 3n \times ♂ 2n$).

Nous avons éprouvé récemment la fécondité de femelles tétraploïdes de Pleurodèle (4). Leur descendance, lorsqu'on les a croisées avec des mâles diploïdes normaux, s'est montrée constituée d'individus triploïdes ou approximativement triploïdes ($3n \pm 3$) sans que soient apparues des formules différentes impliquant des perturbations fondamentales et spontanées du mécanisme de la méiose : le pronucleus femelle des œufs de femelles $4n$ contient en effet le nombre *réduit* de $2n$ chromosomes. Ceci nous a incité à tenter d'obtenir régulièrement des germes pentaploïdes par rétention du deuxième globule polaire diploïde dans les œufs des femelles tétraploïdes, ce qui doit entraîner la copulation de deux pronuclei femelles totalisant $4n$ chromosomes avec un pronucleus mâle normal haploïde, et la constitution d'un noyau de fécondation à $5n$ chromosomes. Dans ce but, nous avons réfrigéré ces œufs fraîchement inséminés, à $+1^{\circ}C$, selon le procédé qui permet d'obtenir régulièrement des individus triploïdes de Pleurodèle à partir d'œufs normaux de femelles diploïdes (5). Les premiers résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Résultats de la réfrigération des œufs de deux femelles tétraploïdes croisées avec des mâles diploïdes.

					Larves à l'éclosion.				
						Formules chromosomiques.			
$♀ 4n$.	Date.	Nombre d'œufs réfrigérés.	Durée du choc.	Mortalité embryonnaire.	Nombre.	$5n$.	n.	$n/5n$.	$4n$?
61-3...	5 mars 1963	125	12 h ± 2	120	5	5	–	–	–
60-3...	14 » »	242	10 h ± 1	216	26	3	21	1	1
Total........		367		336	31	8	21	1	1

La mortalité embryonnaire a été très élevée, même pour un choc d'une durée de 9 à 11 h seulement qui laisse subsister en moyenne, à l'éclosion, plus de 60 % des germes issus d'une ponte de femelle diploïde normale [5]. Les œufs des femelles tétraploïdes semblent donc plus sensibles au froid que les œufs des femelles diploïdes. Pous la même raison, nous avons obtenu un très grand nombre d'embryons et de larves haploïdes non viables, qui n'apparaissent jamais dans les pontes de femelles diploïdes traitées pendant moins de 13 à 15 h [5]. Nous avons ainsi pu mettre clairement en évidence l'origine androgénétique de ces germes haploïdes [6]; de même, la larve haplo-pentaploïde obtenue, non viable, était partiellement androgénétique.

Les extrémités caudales des huit larves pentaploïdes ont été prétraitées à la hyaluronidase [4] avant d'être fixées et colorées *in toto* au mélange de Feulgen. Plusieurs mitoses ont ainsi été analysées avec précision et ont montré 59 ou 60 chromosomes ($5n = 60$).

La vitalité de ces larves s'est révélée très inégale. Toutes se sont nourries mais l'une n'a vécu qu'un mois, une autre deux mois et demi, une troisième trois mois, une quatrième quatre mois. La croissance de cette dernière était inhibée : elle ne mesurait à sa mort que 15 mm de longueur, alors que les témoins triploïdes issus des œufs non réfrigérés de la même ponte étaient sur le point de se métamorphoser et avaient 65 à 70 mm de longueur. A l'heure actuelle, sur les quatre autres individus pentaploïdes, encore vivants et âgés de 10 mois environ, un seul s'est métamorphosé. Mais le degré de croissance atteint est très inégal. Au 10 janvier 1964 leurs principaux caractères étaient les suivants :

$5n$ 63-2 : Longueur de la pointe du museau au cloaque (*Lmc*) = 20 mm. Forte scoliose. Queue déformée et mal régénérée. Branchies réduites. Croissance très ralentie.

$5n$ 63-4; *Lmc* = 28 mm : Forte scoliose. Queue mieux développée que chez le précédent (25 mm). Branchies réduites. La croissance reprend après une stagnation de plusieurs mois.

$5n$ 63-10; *Lmc* = 50 mm; *L* totale = 80 mm : Queue incomplètement régénérée (30 mm). Branchies normales. Aspect prémétamorphotique.

$5n$ 63-11; *Lmc* = 56 mm; *L* totale = 104 mm : Métamorphosé le 12 décembre 1963, 8 mois et demi après l'éclosion. Les branchies étaient normales. Seul cet individu possède une taille actuellement comparable à celle des témoins triploïdes du même âge et de la même ponte. Mais il s'est métamorphosé cinq mois après eux.

La pentaploïdie, bien qu'elle réalise en principe un équilibre génétique normal entre les divers chromosomes, entraîne donc en fait, comme chez les autres Urodèles, une forte diminution de la vitalité des individus et des troubles de croissance plus ou moins accentués. Certes, ces troubles peuvent provenir de la très grande taille des cellules; leur nombre total

dans l'organisme est fortement abaissé par suite de la stabilité de la taille corporelle, et même si leur rapport nucléoplasmatique est normal, il se produit malgré tout une diminution du total des surfaces cellulaires actives. Cependant, on ne peut exclure la possibilité de troubles complémentaires dus à l'existence de cellules dont le stock chromosomique serait en fait déséquilibré et plus ou moins aneuploïde à la suite de phénomènes de non-disjonction des chromatides pendant les mitoses somatiques. Il semble en effet que le déroulement de celles-ci soit facilement perturbé par suite de l'encombrement des plaques équatoriales pentaploïdes.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Christiane Ory, aide-biologiste du C. N. R. S.

(2) G. Fankhauser, *Quart. Rev. Biol.*, 20, 1945, p. 20-78.

(3) G. Fankhauser et R. R. Humphrey, *J. Exp. Zool.*, 142, 1959, p. 379-422.

(4) J. C. Beetschen, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3068.

(5) J. C. Beetschen, *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, 94, 1960, p. 12-127.

(6) J. C. Beetschen, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963 (sous presse).

(Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Toulouse.)

BIOCHIMIE. — *Solubilisation du cytochrome b_1 de la levure cultivée en anaérobiose.* Note (*) de M. **Pierre Labbé** et Mme **Paulette Chaix**, présentée par M. Jean Roche.

Le cytochrome b_1 [(1), (2)] qui devrait être désigné (3) sous le nom de (cytochrome b_{553}-*Saccharomyces cerevisiæ*, cultivé en anaérobiose) a été solubilisé, partiellement purifié, et ses spectres d'absorption à l'état réduit et oxydé sont présentés.

Le cytochrome b_1 est présent à faible concentration chez les levures cultivées en anaérobiose, pendant la phase exponentielle de croissance; il s'y trouve à concentration encore plus faible, en même temps que d'autres pigments [(4), (5)], pendant la phase stationnaire.

Pour l'extraire, la souche *Saccharomyces cerevisiæ* (Yeast Foam) a été cultivée en grandes masses (50 l) sur milieu liquide (6), en anaérobiose. La croissance a été arrêtée pendant sa phase exponentielle par brusque refroidissement; puis les levures ont été récoltées et lavées (dans l'eau distillée) en atmosphère d'azote R (7). La libération du contenu cellulaire a été obtenue à l'aide d'un « Zell Homogenisator » (8) en présence de microbilles de verre (ballotini n° 8). Après élimination par centrifugation à faible vitesse (1000 g pendant 20 mn) des cellules non broyées et des gros débris cellulaires, il a été obtenu un homogénat dont la fraction insoluble, sédimentée à 105 000 g pendant 90 mn, contient le cytochrome b_1 et un pigment X absorbant à 582,5 et 545 mμ (9), l'un et l'autre décelables par leurs spectres d'absorption à température ordinaire et à basse température. L'incubation de cette fraction insoluble, mise en suspension dans du tampon phosphate 0,1 M, pH 8,0 en présence de trypsine (Fluka) à 0-4° pendant plusieurs jours, a permis, comme le montre le tableau I, de libérer environ 80 à 90 % de cytochrome b_1 sous forme soluble.

L'action de la trypsine entraîne la solubilisation d'environ 50 % de la totalité des protéines. Le pigment X demeure dans la fraction insoluble.

Le spectre de la fraction solubilisée présente, outre les bandes dues au cytochrome b_1, une très forte absorption vers 257-260 mμ peut-être due à des substances nucléotidiques.

La fraction solubilisée par la trypsine a été traitée par le sulfate d'ammonium. Entre 60 et 100 % de saturation en sulfate d'ammonium, le précipité formé contient la totalité du cytochrome b_1. Il représente environ 20 % des protéines initiales et contient des substances absorbant entre 257 et 260 mμ.

Après mise en solution de ce précipité dans du tampon phosphate 0,05 M, pH 7,0, il a été possible, par dialyse contre une solution à 20 % de polyvinylpyrrolidone dans du tampon phosphate 0,05 M, pH 7,0 pendant 24 h à 0-4°, d'éliminer les petites molécules dont environ 80 % des substances

absorbant entre 257 et 260 mμ. Cette dialyse a l'avantage de concentrer très notablement la préparation.

TABLEAU I.

Cinétique de la libération du cytochrome b_1 par la trypsine.

Durée de l'incubation 0-4°, (jours).	Cytochrome b_1 présent dans la fraction solubilisée, en % du cytrochrome b_1 initial.
0	0
1	–
2	74
3	65
4	80
5	87
6	88
7	81
7 (*)	0

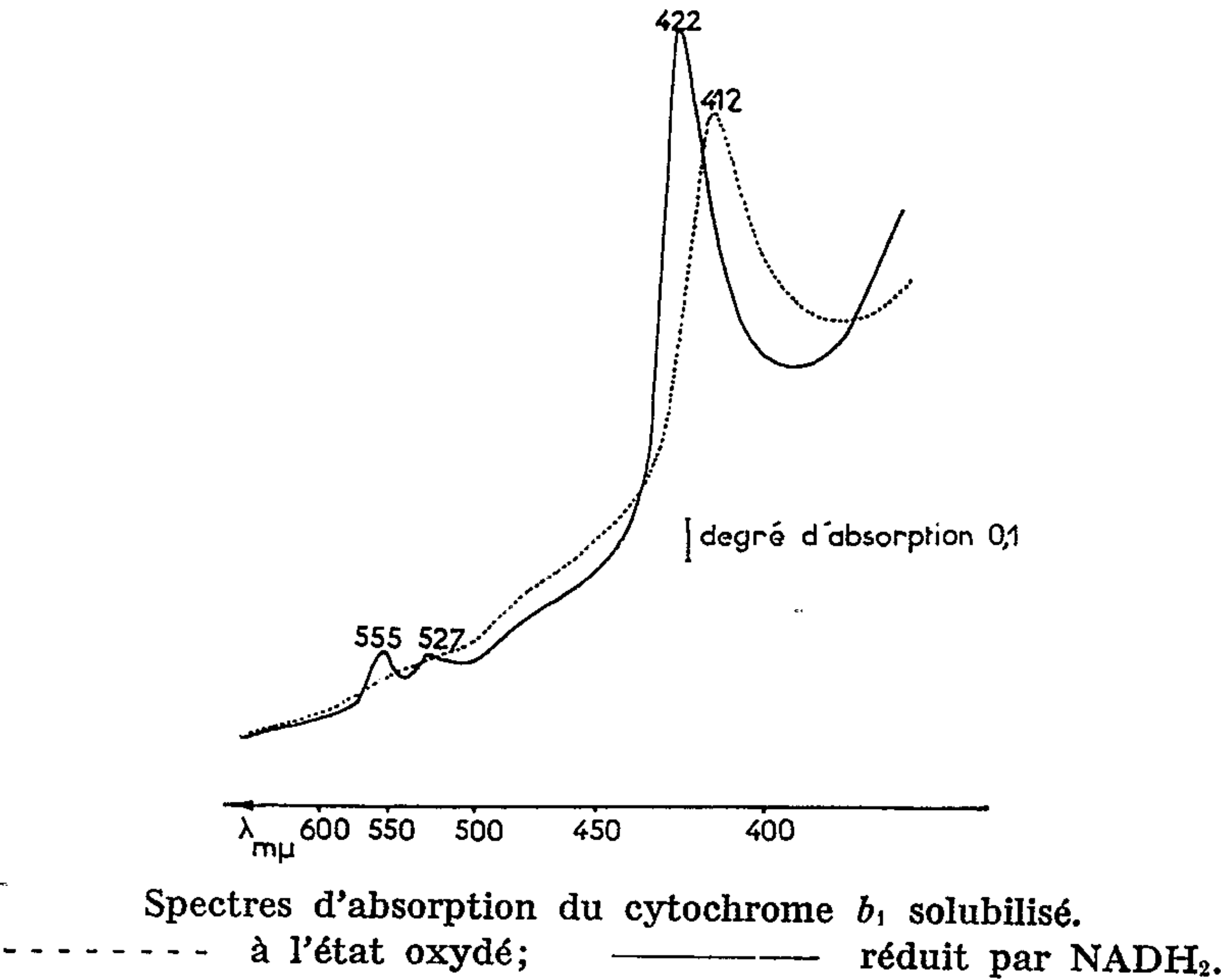
La fraction particulaire obtenue par sédimentation pendant 90 mn à 105 000 g de l'homogénat provenant de 380 g de levure (récoltée en phase exponentielle de croissance anaérobie) contient en totalité 6 600 mg de protéines et approximativement 3,74 mg de cytochrome b_1 dosé sur la bande α après pseudosolubilisation avec du désoxycholate. Elle est incubée entre 0 et 4° avec 10 mg de trypsine Fluka en tampon phosphate 0,1 M, pH 8,0.

Le cytochrome b_1 solubilisé est dosé par spectrophotométrie à $\lambda = 422$ mμ, en fonction du temps, sur des prises d'essai de 10 ml débarrassées des particules qu'elles contiennent par centrifugation de 90 mn à 105 000 g.

On admet, en première approximation, que les coefficients d'extinction du cytochrome b_1 sont les mêmes que ceux du cytochrome b_5 ([10]).

(*) Essai témoin sans addition de trypsine.

Avant l'action de la trypsine, le cytochrome b_1, non solubilisé, est sous forme réduite. Après solubilisation par la trypsine et après dialyse contre la polyvinylpyrrolidone, il est sous forme oxydée, réductible instantanément



Spectres d'absorption du cytochrome b_1 solubilisé.
- - - - - - - - à l'état oxydé; ———— réduit par $NADH_2$.

par $NADH_2$ et $NADPH_2$. Ceci indique ou bien que les enzymes spécifiques de ces réductions sont des molécules distinctes qui ont précipité dans la même zone de saturation en $(NH_4)_2SO_4$ que le cytochrome b_1, ou bien qu'ils sont des molécules restant liées à la molécule du cytochrome b_1. Le cytochrome b_1 ainsi réduit se réoxyde en quelques minutes par agitation en présence d'air, alors que le cytochrome b_1 particulaire est non autoxydable.

Le spectre du cytochrome b_1 solubilisé, à l'état réduit, et à l'état oxydé est donné sur la figure.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) P. Ephrussi et P. Slonimski, *Biochim. Biophys. Acta*, 6, 1950, p. 256.

(2) P. Chaix et T. Heyman-Blanchet, *Biochim. Biophys. Acta*, 26, 1957, p. 214.

(3) *Report of the Commission on Enzymes of the International Union of Biochemistry*, Pergamon Press, New-York, 1961.

(4) T. Heyman-Blanchet et P. Chaix, *Biochim. Biophys. Acta*, 35, 1959, p. 85.

(5) P. Chaix, *Proceedings of the Haematin Enzymes Symposium*, Canberra, Pergamon Press, London, 1961, p. 225.

(6) T. Heyman-Blanchet, *Thèse Sciences*, Paris, 1962.

(7) Azote R (fourni par la Société de l'Air Liquide) contenant moins de 0,005 % de O_2.

(8) M. Merkenschlager, K. Schlossmann et W. Kurz, *Biochem. Z.*, 329, 1957, p. 332.

(9) P. Chaix et P. Labbé, *Colloque international sur les mécanismes de régulation des activités cellulaires chez les microorganismes*, Marseille, 26 juillet 1963, Gordon et Breach édit. (sous presse).

(10) P. Strittmatter et S. F. Velick, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 253.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, Paris.)

PHARMACODYNAMIE. — *L'action des inhibiteurs enzymatiques sur la sensibilité de la fibre musculaire à l'ion potassium. Effet des cyanures sur le rectus abdominis de Grenouille.* Note (*) de MM. **Guillaume Valette** et **Kemal Ozan**, présentée par M. René Fabre.

Un muscle strié (rectus abdominis) de Grenouille mis pendant un temps bien déterminé au contact d'une faible dose de cyanure de potassium acquiert une sensibilité fortement accrue à l'action contracturante des sels de potassium.

Les travaux effectués depuis une quinzaine d'années sur les cellules et les tissus de diverses provenances, aussi bien végétale qu'animale, ont abouti à cette conclusion que les échanges ioniques et, en particulier, les transferts de sodium et de potassium, sont liés au métabolisme aérobie de l'élément vivant considéré.

En ce qui concerne les muscles striés, les recherches de Carey et Conway (1956) (1) et de Conway (1957) (2) ont montré que, sous l'influence de l'anoxie ou de l'ion cyanure, le sartorius de Grenouille ou le diaphragme de Rat cèdent moins de Na^+, mais empruntent moins de K^+ au milieu ambiant.

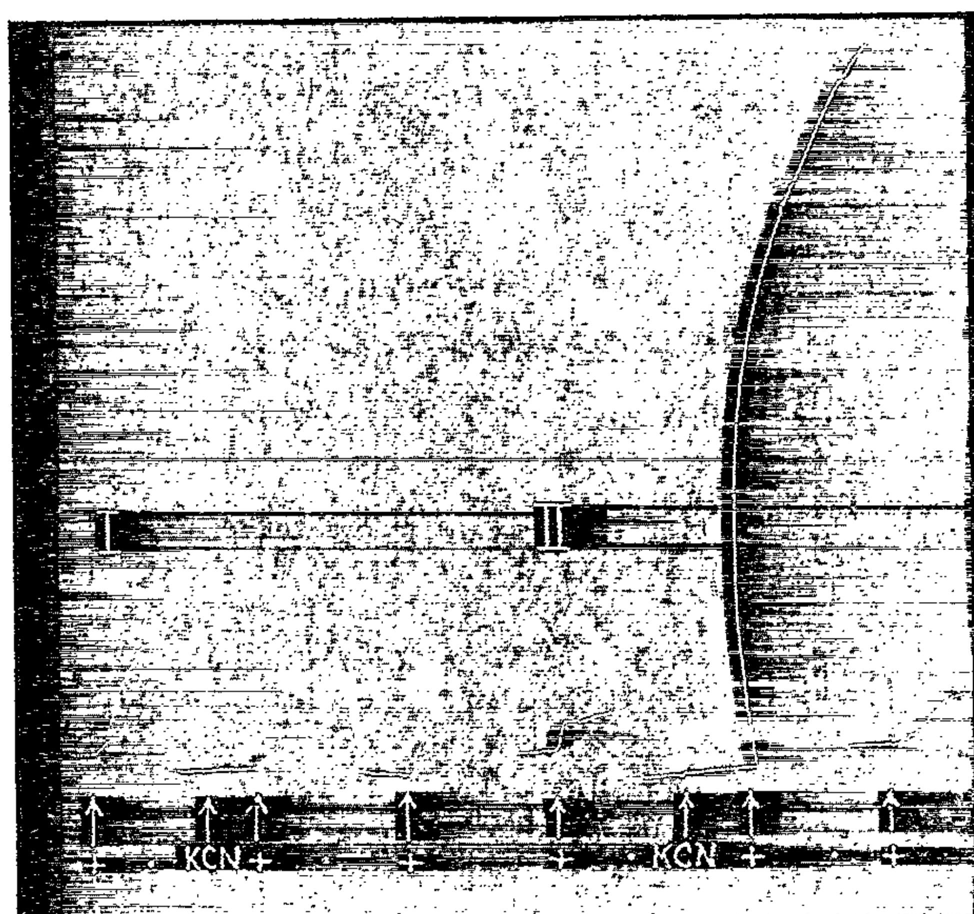
En expérimentant sur l'axone géant de Seiche ou de Calmar, Hodgkin et Keynes (1955) (3) ont constaté que l'action des inhibiteurs métaboliques comme les cyanures s'exerce sur la phase de récupération caractérisée par un influx de potassium et un efflux de sodium, en interférant avec la formation de liaisons phosphates de haute énergie, grâce auxquelles s'effectuent les transports actifs.

Nous nous sommes demandé si cette relation qui existe entre les transferts d'ions au sein de la cellule vivante et les processus métaboliques n'aurait pas pour conséquence de modifier l'effet contracturant qu'exercent les sels de potassium sur le muscle strié *in vitro*, lorsqu'un inhibiteur métabolique comme le cyanure de potassium est introduit dans le milieu.

Nos expériences ont été menées de la façon suivante : sur une Grenouille décérébrée on prélève avec les précautions habituelles le faisceau latéral du muscle droit abdominal et on l'introduit immédiatement dans un bain de liquide de Ringer (4). Le muscle mis en relation avec un myographe isotonique est plongé dans une cuve de 10 ml de capacité remplie de liquide de Ringer à la température du laboratoire et soumis à un barbottage d'air. Au bout de 20 mn environ, la préparation s'est suffisamment décontractée pour que les essais puissent commencer. On fait alors agir des doses de chlorure de potassium de l'ordre de 0,005 à 0,03 g.

En général, et si la préparation est d'une sensibilité convenable, une dose de 0,01 g c'est-à-dire une concentration de 10^{-3} (ou 13,5 mM) de KCl fournit sur un muscle d'environ 4 cm de longueur une contraction de 1 mm qui, amplifiée 40 fois, peut être mesurée facilement sur le tracé. La cons-

tance de la sensibilité de la préparation étant vérifiée par l'introduction répétée de la même dose de chlorure de potassium, suivie chaque fois d'un lavage de la préparation, on fait agir le cyanure de potassium de manière à réaliser dans le bain une concentration voisine de 1 μM. Une concentration supérieure (10 μM) donnerait lieu à des phénomènes toxiques : augmentation de tonus, à laquelle succède une baisse au moment du renouvellement du liquide du bain. Par contre, nous avons constaté que, pour des concentrations de l'ordre de 3 μM, le cyanure



Effet du cyanure de potassium sur l'action contracturante exercée par le chlorure de potassium sur le rectus abdominis isolé de Grenouille. Volume du bain : 10 ml. Myographe isotonique. Contractions amplifiées 40 fois. Aux flèches marquées d'une croix : action du chlorure de potassium à la concentration 10^{-3} (13,5 mM). Action du cyanure de potassium : en I à la concentration 1 μM; en II à la concentration 3 μM. Les points indiquent le renouvellement du liquide du bain. Tracé réduit au 1/2.

de potassium, laissé en contact pendant 1 mn avec la préparation, sensibilise cette dernière dans d'assez fortes proportions à l'action du chlorure de potassium. Sur une préparation particulièrement sensible nous avons constaté que l'amplitude de la contraction obtenue atteignait 20 fois l'amplitude de la contraction donnée par le chlorure de potassium seul (*fig.*).

Des expériences répétées nous ont montré que l'intensité de cet effet sensibilisant du cyanure de potassium est liée au temps de contact de ce sel avec la préparation. Pour des temps très courts (15 s), nous n'avons observé aucun effet. La sensibilisation commence à apparaître à partir de 30 s de contact. Elle atteint sa valeur maximale après 60 s et, à partir de 5 mn de contact, l'effet sensibilisant ne se manifeste plus.

D'autre part, nous avons pu vérifier que cet effet sensibilisant du cyanure de potassium se produit avec le plus d'intensité pour des concentrations en KCl comprises entre 2 et 4.10^{-3}.

Des résultats de même ordre ont été réalisés sur les muscles lisses comme la préparation d'iléon isolé de Cobaye et la sensibilisation de cette préparation par le cyanure a été constatée à l'égard non seulement des sels de potassium, mais à l'égard de l'histamine et de la 5-hydroxytryptamine.

Cet ensemble de faits, rapproché des résultats d'expériences en cours où nous faisons intervenir d'autres inhibiteurs que le cyanure de potassium, nous permettra sans doute d'aboutir à une interprétation dont les bases nous paraissent pour le moment encore insuffisamment établies.

Le phénomène que nous avons observé n'est peut-être pas sans relation avec celui qui a été décrit par Z. M. Bacq (1939) (5), à savoir la sensibilisation au potassium de muscles striés ou de muscles lisses isolés en présence de vératrine. Il est d'ailleurs à noter que, pour l'interprétation de ce fait expérimental, l'auteur a invoqué un effet inhibiteur de la vératrine à l'égard de certaines enzymes.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) M. J. Carey et E. J. Conway, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 41 P.
(2) E. J. Conway, *Physiol. Rev.*, 37, 1957, p. 84.
(3) A. K. Hodgkin et R. D. Keynes, *J. Physiology*, 128, 1955, p. 28.
(4) NaCl, 6,5 g; KCl, 0,1 g; $CaCl_2$, 0,25 g; $NaHCO_3$, 0,2 g; OH_2 bidistillée q. s. p. 1 l.
(5) Z. M. Bacq, *Arch. int. Pharmacodyn.*, 63, 1939, p. 59.

(Laboratoire de Pharmacodynamie de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

MICROBIOLOGIE. — *Exposé sommaire des méthodes d'étude de la croissance microbienne rythmée et assujettie à l'Heure.* Note (*) de M. **Noël Guillot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans la mise en évidence des rythmes de la croissance microbienne, le milieu de culture employé est une digestion enzymatique de caséine effectuée à pH 6 par addition de soude. Les cultures sont agitées par va-et-vient à une fréquence de 125 c/mn et une amplitude de 3 cm. L'agitation des cultures expérimentales est donnée par des barreaux aimantés de 2 à 4 cm tournant à 350 t/mn dans 200 à 300 ml de milieu expérimental.

Notre propos est de fournir les indications résumées sur la marche à suivre pour révéler et étudier les rythmes de la croissance microbienne.

Matériel. — La souche n° 582 de *Candida albicans* est celle de MM. Alvarez et Mackinnon. Sous certaines conditions, elle se multiplie en conditions expérimentales variées. La bactérie saprophyte *Escherichia coli* provient des collections de l'Institut Pasteur où elle porte le n° A 223.

Milieu de culture. — Le milieu de culture utilisé est une digestion pancréatique de la caséine. Le schéma simplifié de sa préparation est le suivant : La caséine du commerce (200 g) est dispersée dans 1 l d'eau bidistillée contenant une quantité suffisante de soude pour obtenir un pH 6 au cours de l'hydrolyse et dans le produit final. Cette bouillie, tyndallisée, reçoit 20 g de pancréatine, puis l'ensemble est diposé à 50° pendant 24 h. L'hydrolysat chauffé pendant 20 mn à 110°, refroidi et filtré est dilué dans le double de son volume d'eau. La stérilisation en est assurée par filtration sur plaque d'amiante-cellulose « Seitz EKS 2 ». A ce stade, le milieu de culture s'appelle A ou : A/10 et A/20 s'il est dilué par l'eau bidistillée.

Agitateur. — L'agitateur à va-et-vient utilisé pour les cultures journalières effectue 125 oscillations/mn dont l'amplitude est 3 cm. N'importe quel modèle est utilisable à condition de pouvoir fonctionner de façon continue et sans modifier la température de l'étuve. La croissance expérimentale de *Candida* est étudiée sur cet appareil dans les mêmes conditions que la culture journalière. Une technique plus précise et rationnelle consiste à faire croître le microorganisme dans un volume de milieu nutritif plus important (200 à 250 ml), contenu dans un flacon de 500 ml. L'agitation est obtenue par un petit barreau aimanté dont la dimension varie de 2 à 4 cm pour un diamètre de 6 mm et qui tourne à 350 t/mn.

Mise en évidence des rythmes. — La culture rythmée de *C. albicans* [1] est obtenue par ensemencements journaliers à heure fixe de ce germe dans 5 ml de milieu A contenus dans un tube à essais. Ce tube est agité dans le sens du va-et-vient en position inclinée à 50° sur l'horizontale. Précisons que la levure ne s'adapte pas d'entrée à la croissance agitée à 37°,5 dans les 5 ml de milieu A s'il est dilué au-delà de la moitié. Le rythme interne de la croissance de *Candida* apparaît très rapidement ; il est déjà définissable

après une vingtaine de subcultures seulement. Par contre, l'inscription de la sujétion à l'Heure est beaucoup plus tardive et n'est révélée qu'au bout de 10-12 mois environ d'entraînement. L'emploi du milieu A dilué (A/10 ou A/20) dans les cultures expérimentales en volume de 200 à 300 ml est possible dès après une vingtaine de subcultures rythmées. L'entretien journalier de *Candida* n'est possible dans le milieu A/10 qu'après plusieurs mois d'entraînement au rythme. Dans les expériences faites par la technique de l'agitation magnétique, la dimension des barreaux et la forme des flacons présentent peu d'importance dans l'étude de *C. albicans* rythmée. Par contre, la densité finale de la levure est d'autant moins élevée que le volume du liquide expérimental est plus grand. L'étude de la sujétion à l'Heure de la levure n'est possible qu'après un an environ d'ensemencements faits en coïncidence avec un moment d'une journée.

Les cultures journalières de *E. coli*, lancées six mois après celle de *C. albicans* correspondent à une recherche de généralisation (²). Le processus est rigoureusement le même. Toutefois, *E. coli* se multiplie immédiatement avec une grande vitesse et une densité suffisante dans le milieu A/20, terminant sa croissance bien avant les 24 h de culture. La solution choisie pour limiter cette vitesse excessive fâcheuse consiste à placer les tubes sous une inclinaison faible (70°) dans le portoir de l'agitateur. Contrairement à *C. albicans* chez qui le rythme interne est acquis rapidement, et où la sujétion à l'Heure survient tard, *E. coli* révèle presque simultanément le cycle interne de sa prolifération et la dominance de l'Heure après six mois environ d'ensemencements quotidiens. Pour l'étude efficace de ces phénomènes, la bactérie doit être cultivée dans un volume unitaire de 200 à 250 ml contenu dans un flacon de 7 cm de diamètre. L'aimant de 2 cm assure alors les conditions favorables à l'étude des rythmes de *E. coli* (³).

Si la succession des ensemencements doit être interrompue, pendant un jour ou deux, la culture est laissée en place pendant 48 ou 72 h avant d'être réensemencée au moment habituel. Lors d'un arrêt prolongé des repiquages, l'ensemencement du germe rythmé est effectué comme à l'accoutumée, puis le tube ensemencé est conservé à 0° jusqu'au jour de la reprise des ensemencements ; il est alors réchauffé et mis à l'étuve au moment choisi habituel.

Ainsi, à de minimes différences près, le processus expérimental conduisant à l'apparition des rythmes est le même pour *C. albicans* et pour *E. coli*. Il étaie l'hypothèse que les activités physiologiques rythmées résultent de la translation des récepteurs biologiques sur un canevas de forces liées à la Terre ou dans lequel elle tourne.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(¹) E. BACHRACH et N. GUILLOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2254.

(²) E. BACHRACH et N. GUILLOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2475.

(³) E. BACHRACH et N. GUILLOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2715.

(*Laboratoire de Microbiologie, C.R.S.S.A.*, 108, *boulevard Pinel, Lyon.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 FÉVRIER 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la place de Membre titulaire, vacante au Bureau des Longitudes par la mort de M. l'*Amiral Lemonnier*.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Gaston Julia**, *Fondements de l'analyse moderne*, par M. Jean Dieudonné, traduit de l'anglais par Mlle D. Huet, dont il a écrit l'*Avant-propos*;

— par Sir **Gavin Rylands de Beer**, *The elements of experimental embryology*, par lui-même et par Sir Julian Sorell Huxley.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Albert Marcel Germain René Portevin*, 1880-1962, par Paul Bastien.

2° Commissariat à l'énergie atomique. Centre d'études nucléaires de Saclay : Rapport C. E. A. n° 2327. *Échanges d'ions dans le bleu d'outremer, étudiés au moyen des traceurs radioactifs*, par Hervé Goenvec (Thèse, Paris). Rapport n° 2355. *Étude du schéma de désintégration et des moments angulaires des niveaux excités du* Pm 147 *par des mesures de spectrographie et de corrélations angulaires*, par Claude Philis (Thèse, Paris).

2° *Paul Fallot* (25 juin 1889-21 octobre 1960). *Son œuvre marocaine*- par Georges Choubert.

3° *Formulaire technique d'anthropologie. Les déterminations anthropo, logiques en ostéologie exclusivement, leurs définitions, leurs techniques, leurs résultats*, par Patrick Braun.

4° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie : *Lexique stratigraphique international* (volume I, fasc. 3, *a* XIII, volume VIII). *Termes stratigraphiques majeurs* (Texte, Illustrations).

5° *Émile Roubaud, biologiste. Sa contribution aux progrès de l'Entomologie et de la Parasitologie*, par ÉMILE ROMAN.

6° The Ciba Foundation Symposium : *Disorders of language.*

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur ERNST GÄUMANN (1893-1963), *Associé étranger* ;
par M. **ROGER HEIM.**

De nationalité suisse, né près de Berne le 6 octobre 1893, M. **ERNST GÄUMANN** obtient le grade de docteur en Philosophie dans sa ville natale en 1917, après une soutenance de thèse sur les diverses formes du *Peronospora parasitica*, le mildiou des Crucifères. Puis il part compléter ses études à l'Université d'Upsal jusqu'à la fin de la première guerre mondiale. Il s'est déjà orienté vers l'étude des champignons dits inférieurs, Péronosporées, Saprolégniées et il a trouvé dans l'éminent botaniste et mycologue Édouard Fischer le maître auquel il devra le meilleur de sa formation. Sitôt après la guerre, il entreprend un vaste périple aux États-Unis, aux îles Philippines et en Cochinchine : voyage de documentation à travers les stations agronomiques de l'Amérique du Nord, stages profitables à sa formation botanique et qui permettent à son orientation vers la phytopathologie de conquérir de solides données, découverte enfin du milieu américain et du monde asiatique qui ouvrent à son observation la première vision de la flore tropicale et subtropicale. Entre temps, il poursuit ses observations sur les Péronosporées des Chénopodiacées, des Euphorbiacées, des Polygonacées. Peu de mois après, en 1919, ses vœux les plus chers seront comblés : il est nommé directeur de la section de Pathologie végétale à l'Institut de recherches sur les maladies des plantes du Département de l'Agriculture, à Buitenzorg. Il séjournera trois années dans la magnifique station de Java qui fait tant honneur à la colonisation néerlandaise et il publie diverses Notes de Mycologie pure, sur les *Septobasidium* associés aux cochenilles, sur le remarquable genre protobasidié *Iola* dont il précise les caractères et la position taxinomique, sur des Périsporiales comme les *Lanomyces*, et aussi de phytopathologie, notamment sur les maladies du bananier. On lui doit, en effet, une série d'études sur l'affection de cette plante, appelée « blood disease » — que Gäumann attribue, dans les îles Célèbes, à une bactérie endémique — et un Mémoire sur la bactériose vasculaire du bananier qui sévissait aux Indes néerlandaises et qui n'est autre que la fameuse maladie de Panama qui a détruit tant de bana-

neraies en Amérique centrale et dont la nature fongique est aujourd'hui établie.

Rentré en Europe en 1922, Ernst Gäumann est désigné comme botaniste à la station fédérale d'essais agricoles de Oerlikon-Zurich. Il y préparera son premier notable travail, sa monographie du genre *Peronospora*, devenue classique et dans laquelle Gäumann introduit, pour différencier des espèces très voisines, parasitant le même support ou des hôtes de proche nature, des données d'ordre biométrique résumées dans des courbes où pour chaque dimension de spore en largeur et en longueur la fréquence est transcrite. Ainsi obtient-il des graphiques concordants, ou au contraire distincts, pour des espèces de *Peronospora* dont l'identification pouvait être, *a priori*, suspectée. Ainsi apporte-t-il par ces données statistiques fort précieuses un moyen nouveau, automatique en quelque sorte, d'usage facile en tout cas, qui constitue pour les systématiciens un critère précis de la spécificité. La notion d'espèce physiologique trouvait dans de telles indications une preuve sérieuse. A Gäumann revient le mérite d'avoir utilisé — l'un des tout premiers en Biologie — cette méthode, que d'autres mycologues, à tout instant, emploient aujourd'hui avec succès. En même temps, Gäumann précisait de nombreuses formes nouvelles de ces champignons parasites, jusque-là par erreur confondus par suite d'un manque de critères distinctifs.

En 1925, Ernst Gäumann est nommé *privat docent*. Il termine alors le traité fondamental, *Vergleichende Morphologie der Pilze*, qui paraîtra chez Gustave Fischer en 1926, et qui constitue peut-être le meilleur traité qui ait été publié à ce jour sur les Champignons en général. Dans ce livre de 600 pages, traduit en anglais par Caroll Dodge, l'auteur, après une introduction générale à la morphologie mycologique, étudie, l'un après l'autre, ordres et familles, en mettant en évidence non seulement les particularités organographiques et morphologiques essentielles, mais aussi et surtout les mécanismes de la reproduction et les phénomènes cytologiques dont les cellules reproductives sont le siège. Des essais de filiations phylogénétiques pour les grands groupes systématiques résument les vues de l'auteur sur ces divers domaines. On y sent l'influence du maître Édouard Fischer, mais aussi le souci de ne laisser dans l'ombre aucun travail essentiel. Le livre sous cette première forme et dans la publication nouvelle et résumée (*Die Pilze*) qui l'a suivi (1949), a rendu d'énormes services aux cryptogamistes du monde entier.

En 1927, Ernst Gäumann était appelé comme Professeur à l'École Polytechnique fédérale à Zurich et Directeur de l'Institut de Botanique spéciale. Peu de temps après, il publiait avec Édouard Fischer une Biologie des Champignons parasites des plantes, où les compétences du maître et du disciple se sont ajoutées l'une à l'autre dans une mise au point très remarquable.

Mais sa position au Polytechnicum de Zurich oblige Gäumann à étudier des problèmes plus directement liés à ses préoccupations professorales. Ainsi publie-t-il en 1930 un travail sur la durabilité des bois de conifères et des bois tannants, puis sur l'influence de l'altitude sur la durabilité de celui du mélèze.

Avec Jaag et Stephi Roth, Gäumann étudie le déterminisme des nodosités produites par le *Bacterium radicicola* sur les racines des Légumineuses. Les auteurs imaginent à ce propos une méthode de culture en solution nutritive et, à partir de ce dispositif ingénieux, établissent que la formation des nodosités n'apparaît qu'en milieu pauvre en azote, les tumeurs ne se montrant que là où la teneur en ce corps est faible. Ainsi, il n'y a pas compensation de la teneur en azote de l'une des parties de la plante à l'autre. Au point de vue immunologique, il n'y a pas transfert de la réaction.

Dans le domaine physiologique, citons encore les travaux de Gäumann sur la transpiration des stomates, sur celle, cuticulaire, du chêne, sur l'influence du vent dans la transpiration des plantes, avec Jaag (1938-1939).

Enfin, il a réuni dans un Ouvrage fondamental de 700 pages, largement illustré, *Pflanzliche Infektionslehre, Lehrbuch der allgemeinen Pflanzenpathologie, für Biologen, Landwirte, Förster und Pflanzenzüchter* (Bâle, 1951), l'ensemble des multiples observations qu'il avait effectuées sur l'infestation chez les plantes.

Dans l'œuvre du Professeur Gäumann, la partie peut-être la plus originale s'applique à ses travaux sur les substances antibiotiques tirées des champignons phytopathogènes. Il a isolé notamment l'enniantine des *Fusarium*, qui s'est révélée active vis-à-vis du bacille de Koch, du staphylocoque, des bacilles *coli* et *subtilis*. Les deux corps qu'il a obtenus à partir de la flétrissure des tomates, la patuline et la lycomarasmine, ont révélé, le premier une action sur le parenchyme ligneux, le liber, les tissus corticaux du végétal, le second sur les cellules du limbe. En établissant l'influence respective de ces deux composés sur la plante elle-même, Gäumann a prouvé que la maladie de la flétrissure des tomates était liée rigoureusement à la présence, dans les champignons qui attaquent cette plante, de substances chimiques assimilables à des antibiotiques. Il a montré que des concentrations moléculaires de l'ordre de 10^{-3} détruisent la semi-perméabilité des zones limites du cytoplasme, supprimant le pouvoir rétenteur de l'eau dans celui-ci. Il en résulte un flétrissement pathologique et une perte d'eau. Pour une concentration de l'ordre de 10^{-5}, la force rétentrice de l'eau est détruite mais non pas la semi-perméabilité. Si la concentration est plus faible, il n'y a plus flétrissement mais seulement perte d'eau. Ainsi, les substances antibiotiques des champignons pathogènes des plantes apportent, par leur présence, l'explication des méfaits constatés qui peuvent être d'origine toxique et dans ce cas localisés, ou d'origine physiologique, et alors intéressant toute la pousse. Gäumann et ses élèves ont précisé les différences quantitatives qui concernent le

seuil de la maladie. Dans les méfaits d'ordre toxique, le mécanisme dépend strictement de la concentration en toxines de flétrissement; s'il s'agit de désordres physiologiques, il y a possibilité d'une réversibilité si la perte en eau est inférieure à 10 %. Par l'ensemble de ces travaux, Gäuman a donné une très élégante explication, dans une démonstration impeccable, de l'origine chimique des maladies de flétrissement des plantes. C'est un des plus beaux chapitres de son œuvre.

Président de la Commission d'étude de la flore cryptogamique suisse, Gäumann a témoigné dans cette tâche d'une très grande activité, traduite par la publication de 15 fascicules ou volumes. Sans doute ce résultat fut-il lié aussi à la conception que Gäumann se faisait d'une commission qu'il présidait : il ne la réunissait jamais, se contentant d'informer ses collègues, quand il le jugeait nécessaire, par une lettre circulaire où il leur apportait son opinion en suscitant éventuellement la leur. Bien entendu, la Commission se ralliait à l'avis de son Président et lui seul, dorénavant, s'occupait de la parution des Mémoires. La confiance de chacun était bien placée, l'achèvement récent de son Ouvrage, *Die Rostpilze Mitteleuropas*, prouve avec quelle attention il a su constamment se préoccuper de la flore mycologique de son pays, ne se contentant pas d'en diriger les éditions, mais de contribuer directement à celles-ci.

Ernst Gäumann a été et reste pour ceux qui l'ont connu l'un de ces hommes d'élite vers qui le mouvement d'une sympathie spontanée ne trouve avec le temps que des raisons nouvelles de s'affirmer. Sa personnalité exceptionnelle suscitait une sorte d'élan prédéterminé, acquis dès le point de départ, et à tout jamais. Elle s'imposait à la fois par l'addition des vertus morales, des traits affirmés du caractère et de la valeur intellectuelle. En lui apparaissait tout d'abord cette sorte d'équilibre né d'une opposition caractérielle entre la rigidité apportée par son appartenance ethnique, un peu rude dans l'apparence, et cette gaieté de l'esprit qui l'animait et qui le colorait, faite de pointes incessantes qui surgissaient comme des éclairs, où à la finesse se mêlait souvent la drôlerie, et toujours l'éclat. Son concept de l'utilisation du temps, cette concision de l'expression, cette victoire de chaque minute contre les secondes qu'il eut pu perdre, cette manière de n'en gâcher aucune ni pour lui-même ni pour ceux qui l'entouraient, jusqu'à simplifier à l'extrême sa signature, dans un seul trait esquissé mais appuyé, et concentrer en trois lignes le sens d'une longue lettre qu'il eut jugée autrement inutile et qui suffisaient à tout dire, tout cela était le succès de chaque jour, si rarement acquis, d'un homme d'exception sur son environnement.

Son œuvre scientifique, à la fois profonde et variée, a mis en exergue cette qualité maîtresse du savant et de l'homme, intimement confondus : l'efficacité. Elle est d'une riche, d'une rare diversité; nous l'avons dit : monographies précises et compactes, dessinant des ensembles bien délimités, synthèses fondamentales qui sont comme des précis d'histoire

écrits pour le bien de tous les botanistes, étudiants, spécialistes, mycologues amateurs, excursions joyeuses où son goût d'un enseignement très personnel entraînait ses élèves, lui livrant des glanes floristiques faites de combien de petites découvertes comme ses contributions à la flore du Midi de la France, ses envols vers la phylogénie — cette fantaisie nécessaire où les esprits sérieux s'évadent en se résumant —, cette somme de travaux remarquables sur la physiologie de l'infection et de l'infestation et sur les antibiotiques, enfin ses multiples publications de Pathologie, de Morphologie, de Microbiologie allant jusqu'à la Biochimie et l'Enzymologie, propagés par de nombreuses revues y compris les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. En effet, correspondant de notre Compagnie en 1948, il en était élu associé étranger en 1955.

Cet ensemble de travaux, chargé de recherches classiques et d'études d'avant-garde, de synthèse et de détail, de données personnelles et de bibliographie sévère, c'est l'œuvre d'un savant de grande classe qui a su traduire la pluralité de ses dons selon l'incomparable réussite d'un édifice puissant, cohérent et utile. Mais il y eut tout le reste, ces floraisons de l'esprit, ces étincelles d'originalité, toujours vives, jamais brûlantes, cette spontanéité de l'intelligence, qui est la meilleure preuve de celle-ci, ce jugement sûr mis au service du courage clairement exprimé dans une opinion que rien n'influençait hormis la loyauté de la conviction, et cette générosité du cœur. Enfin, les marques les plus significatives de son tempérament, de son attachante personnalité, trouvaient tout leur sens dans l'attention constante qu'il portait, avec un rare savoir, aux créations de l'art, aux survivances de l'histoire, aux travaux des campagnes, au folklore, et pour tout dire, aux origines et à la vie des hommes selon cette trame qui lie le présent au passé.

A cet hommage, j'ajoute les preuves personnelles d'amitié que j'ai reçues de lui à tout instant, que mon pays surtout a pu tirer de l'affection forcenée qu'il lui vouait. Je songe ici aux mots si brefs, si émouvants qu'il m'écrivait au moment où la dernière guerre éclatait, en 1940. Des témoignages de cette nature réunissent toutes les preuves et ils se suffisent à eux-mêmes.

Ernst Gäumann est mort à Zurich le 5 décembre dernier.

L'Académie des Sciences exprime à nouveau à Mme Ernst Gäumann l'hommage de ses profonds regrets et de sa respectueuse sympathie.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Henri Dessens** et **Marcel Nicolet** sont élus correspondants pour la Section d'Astronomie, le premier en remplacement de M. *Otto Struve*, décédé; le second en remplacement de M. *Jean Dufay*, élu Membre non résidant.

DÉLÉGATIONS.

M. **Georges Champetier** est délégué au 83e Congrès annuel de l'**Association Française pour l'avancement des Sciences** qui se tiendra à Lille du 6 au 11 juillet 1964.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place de Membre non résidant vacante par la mort de M. *Émile Guyénot*, présente la liste suivante :

En première ligne..............	M. **Pierre Dangeard**, à Bordeaux
En deuxième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*...........	MM. **Max Mousseron**, à Montpellier **Marcel Roubault**, à Nancy
En troisième ligne.............	M. **Henri Heim de Balsac**, à Lille

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JANVIER 1964.

Le développement du vivant par lui-même, par PAUL WINTREBERT. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

Comprehensive Biochemistry, by MARCEL FLORKIN and ELMER H. STOTZ. Vol. 1. *Atomic and Molecular structure*. Vol. 2. *Organic and physical chemistry*. Vol. 3. *Methods for the study of molecules*. Vol. 4. *Separation methods*. Vol. 5. *Carbohydrates*. Vol. 7. *Proteins* (Part 1). Vol. 9. *Pyrrole pigments. Isoprenoid compounds. Phenolic plant constituents*. Vol. 10. *Sterols, Bile acids and steroids*. Vol. 11. *Water-soluble vitamins. Hormones. Antibiotics*. Amsterdam, London, New York, Elsevier publishing Company, 1963; 9 vol. 23 cm (présenté par M. Jean Roche).

La houille d'or ou l'énergie solaire, par MARCEL PERROT, *in* Collection *Bilan de la science*, dirigée par M. LOUIS LEPRINCE-RINGUET. Paris, Fayard, 1963; 1 vol. 21 cm.

Adanson. The bicentennial of Michel Adanson's. « Famille des plantes ». Part I. The hunt Botanical Library, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania, 1963; 1 vol. 25 cm.

Identités mathématiques recueillies et classées, par CHARLES-HENRI CHAMARD; 1 recueil 23 cm.

Comité national français pour les recherches antarctiques, nº 1, 1962. *Études de Géologie au détroit de Mc Murdo (Antarctique)*, par ANDRÉ CAILLEUX; 1 fasc. 27 cm.

Progress in medical radioisotope scanning. Editors : RALPH M. KNISELEY, GOULD A. ANDREWS, C. CRAIG HARRIS, with ELIZABETH B. ANDERSON. U. S. Atomic energy commission. Oak Ridge Institute of nuclear studies, Oak Ridge Tennessee, s. d., 1 vol. 23 cm.

Simposio sobre o cerrado. Editora da Universidade de Sao-Paulo, 1963; 1 vol. 23 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Contribution à l'étude des alumines poreuses ou très finement divisées*, par FRANÇOIS JUILLET. Thèse. Rapport C. E. A., nº 2.257. *Étude des mécanismes de déformation par cyclage thermique de bicristaux de zinc*, par JACQUES MONDON. Thèse. Rapport C. E. A., nº 2.305. Centres d'Études nucléaires de Saclay et de Fontenay-aux-Roses, 1963; 2 fasc. 27 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo et du Rwanda. *Exploration du Parc national de la Garamba*. Mission H. De Saeger. Fasc. 37. *Pinophilini I* (Coleoptera Polyphaga). Fam. *Staphylinidæ*, par GASTON FAGEL. Fasc. 40. 1. *Carabidæ* subfam. *Pterostichinæ*, par STEFANO L. STRANEO; 2. *Galerucinæ*, by GILBERT E. BRYANT; 3. *Oniticellini*, von VLADIMIR BALTHASAR. Fasc. 41. 1. *Cucujidæ*, sens. lat. (*Coleoptera*), by L. P. LEFKOVITCH; 2. *Clambidæ* et 3. *Cybocephalidæ*, von SEBASTIAN ENDRÖDY-YOUNGA; 4. *Dryopidæ* et *Elminthydæ*, par JOSEH DELÈVE. Fasc. 42. *Isoptera*, by W. VICTOR HARRIS. Bruxelles, 1963; 4 vol. 28 cm.

Id. *Exploration du Parc national de l'Upemba*. Mission G. F. De Witte. Fasc. 67. 1. *Erotylidæ* subfam. *Triplacinæ* (*Coleoptera Clavicornia*), von KURT DELKESKAMP; 2. *Brentidæ* (*Coleoptera Phytophagoidea*), par ROGER DAMOISEAU; 3. *Sepsidæ* (*Diptera Tetanoceridea*), par PAUL VANSCHUYTBRŒCK. Bruxelles, 1963; 1 fasc. 28 cm.

Id. *Exploration du Parc national Albert* (Deuxième série). Fasc. 17. 1. *Nématodes parasites d'oiseaux*, par CLAIRE VUYLSTEKE; 2. *Cercopidæ*, par HENRI SYNAVE; 3. *Brentidæ*, par ROGER DAMOISEAU. Bruxelles, 1963; 1 fasc. 28 cm.

Jacques Hadamard (1865-1963), par PAUL LÉVY, et *Souvenirs sur Jacques Hadamard* (1865-1963), par J. NICOLETIS, in *La jaune et la rouge*, X, nº 178, 1964. Paris, Société amicale des anciens élèves de l'École polytechnique; 1 fasc. 24 cm.

Académie des Sciences de la R. S. S. Turkmène. *Les fossiles utiles, les ressources énergétiques des déserts et leur exploitation.* Achkhabad, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *La préparation des champignons prédateurs et leur application à la lutte contre les vers ronds parasitiques*, par F. F. Soprounov et S. F. Chagaline. Achkhabad, 1963; 1 fasc. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Pétrochimie.* Achkhabad, 1963; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Université de Lwow. *Actes de la Troisième Conférence panunioniste d'Ornithologie.* Lwow, 1962; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Les sols forestiers de Tatarie, par M. A. Vinokourov et P. V. Gricherie. Université de Kazan, 1962; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Influence de différentes plantations de forêts sur le processus de formation des sols, par K. Chakirov. Université de Kazan, 1961; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Courte caractérisation des sols et des régions agricoles de la R. S. S. A. tatare, par M. A. Vinokourov, A. V. Koloskova et A. Ch. Fatkoulline. Université de Kazan, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *Principe de génétique botanique*, par Mikhail G. Popov. Moscou, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Physiologie de l'alimentation, de la croissance et de la stabilité des plantes en Sibérie et en Extrême-Orient.* Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Types de bois de la Sibérie.* Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Tectonique en Sibérie.* Tome 1. Novosibirsk, 1962; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Couche limitrophe turbulente de gaz comprimés*, par Samson S. Koutateladze, Aleksandr I. Leont'ev. Novosibirsk, 1962; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Id. Institut de Biologie. *Ressources forestières et quadrillage des espèces forestières de Sibérie et d'Extrême-Orient*, par Georgiï V. Krylov. Novosibirsk, 1962; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. *Bandes boisées protégeant les champs dans le Kouloundy*, par L. A. Lamin. Novosibirsk, 1962; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de Géorgie R. S. S. Institut de Botanique. *Essais de quadrillages géobotaniques partiels du versant nord du grand Caucase d'après l'exemple Karatchaï*, par I. I. Toumadjanov. Tiflis, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de la R. S. S. de Lithuanie. Institut de Botanique. *Actes du IIe Congrès sur les questions d'évolution de la flore mycologique et lichénique des Républiques baltes.* Vilno, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de la R. S. S. d'Estonie. Institut de Cybernétique. *Méthode de préparation de l'information pour les tours à fonctionnement programmé.* Tallinn, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Travaux de balnéothérapie.* Tallinn, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Conférence de Biologie et de Génétique végétales.* Tallinn, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Université de Paris. Palais de la Découverte. Série D 90 : *Les zoologistes français aux États-Unis au début du XIXe siècle*, par Raoul-Michel May. Série D 91 : *Newton et Épicure*, par Henry Guerlac. Série A 292 : *Physiciens et sorciers faiseurs de pluie*, par Henri Dessens. Série A 294 : *Problèmes actuels de la lutte antituberculeuse en France*, par Jacques Weil. Série A 295 : *Inhibitions enzymatiques et actions médicamenteuses*, par Guillaume Valette. Paris, 1963; 5 fasc. 18 cm.

Les grands problèmes des sciences. 13. *La méthode axiomatique dans les mécaniques classiques et nouvelles.* Actes du IVe Colloque international de Logique et philosophie des sciences, tenu sous la présidence de M. Albert Châtelet, Paris, Institut Henri Poincaré, 1959. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Comité national français d'Astronomie. *Rapports scientifiques des Conseillers* présentés à l'Assemblée générale du 29 mai 1962; 1 fasc. multicopié 27 cm.

Id. *Structures galactiques et extra-galactiques*, in *Notes et Informations de l'Observatoire de Paris*; 1 fasc. 27 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Calcul des immobilisations financières des cycles de combustible*, par J. GAUSSENS. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2.325 des Rapports économiques. Paris, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Traité de Physique théorique et de Physique mathématique. XX. *Théorie dialectique des probabilités englobant leurs calculs classique et quantique*, par GEORGES BODIOU. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Collections techniques économiques modernes. 1. *Les formes modernes de la concurrence*, par A. PIATIER, W. KRELLE, J. AUSTRUY, P. MORAN, M. PEYRARD, J.-F. BESSON, G. RAILLIÈRE, J. OUSSET et P. KENDE. Préface de M. ANDRÉ MARCHAL. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

École pratique des hautes études. Laboratoire de Géomorphologie. Notes, mémoires et documents, n° 10. *La région moyenne du Haut Rio Branco (Brésil). Étude géomorphologique*, par YVONNE BEIGBEDER. Paris, 1959; 1 vol. 27 cm.

Occasional Papers of the California Academy of Sciences. *Galapagos Islands : A Unique Area for scientific investigations*. A symposium presented at the tenth Pacific science congress of the Pacific Science Association, held at the University of Hawaii, Honolulu, 21 August to 6 September 1961. San Francisco, published by the Academy, 1963; 1 vol. 25 cm.

International geological congress. Twenty-second session, India, 1964. Second circular, Calcutta, September 1, 1963. Calcutta, Geological survey of India, 1964; 1 fasc. 22 cm.

Proceedings of the tenth Pacific science congress, Honolulu, Hawaii, 1961, edited by LEONARD D. TUTHILL, Bishop Museum Press, 1963; 1 vol. 26 cm.

The use of Yield plots in coniferous plantation management in Australia, by N. B. LEWIS. Reprinted from *Commonwealth Forestry Review*, vol. 42 (2), n° 112, 1963; 1 tirage à part 25 cm.

Distribution of Benthic Organism and their Remains at the entrance of Tokyo Bay, in Relation to Submarine Topography, Sediments and Hydrography, by MASUOKI HORIKOSHI. Reprinted from *Natural Science Report of the Ochanomizu University*, vol. 13, n° 2, 1962. Tokyo, Japan, 1 fasc. 26 cm.

Some characteristics of the average monsoon rainfall along the coasts of India and Burma, by M. GANGOPADHYAYA, P. S. SREENIVASAN and R. VENKATARAMAN. From *Australian Meteorological Magazine*, n° 41, 1963; 1 tirage à part multicopié 25 cm.

Progress in Brain research. Vol. 1. *Brain Mechanisms*. International Colloquium sponsored by the International Brain research organization on specific and unspecific mechanisms of sensory motor integration; Pisa, 1961. Edited by GIUSEPPE MORUZZI, ALFRED FESSARD and HERBERT H. JASPER. Amsterdam, London, New York, Elsevier publishing Company, 1963; 1 vol. 27 cm.

Annuaire pour l'an 1964, publié par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 20 cm.

Les sols du moyen et bas Logone, des régions riveraines du Lac Tchad, du Bahr el Ghazal et du bas Chari, par J. PIAS. Paris, Office de la Recherche scientifique et technique Outre-Mer, Commission scientifique du Logone et du Tchad, 1962; 1 vol. 27 cm. et 14 pl.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Quelques propriétés des systèmes déterminants d'ensembles et de leurs noyaux. Les systèmes déterminants réguliers* ([1]). Note (*) de M[lle] **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $D = \{ E_{n_1 \ldots n_k} \}$, où $E_{n_1 \ldots n_k} \supset E_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}}$ quels que soient les nombres naturels k, n_1, …, n_{k+1}, un système déterminant *régulier* d'un ensemble $N = N(D)$ qui en est le noyau. A tout système déterminant d'un ensemble N on peut faire correspondre un système déterminant régulier qui a le même noyau N. On a

$$N = N(D) = \bigcup_{n_1, n_2, \ldots} \bigcap_{t=1}^{\infty} E_{n_1 \ldots n_t}.$$

Posons $D^0 = D$, $D^\alpha = \{ E^\alpha_{n_1 \ldots n_k} \}$, où

$$E^\alpha_{n_1 \ldots n_k} = \bigcup_{n_{k+1}=1}^{\infty} E^{\alpha^*}_{n_1 \ldots n_k n_{k+1}} \quad (0 < \alpha < \Omega,\ \alpha = \alpha^* + 1) \qquad \text{et} \qquad E^\alpha_{n_1 \ldots n_k} = \bigcap_{\xi < \alpha} E^\xi_{n_1 \ldots n_k},$$

si le nombre ordinal α, compris entre 0 et Ω, est de seconde espèce. D^α est le dérivé d'ordre α de D. Quel que soit le nombre ordinal α $(0 \leqq \alpha < \Omega)$, D^α est un système déterminant régulier qui a le même noyau que D et l'on a l'égalité

$$\bigcup_{n_1=1}^{\infty} E^\alpha_{n_1} = \bigcup E^\alpha_{n_1 \ldots n_k},$$

la seconde réunion s'étendant à tous les systèmes finis possibles k, n_1, …, n_k de nombres naturels. Soit n_1, n_2, … une suite donnée quelconque de nombres naturels. Si un élément x appartient à l'ensemble $E_{n_1} \cap E_{n_1 n_2} \cap \ldots$, quel que soit le nombre ordinal α $(0 \leqq \alpha < \Omega)$, on a $x \in E^\alpha_{n_1 \ldots n_t}$, $t = 1, 2, \ldots$

S'il existe une suite de nombres naturels n_1, n_2, …, un entier $t \geqq 1$ et un nombre ordinal α $(0 \leqq \alpha < \Omega)$, tels qu'un élément x fait partie de l'ensemble

$$E^\alpha_{n_1 \ldots n_t} \cap E^\alpha_{n_1 \ldots n_{t-1}} \cap \ldots, \qquad \text{alors} \quad x \in E_{n_1} \cap E_{n_1 n_2} \cap \ldots.$$

Quels que soient les nombres ordinaux α et β $(0 \leqq \alpha < \beta < \Omega)$ on a $T^\alpha \supset T^\beta$ et $U^\alpha \subset U^\beta$. Soit $\mathcal{E}$ l'espace ponctuel dont font partie des ensembles $E_{n_1 \ldots n_k}$ et soit $\mathcal{N} = \mathcal{E} - N$. Posons

$$N_0 = U^0, \qquad N_\alpha = U^\alpha - U^{\alpha^*} \qquad (0 < \alpha = \alpha^* + 1 < \Omega);$$

$$N_\alpha = U^\alpha - \bigcup_{0 \leqq \xi < \alpha} N^\xi = U^\alpha - \bigcup_{0 \leqq \xi < \alpha} U^\xi \qquad (0 < \alpha < \Omega,\ \alpha \text{ de seconde espèce}),$$

$$\mathfrak{N}_0 = \mathcal{E} - S^0, \qquad \mathfrak{N}_\alpha = S^{\alpha^*} - S^\alpha \qquad (0 < \alpha = \alpha^* + 1 < \Omega),$$

$$\mathfrak{N}_\alpha = \bigcap_{0 \leq \xi < \alpha} S^\xi - S^\alpha \qquad (0 < \alpha < \Omega,\ \alpha \text{ de seconde espèce}).$$

N_α ($\mathfrak{N}_\alpha$) est la constituante de rang α de N ($\mathfrak{N}$) quel que soit le nombre ordinal α ($0 \leq \alpha < \Omega$). Si la suite d'ensembles (T^α) ($0 \leq \alpha < \Omega$) est stationnaire, il en est de même de chacune des deux suites (S^α) et (U^α) et inversement, si les deux suites d'ensembles (U^α) et (S^α) sont stationnaires, la suite (T^α) est également stationnaire. Pour que la décomposition de N en constituantes relative à D ne comprenne qu'un nombre fini ou au plus dénombrable de constituantes non vides, il faut et il suffit que la suite transfinie d'ensembles (U^α) soit stationnaire et pour que la décomposition de $\mathfrak{N}$ en constituantes relatives à D comprenne au plus une infinité dénombrable de constituantes non vides, il faut et il suffit que la suite transfinie d'ensembles (S^α) soit stationnaire. Pour que chacun des ensembles N et $\mathfrak{N}$ ne possède qu'un nombre fini ou au plus dénombrable de constituantes non vides relatives à D, il faut et il suffit que la suite (T^α) soit stationnaire. Pour que la suite (U^α) soit stationnaire il faut et il suffit qu'il existe un nombre ordinal α_0 ($0 \leq \alpha_0 < \Omega$), tel que $T^\alpha \cap N = \emptyset$ ($\alpha_0 \leq \alpha < \Omega$).

Si la suite (U^α) ($0 \leq \alpha < \Omega$) est stationnaire, l'une des suites (S^α), (T^α) ne saurait être stationnaire sans que l'autre le soit également. Si la suite (T^α) n'est pas stationnaire, tous les ensembles T^α ($0 \leq \alpha < \Omega$) sont indénombrables. Si la suite (S^α) ($0 \leq \alpha < \Omega$) n'est pas stationnaire, tous les ensembles S^α — N sont indénombrables. Si la suite (U^α) ($0 \leq \alpha < \Omega$) n'est pas stationnaire, l'ensemble N est indénombrable et possède une infinité indénombrable de constituantes non vides.

Si la suite (T^α) ($0 \leq \alpha < \Omega$) est stationnaire, quels que soient les nombres naturels k, n_1, ..., n_k, la suite ($E^\alpha_{n_1 \ldots n_k}$) ($0 \leq \alpha < \Omega$) est stationnaire. Si toutes les suites ($E^\alpha_{n_1 \ldots n_k}$) ($0 \leq \alpha < \Omega$) sont stationnaires quel que soit le système de nombres naturels k, n_1, ..., n_k, la suite (T^α) est également stationnaire.

On a l'égalité

$$N = \bigcup_{k, n_1, \ldots, n_k} \bigcap_{0 \leq \alpha < \Omega} E^\alpha_{n_1 \ldots n_k}.$$

Si $N \cap E^\alpha_{n_1 \ldots n_k} = \emptyset$ pour un système de nombres naturels k, n_1, ..., n_k et pour un nombre ordinal α ($0 \leq \alpha < \Omega$), on a alors $\bigcap_{0 \leq \beta < \Omega} E^\beta_{n_1 \ldots n_k} = \emptyset$ et, si la suite ($E^\beta_{n_1 \ldots n_k}$) n'est pas stationnaire, quel que soit le nombre ordinal β ($0 \leq \beta < \Omega$), l'ensemble $E^\beta_{n_1 \ldots n_k}$ est indénombrable et il contient une infinité indénombrable d'éléments de l'ensemble $\mathfrak{N}$.

Si la suite d'ensembles (U^α) $(0 \leqq \alpha < \Omega)$ est stationnaire, quel que soit le système de nombres naturels k, n_1, ..., n_k, si l'on pose

$$N^\alpha_{n_1 \ldots n_k} = N \cap E^\alpha_{n_1 \ldots n_k},$$

quel que soit le nombre ordinal α $(0 \leqq \alpha < \Omega)$, la suite $(N^\alpha_{n_1 \ldots n_k})$ est stationnaire.

Quel que soit le système k, n_1, ..., n_k de nombres naturels, si la suite (U^α) est stationnaire et si α_0 est le plus petit nombre ordinal $\geqq 0$ et $< \Omega$, tel que $U^\alpha = U^{\alpha_0}$ $(\alpha_0 \leqq \alpha < \Omega)$, on a l'égalité

$$\bigcap_{0 \leqq \alpha < \Omega} N^\alpha_{n_1 \ldots n_k} = N^{\alpha_0}_{n_1 \ldots n_k}.$$

Si la suite (U^α) est stationnaire et si $U^0 = N$, quel que soit le nombre ordinal α $(0 \leqq \alpha < \Omega)$, $U^\alpha = N$ et, quel que soit le système n_1, ..., n_k de nombres naturels, on a

$$\bigcap_{0 \leqq \alpha < \Omega} E^\alpha_{n_1 \ldots n_k} = N_{n_1 \ldots n_k} = N \cap E_{n_1 \ldots n_k}.$$

Soit α un nombre ordinal $\geqq 0$ et $< \Omega$. Si $S^\alpha - T^\alpha = N$, T^α peut être non vide et il peut exister une infinité de nombres ordinaux β $(\alpha \leqq \beta < \Omega)$, tels que $T^\beta \neq \emptyset$ (²).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(¹) *Voir* § I, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1369.

(²) Les démonstrations de ces propositions paraîtront dans le fascicule 3, série I, des *Publications du Séminaire de Géométrie de l'Université de Neuchâtel*.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur une caractérisation de certains ensembles de nombres algébriques.* Note (*) de Mme **Françoise Bertrandias**, présentée par M. Paul Montel.

Dans cette Note, les notations R, C, Q, Q_p, Ω_p désignent respectivement les corps des réels, des complexes, des rationnels, des nombres p-adiques et la complétion de la clôture algébrique de Q_p. $|\ |$ désigne la valeur absolue ordinaire, $|\ |_p$ la valeur absolue p-adique telle que $|p|_p = 1/p$. Si $\alpha \in R$, on écrira $\alpha = [[\alpha]] + \{\alpha\}$, où $\alpha \in Z$ et $-1/2 \leq \{\alpha\} < 1/2$.

1.1.1. *Soit* $\mathfrak{Q}$ *l'ensemble des éléments* $\xi = (\xi_0, \xi_1, \ldots, \xi_n, \ldots)$ $(\xi_0 \in R, \xi_n \in Q_{p_n})$ *du produit cartésien de* R *et de tous les corps p-adiques* Q_p, *tels que* $|\xi_n|_{p_n} \leq 1$ *sauf au plus pour un nombre fini d'indices n.*

$\mathfrak{Q}$, muni des opérations déduites de la structure produit, est un anneau, où l'on définit la pseudo-valuation

$$\|\xi\| = \operatorname{Sup}\{|\xi_0|, |\xi_i|_{p_i}\} \qquad (i = 1, 2, \ldots).$$

$\mathcal{J}$ désignant un ensemble d'indices $i \geq 1$, on notera $\mathfrak{Q}_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$ (resp. $\mathfrak{Q}'_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$) l'idéal de $\mathfrak{Q}$ défini par : $\xi_j = 0$ pour $j \notin \mathcal{J}$ (resp. $\xi_0 = 0$ et $\xi_j = 0$ pour $j \notin \mathcal{J}$). On notera $\mathfrak{Q}_0$ l'idéal $\xi_i = 0$ $(i = 1, 2, \ldots)$ et $\mathfrak{Q}_{p_h}$ l'idéal $\mathfrak{Q}_{(p_i)_{i=h}}$. Q^∞ désignera le sous-anneau de $\mathfrak{Q}$:

$$\xi_i = r \qquad (i = 0, 1, 2, \ldots; r \in Q)$$

et $Z(p_i^\infty)_{i\in\mathcal{J}}$ le sous-anneau de Q^∞ :

$$r = \frac{m}{\prod_{i\in\mathcal{J}} p_i^{\lambda_i}} \qquad (m, \lambda_i \in Z, \lambda_i \geq 0).$$

1.2. Lemme [E. Artin ([1])]. — *Pour tout* $\xi \in \mathfrak{Q}$, *il existe une décomposition unique*

$$\xi = H(\xi) + \varepsilon(\xi),$$

où $H(\xi) \in Q^\infty$, $\varepsilon(\xi) \in \mathfrak{Q}$ *et vérifie les conditions*

$$-\frac{1}{2} \leq \varepsilon_0(\xi) < \frac{1}{2}, \qquad |\varepsilon_i(\xi)|_{p_i} \leq 1 \qquad (i = 1, 2, \ldots).$$

Cette décomposition est donnée par l'intermédiaire des $H_{p_i}(\xi)$ définis modulo 1 par

$$|H_{p_i}(\xi) - \xi_i|_{p_i} \leq 1 \qquad \text{et} \qquad H_{p_i}(\xi) \in Z(p_i^\infty)$$

(et, si $|\xi_i|_p \leq 1$, $H_{p_i}(\xi) = 0$). On a

$$\varepsilon_0(\xi) = \left\{\xi_0 - \sum_{i=1,2,\ldots} H_{p_i}(\xi)\right\},$$

$$H(\xi) = \sum_{i=1,2,\ldots} H_{p_i}(\xi) + \left[\left[\xi_0 - \sum_{i=1,2,\ldots} H_{p_i}(\xi)\right]\right].$$

1.3. *Un élément* α *de* $\mathfrak{Q}_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$ *est dit algébrique sur* Q *s'il existe un polynome* A (x) *de* Z $[x]$ *tel que* A $(\alpha) = 0$, α est dit racine de A (x). On démontre [K. Mahler ([3])] que tout polynome A (x) dont α est racine est multiple d'un polynome P (x) appelé polynome minimal de α. Les racines de P (x) dans C et dans Ω_{p_i} sont distinctes.

2.2.1. $S_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$ *désigne l'ensemble des éléments algébriques* θ *de* $\mathfrak{Q}_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$ *qui sont racines d'un polynome* P (x) *de* Z $[x]$ *vérifiant les conditions suivantes :*

(C) $$P(x) = q x^s + q_1 x^{s-1} + \ldots + q_{s-1} x + q_s,$$

où

$$pgcd(q, q_1) = 1 \qquad et \qquad q = \prod_{i \in \mathfrak{J}} p_i^{\lambda_i} \qquad (\lambda_i \geqq 1);$$

(C_0) $$\theta_0 > 1 \qquad \text{et} \qquad |\theta_0^{(k)}| < 1,$$

où $\theta_0^{(k)}$ *désigne une racine quelconque, distincte de* θ_0, *de* P (x) *dans* C;

(C_i) $$|\theta_i|_{p_i} > 1 \qquad (i \in \mathfrak{J}).$$

Notation. — Si l'ensemble $\mathfrak{J}$ est vide, $\theta \in \mathfrak{Q}_0$, les conditions C, C_0, C_i se réduisent à C_0. L'ensemble trouvé peut s'identifier à l'ensemble S dans R des nombres de Pisot-Vijayavaghavan ([1]). On le notera encore S.

2.2. $S^*_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$ *désigne l'ensemble des éléments algébriques* θ *de* $\mathfrak{Q}^*_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$ *qui sont racines d'un polynome* P(x) *de* Z$[x]$ *vérifiant les conditions* (C), (C_i) $(i \in \mathfrak{J})$ *et :*

(C_0^*) *Toutes les racines de* P (x) *dans* C *sont de valeur absolue strictement inférieure à* 1.

Notation. — Si $\mathfrak{J}$ se réduit à un seul indice h, $\theta \in \mathfrak{Q}_{p_h}$, l'ensemble $S^*_{p_i\, i=h}$ sera noté $S^*_{p_h}$; il peut s'identifier à l'ensemble $\mathcal{C}$ dans Q_{p_h} défini par C. Chabauty ([2]).

2.3. Théorème. — *Un élément* θ *de* $\mathfrak{Q}_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$ (resp. $\mathfrak{Q}^*_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$) *tel que* $\theta_0 > 1$, $|\theta_i|_{p_i} > 1$ $(i \in \mathfrak{J})$ [*resp.* $|\theta_i|_{p_i} > 1$ $(i \in \mathfrak{J})$] *appartient à* $S_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$ (*resp.* $S^*_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$) *si et seulement si il existe un élément* λ *de* $\mathfrak{Q}_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$ *tel que* $\lambda_0 \neq 0$, $\lambda_i \neq 0$ $(i \in \mathfrak{J})$ [*resp. un élément* λ *de* $\mathfrak{Q}^*_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$ *tel que* $\lambda_i = 0$ $(i = \mathfrak{J})$] *tel qu'on ait*

$$\sum_{n=0}^{\infty} (\varepsilon_0(\lambda \theta^n))^2 < \infty.$$

La démonstration utilise, pour la partie directe, le polynome minimal de θ et, pour la partie réciproque, des majorations en valeur absolue (ordinaire et p_i-adique) du déterminant

$$D_n = \det(\|(\lambda \theta^{h+k})\|) \qquad (0 \leqq h, k \leqq n).$$

3. On se propose de définir des sous-ensembles fermés dans $\mathfrak{Q}$ des ensembles $S_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$ et $S^*_{p_i\, i \in \mathfrak{J}}$. Les conditions imposées sont celles de C. Pisot pour les ensembles S_q ([6]).

3.1. $\Sigma_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$ *désigne le sous-ensemble de* $S_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$ *tel que, avec les notations de* 2.1, *il existe un polynome* $A(x)$ *de* $Z[x]$ *remplissant les conditions*

$$(\mathrm{D}) \qquad \left|\frac{A(x)}{Q(x)}\right| \leqq 1 \quad \textit{pour } |x| = 1 \textit{ dans } C \qquad \text{et} \qquad A\left(\frac{1}{\theta}\right) \neq 0$$

[$Q(x)$ *désigne le polynome réciproque de* $P(x)$];

$$(\mathrm{D}_0) \qquad |A(0)| \geqq q;$$

$$(\mathrm{D}_i) \qquad |A(0)|_{p_i} > |q|_{p_i} \qquad (i \in \mathcal{J}).$$

On remarque que la composante réelle de $\Sigma_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$ peut s'identifier à l'ensemble S_q ([4]) (pour q fixé).

3.2. $\Sigma^*_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$ *désigne le sous-ensemble de* $S^*_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$ *tel que, avec les notations de* 2.2, *il existe un polynome* $A(x)$ *de* $Z[x]$ *remplissant les conditions* (D) et (D_i) ($i \in \mathcal{J}$).

On remarque que la famille correspondante de fractions rationnelles $A(x)/Q(x)$ est celle étudiée par C. Pisot dans ([5]).

3.3. Théorème. — *Les ensembles* $\Sigma_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$ *et* $\Sigma^*_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$ *sont fermés dans* $\mathfrak{Q}$.

Ce théorème redonne les résultats de C. Pisot ([6]).

La démonstration utilise les lemmes suivants :

Lemme 1. — *Si* $\theta \in \Sigma_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$, *il existe un élément* μ *de* $\mathfrak{Q}_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$ *vérifiant les conditions :*

$$(\mathrm{H}) \qquad \sum_{n=0}^{\infty} (\varepsilon_0(\mu\theta^n))^2 < 1;$$

$$(\mathrm{H}_0) \qquad \frac{1}{2q^2(\theta_0 + q^2)} < \mu_0 < 1 + \theta_0;$$

$$(\mathrm{H}_i) \qquad 1 \leqq |\mu_i|_{p_i} \leqq |\theta_i|_{p_i} \qquad (i \in \mathcal{J}).$$

Lemme 2. — *Si* $\theta \in \Sigma^*_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$, *il existe un élément* μ *de* $\mathfrak{Q}^*_{(p_i)_{i\in\mathcal{J}}}$ *vérifiant les conditions* (H) *et* (H_i) ($i \in \mathcal{J}$).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) E. Artin, *Algebraic numbers and algebraic functions*, Princeton University, 1950-1951.

(2) C. Chabauty, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 465.

(3) K. Mahler, *Lectures on diophantive approximation*, University Notre-Dame, 1957.

(4) C. Pisot, *Annali di Pisa*, 7, 1938, p. 205.

(5) C. Pisot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1418.

(6) C. Pisot, *Séminaire Dubreil-Pisot*, n° 14, 1962-1963.

ALGÈBRE. — *Sur les catégories ordonnées.* Note (*) de M. **Jacques Lévy-Bruhl**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Une catégorie est dite ordonnée (CO) si :

(CO_1) : Les morphismes forment un ensemble ordonné; ordre noté $\leqq$.

(CO_2) : Le produit des morphismes est compatible avec l'ordre, chaque fois que les produits existent.

(CO_3) : Il existe un morphisme O, tel que $a.O = O = O.a$, $\forall$ morphisme a.

(CO_4) : Pour tout morphisme $a \in \mathrm{Hom}(e', e'')$, $\exists a^0 \in \mathrm{Hom}(e'', e')$, appelé réciproque de a, tel que (i) $(a^0)^0 = a$; (ii) $a \leqq b \rightarrow a^0 \leqq b^0$; (iii) $(ab)^0 = b^0 a^0$.

Exemples : 1° L'ensemble des parties a d'un groupe est une CO, le produit étant le produit des complexes, l'élément O la partie vide et $a^0 = a^{-1}$.

2° La catégorie C dont les morphismes sont les relations binaires est une CO, où O est la relation vide, et a^0 la relation réciproque de a. Soit F un ensemble de morphismes tels que $a \in F$ et $b \in F$ entraînent $ab \in F$, si ab existe. On dira que F est une partie stable. Si e', e'' sont les éléments neutres à droite et à gauche de a; $a \in IG$ (a injectif à gauche) si $aa^0 \leqq e''$; $a \in SD$ (a surjectif à droite) si $e'' \leqq aa^0$. En permutant a, a^0, e'', e', on définit de même des morphismes $a \in ID$ (injectif à droite) et $a \in SG$. On pose $ID \cap SD = BD$ (a bijectif à droite), et $IG \cap SG = BG$ (a application).

I. L'intersection de deux parties stables est stable.

II. Les ensembles ID, IG, SD, SG sont stables.

Par suite, d'après I, $IG \cap SG \cap SD$ (les surjections) $IG \cap SG \cap ID$ (les injections), $IG \cap SG \cap ID \cap SD$ (les bijections) forment des parties stables.

Si $a \in \mathrm{Hom}(e, e)$, a sera dit entier si $a \leqq e$, réflexif si $e \leqq a$, symétrique si $a^0 = a$, transitif si $a^2 \leqq a$, une équivalence s'il est réflexif, symétrique et transitif.

III. *a*. Les morphismes entiers ou réflexifs de $\mathrm{Hom}(e, e)$ forment une partie stable.

b. Un préordre (réflexif et transitif) est idempotent.

c. Le produit de deux morphismes symétriques (resp. de deux équivalences) est symétrique (resp. une équivalence) si et seulement s'ils sont permutables.

d. Les produits aa^0 et $a^0 a$ sont symétriques. Si $a \in SG$, $a^0 a$ est réflexif, et si a est une application $a^0 a$ est une équivalence.

e. Si $a \in SD \cap IG$, $b \in SD \cap IG$ et vérifient $a^0 a = b^0 b$, alors ab^0 et ba^0 sont des bijections, éléments de $BG \cap BD$.

IV. Si $a \in SD \cap IG$, alors a possède un inverse à droite, et il existe un x et un seul tel que $xa = b$, si et seulement si $ba^0 a = b$. On a $x = ba^0$ et $xx^0 = bb^0$. Dans ces conditions $b \in F \to x \in F$ (F = SD, SG, ID ou IG).

V. Nous appellerons morphisme induit d'un morphisme a par un couple de morphismes f et g, tout morphisme a' satisfaisant à $a'f = ga$. Si $f \in SD \cap IG$, alors, il existera un unique a' si et seulement si

$$gaf^0 f = ga \tag{1}$$

et a' aura les mêmes qualités d'injectivité ou de surjectivité que a. Si de plus $g \in SD \cap IG$, (1) est équivalent à

$$(g^0 g)\, a (f^0 f) = (g^0 g)\, a \tag{2}$$

ou si $f^0 f = R$, $g^0 g = S$:

$$SaR = Sa. \tag{2'}$$

Si f et g sont des applications, le couple d'équivalences (R, S) est alors dit une congruence pour a.

VI. Pour la catégorie C dont les morphismes sont les relations binaires :

a. Le morphisme $a \in \mathrm{Hom}(E, F)$ est surjectif à droite ($a \in SD$) si et seulement si, $\forall y \in F$, $\exists x \in E$, tel que $(x, y) \in a$.

b. Le morphisme $a \in SD$ si et seulement si a n'est pas diviseur de O à droite.

c. a est injectif à gauche ($a \in IG$ si $\forall x \in E$, il y a au plus un $y \in F$, tel que $(x, y) \in a$.

d. Tout élément simplifiable à gauche (monomorphisme) est inversible à gauche.

Il existe des énoncés duaux, en permutant droite et gauche.

VII. Une opération n-aire a peut s'écrire sous la forme $ax = y$, où $x = (x_1 \ldots x_n)$ est l'ensemble des données, et y est l'ensemble des résultats. Si $x_i \in E_i$, $y \in F$, soient $f_i \in \mathrm{Hom}(E_i, E'_i)$ et $g \in \mathrm{Hom}(F, F')$ des relations binaires, éléments de $IG \cap SD$. Nous définirons

$$fx = (f_1(x_1) \ldots f_n(x_n)) = (x'_1, \ldots, x'_n) = x' \quad \text{et} \quad gy = y',$$

chaque fois que fx et gy existent. Dès lors si a' existe, tel que $a'x' = y'$, on aura $a'f = ga$. La relation [V, (2')] donne une condition d'existence et d'unicité de a'. Si $E_i = E_j = F$, $\forall i, j$ et $E'_i = E'_j = F'$, $\forall i, j$ et $f_i = g$, $\forall i$, l'opération n-aire est dite interne, et si g est une application surjective, a une application, a' existera et sera une application si et seulement si $SaR = Sa$ avec $R(x_1, \ldots x_n) = (Sx_1, \ldots Sx_n)$ et $S = g^0 g$.

[Sx_i est l'ensemble des X, tels que $(x_i, X) \in S$.] Si $n = 2$, $SaR = Sa$, si et seulement si a est compatible avec S (théorème d'homomorphisme pour les groupoïdes).

VIII. Soit un ensemble G de relations binaires dans un ensemble E, vérifiant : 1° $a \in G$, $b \in G \to ab \in G$; 2° la relation identique $i \in G$; 3° $a \in G \to a^0 \in G$. Dans ces conditions, la relation $(x, y) \in R \Leftrightarrow \exists g \in G$, tel que $(x, y) \in g$ est une équivalence dans E, appelée de transitivité pour G.

$ID \cap IG$, $SD \cap SG$, $BD \cap BG$ sont des exemples d'ensembles G.

(*) Séance du 3 février 1964.

ALGÈBRE. — *Sur un énoncé de Mac Mahon.*

Note (*) de M. **Dominique Foata**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Construction d'une permutation du monoïde libre engendré par un ensemble totalement ordonné qui explicite combinatoirement un résultat numérique de Mac Mahon.

Soient F et A les monoïdes libre et abélien libre engendrés par un ensemble totalement ordonné X; et α l'homomorphisme canonique de F sur A. On désigne par F^+ (resp. A^+) l'ensemble de tous les mots de F (resp. A) de longueur positive et un mot $f = x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_n}$ de F^+ est dit *non décroissant* si $x_{i_1} \leqq x_{i_2} \leqq \ldots \leqq x_{i_n}$ $(x_{i_1}, x_{i_2}, \ldots, x_{i_n} \in X)$.

Pour chaque $a \in A^+$, la classe abélienne $\alpha^{-1} a \in \mathfrak{P}(F)$ contient un et un seul mot non décroissant qu'on désignera par $\beta' a$ et $\beta = \beta' \alpha$ sera donc une application de F sur l'ensemble de ses mots non décroissants.

Mac Mahon ([1]) définit sur F^+ deux fonctions σ et θ, à valeurs entières, en posant pour $f = x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_n}$ et $\beta f = x_{j_1} x_{j_2} \ldots x_{j_n}$,

$$\sigma f = \text{nombre d'indices } k \text{ tels que } \quad x_{i_k} > x_{i_{k+1}},$$
$$\theta f = \text{nombre d'indices } k \text{ tels que } \quad x_{i_k} > x_{j_k}$$

$(1 \leqq k \leqq n - 1)$, et constate [([1]), p. 186)] ce fait remarquable que, pour chaque $a \in A$ et $s \geqq 0$, il y a autant d'éléments f dans $\alpha^{-1} a$ qui sont tels que $\sigma f = s$ que d'éléments tels que $\theta f = s$. Pour $a \in A$ et $s \geqq 0$, l'ensemble

$$\alpha^{-1} a \cap \sigma^{-1} s = \{ f \in F : \quad \alpha f = a ; \sigma f = s \}$$

est encore l'ensemble des mots qui factorisent en $(s + 1)$ mots non décroissants dans la terminologie du *problème de Simon Newcomb* [*cf.* ([2]), p. 216]. Identifions A à l'ensemble des applications $a : X \to \mathbf{N}$ telles que $a(x) \neq 0$ pour un nombre fini $\mathbf{dim}\, a$ de $x \in X$. Alors si a est multilinéaire [c'est-à-dire si $a(x) \leqq 1$ pour tout $x \in X$], $\mathbf{card}\, (\alpha^{-1} a \cap \sigma^{-1} s)$ est le nombre d'Euler A_{sd} où $d = \mathbf{dim}\, a$ [*cf.* ([2]), p. 214].

Dans le cas particulier de $X = \{ x_1, x_2 \}$, Mac Mahon donne [([1]), p. 171] une permutation Φ de F, commutant avec α, telle que $\sigma f = \alpha \Phi f$, $f \in F$. Nous nous proposons ici de construire une semblable permutation dans le cas général. Cette construction se rattache à celle utilisée par Spitzer ([3]) dans la théorie des fluctuations aléatoires et s'appuie sur la généralisation suivante par Schützenberger ([4]) des résultats de Meyer-Wunderli ([5]), de Hall ([6]) et de Chen, Fox et Lyndon ([7]) :

Deux mots f et f' de F sont *conjugués* s'il existe $f_1, f_2 \in F$ tels que $f = f_1 f_2$ et $f' = f_2 f_1$; un mot f de F est *primitif* [en abrégé $f \in F^0$] si l'on ne peut avoir $f = f'^p$, $f' \in F^+$ pour $p > 1$ et, dans ce cas, les mots conjugués à f sont aussi primitifs. Soit désormais H un sous-ensemble

fixe de F^+ et $\prec$ un ordre total sur H tels que chaque élément $f \in F^+$ a une et une seule factorisation de la forme $h_1 h_2 \ldots h_m$ $(m > 0)$, où

$$(S) \quad \begin{cases} (1) & h_1, h_2, \ldots, h_m \in H, \\ (2) & h_1 \preceq h_2 \preceq \ldots \preceq h_m. \end{cases}$$

Schützenberger [(1), proposition 2] a montré qu'on peut construire une infinité de tels couples $(H, \prec)$ et que les hypothèses (S) entraînent que toute classe de mots conjugués contient une puissance d'un et d'un seul mot de H. Ceci nous permet de construire une certaine permutation Φ de F ayant la propriété énoncée dans le théorème 1 ci-dessous. Quand l'ordre $\prec$ satisfait en plus la condition (Sp) : pour tout couple $h = x_{l_1} \ldots x_{l_\lambda}$ et $h' = x_{l'_1} \ldots x_{l'_{\lambda'}}$ de H, la relation $h \preceq h'$ entraîne $x_{l_\lambda} \leqq x_{l'_1}$, nous dirons que $(H, \prec)$ est *spécial* et cette condition est nécessaire et suffisante pour que Φ ait la propriété de Mac Mahon : $\sigma f = \theta \Phi f$ $(f \in F)$ (théorème 1 ci-dessous). Donnons d'abord la

Définition de Φ. — Soit $a = (a(x))_{x \in X}$ un élément de A et $x_{u_1}, x_{u_2}, \ldots, x_{u_d}$ les $d = \mathbf{dim}\, a$ lettres x de X pour lesquelles $a(x) > 0$. Définissons pour $f = x_{i_1} \ldots x_{i_n} \in \alpha^{-1} a$ et $k \in [1, n]$,

$$\gamma_k f = (\alpha(x_{i_1} \ldots x_{i_k}))(x_{i_k}) \in \mathbf{N}.$$

Alors si $\beta f = x_{j_1} \ldots x_{j_n}$ est le mot non décroissant associé à f, l'application

$$\tau f : \quad (x_{i_k}, \gamma_k f) \to (x_{j_k}, \gamma_k \beta f)$$

est une permutation de l'ensemble

$$\{(x_{u_v}, q) : \quad 1 \leqq v \leqq \mathbf{dim}\, a;\ 1 \leqq q \leqq a(x_{u_v})\}.$$

Écrivons cette dernière comme produit de cycles disjoints :

$$\tau f = (B_1)(B_2) \ldots (B_m) \qquad (m > 0),$$

où

$$(B_l) = ((y_{l,1}, \delta y_{l,1})(y_{l,2}, \delta y_{l,2}) \ldots (y_{l,\lambda_l}, \delta y_{l,\lambda_l})) \qquad (1 \leqq l \leqq m).$$

Il est possible de vérifier que le mot $y_{l,1} y_{l,2} \ldots y_{l,\lambda_l}$ est primitif $(1 \leqq l \leqq m)$. Comme chacun des cycles (B_l) n'est défini qu'à une permutation circulaire près de ses éléments, on peut donc supposer désormais que

$$y_{l,1} y_{l,2} \ldots y_{l,\lambda_l} \in H \qquad (1 \leqq l \leqq m)$$

et sous cette hypothèse, toute relation $y_{l,1} y_{l,2} \ldots y_{l,\lambda_l} = y_{l',1} y_{l',2} \ldots y_{l',\lambda_{l'}}$ entraîne $\delta y_{l,r} < \delta y_{l',r}$ ou $\delta y_{l',r} < \delta y_{l,r}$ pour tout $r \in [1, \lambda_l]$. De même, τf n'étant défini qu'à une permutation près de ses cycles, on peut supposer que τf est *sous forme standard*, c'est-à-dire que :

(1) $$y_{l,1} y_{l,2} \ldots y_{l,\lambda_l} \in H \qquad (1 \leqq l \leqq m),$$

(2) $$\text{si } 1 \leqq l < l' \leqq m,$$

alors, ou

$$y_{l,1}y_{l,2}\ldots y_{l,\lambda_l} \prec y_{l',1}y_{l',2}\ldots y_{l',\lambda_{l'}}$$

ou

$$y_{l,1}y_{l,2}\ldots y_{l,\lambda_l} = y_{l',1}y_{l',2}\ldots y_{l',\lambda_{l'}} \quad \text{et} \quad \delta y_{l,r} < \delta y_{l',r}$$

pour $r \in [1, \lambda_l]$.

Ainsi chaque τf a une et une seule forme standard :

(3) $$\tau f = ((y_{1,1}, \delta y_{1,1}) \ldots (y_{1,\lambda_1}, \delta y_{1,\lambda_1})) \ldots ((y_{m,1}, \delta y_{m,1}) \ldots (y_{m,\lambda_m}, \delta y_{m,\lambda_m})).$$

On pose $\Phi' f = y_{1,1} \ldots y_{1,\lambda_1} \ldots y_{m,1} \ldots y_{m,\lambda_m}$ et par construction, Φ' *commute avec* α. Pour montrer que Φ' est *bijective*, il suffit de remarquer que si, à tout $y_{l,r} (1 \leq r \leq \lambda_l;\ 1 \leq l \leq m)$ dans (3), on fait correspondre le mot

$$\pi y_{l,r} = (y_{l,r} y_{l,r+1} \ldots y_{l,\lambda_l} y_{l,1} \ldots y_{l,r-1})^{\frac{\Lambda}{\lambda_l}},$$

où

$$\Lambda = \text{p. p. c. m.}_{1 \leq l \leq m}\, \lambda_l \qquad (y_{l,0} = \varnothing),$$

alors $\delta y_{l,r}$ est égal au nombre des éléments $y_{l',r'}$ égaux à $y_{l,r}$ tels que soit $\pi y_{l',r'}$ précède $\pi y_{l,r}$ dans l'ordre lexicographique

$$(1 \leq r' \leq \lambda_{l'};\ 1 \leq l' \leq m),$$

soit $\pi y_{l',r'} = \pi y_{l,r}$

$$(1 \leq r' \leq \lambda_{l'};\ 1 \leq l' \leq l).$$

Φ est alors la fonction inverse de Φ'.

Donnons enfin le principal résultat de cette Note : soit $f \in F^+$ et $h_1 h_2 \ldots h_m$, où

$$h_l = y_{l,1} \ldots y_{l,\lambda_l} \qquad (1 \leq l \leq m),$$

sa factorisation (S); définissons

$$\eta f = \text{nombre de } l \text{ tels que } \quad y_{l,\lambda_l} > y_{l,1} \qquad (1 \leq l \leq m)$$

et

$$\zeta f = 0 \quad \text{si} \quad m = 1 \quad \text{et}$$
$$= \text{nombre de } l \text{ tels que } \quad y_{l,\lambda_l} > y_{l+1,1} \qquad (1 \leq l \leq m-1) \quad \text{si} \quad m > 1.$$

Il vient :

THÉORÈME 1. — *On a* $\sigma f + \eta f = \theta \Phi f + \zeta f\ (f \in F)$; *et* $\sigma f = \theta \Phi f$ *identiquement si et seulement si* (H, $\prec$) *est spécial.*

Supposons en effet que $\Phi f = x_{i_1} \ldots x_{i_n}$ et $\beta \Phi f = x_{j_1} \ldots x_{j_n}$. Par construction, à tout k tel que $x_{i_k} > x_{j_k}$ correspond biunivoquement un facteur $y_{l,r}\, y_{l,r+1}$ d'un mot h_l de la factorisation (S) de f tel que $y_{l,r} = x_{i_k}$ et $y_{l,r+1} = x_{j_k}$ ou un couple $y_{l,1} y_{l,\lambda_l}$ d'un mot h_l de la factorisation (S) tel que $y_{l,\lambda_l} = x_{i_k}$ et $y_{l,1} = x_{j_k}$. D'où la première propriété.

D'autre part, si (H, $\prec$) est spécial, les nombres ηf et ζf sont identiquement 0 pour tout $f \in F$ et l'on a bien $\sigma f = \theta \Phi f$. Réciproquement, si cette dernière relation est satisfaite, cela entraîne $\eta f = \zeta f\ (f \in F)$, d'après ce qui précède; si $f \in H$, la factorisation de f ne contient qu'un seul facteur,

donc $\zeta f = 0$ et enfin $\eta f = 0$. Soit alors $h = x_{l_1} \ldots x_{l_\lambda}$ et $h' = x_{l'_1} \ldots x_{l'_{\lambda'}}$ deux mots de H tels que $h \prec h'$. Dans le mot $f = hh'$, $\eta f = 0$, donc $\zeta f = 0$, c'est-à-dire $x_{l'_1} \geq x_{l_\lambda}$. Ceci achève la démonstration du théorème.

Soit $\prec$ l'ordre lexicographique induit par l'ordre *inverse* de X et soit H l'ensemble des mots de F qui sont minimaux dans leurs classes de conjugués [ce sont les mots standards de ([7])]; (H, $\prec$) satisfait aux conditions de Schützenberger (S) et (H, $\prec$) est spécial. Ce qui nous donne, dans le cas général, une permutation Φ de F, commutant avec α et qui satisfait :

$$\sigma f = \theta \Phi f \quad \text{pour tout} \quad f \in \mathrm{F}.$$

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) P. A. MAC MAHON, *Combinatory Analysis*, Cambridge University Press, 1915.

([2]) J. RIORDAN, *An Introduction to Combinatorial Analysis*, John Wiley, New-York, 1958.

([3]) F. SPITZER, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 82, 1956, p. 323-339.

([4]) M. P. SCHÜTZENBERGER, *On a factorization of free monoids*, à paraître dans *Proc. Amer. Math. Soc.*

([5]) H. MEYER-WUNDERLI, *Comment. Helvetici*, 26, 1952, p. 1-5.

([6]) M. HALL Jr., *The Theory of Groups*, Mac Millan, New York, 1959.

([7]) K. T. CHEN, R. H. FOX et R. C. LYNDON, *Ann. Math.*, 68, 1958, p. 81-95.

(*Institut de Statistique de l'Université de Paris, 9, quai Saint-Bernard, Paris 5e.*)

ALGÈBRE. — *Éléments Γ-isotypiques dans les (𝔗)-algèbres modulaires.* Note (*) de M. **Jacques Fort**, présentée par M. Henri Villat.

En application d'une Note récente sur les « éléments injectifs ou compléments dans les treillis modulaires », nous nous proposons, dans ce travail, de définir et d'étudier la notion d'élément isotypique dans les treillis et les (𝔗)-algèbres. Nous comparons cette notion à celle d'élément tertiaire introduite et étudiée par MM. Lesieur et R. Croisot [*cf.* § 7 de (5), I, ou chapitre VII de (6)], et à celle de sous-module isotypique introduite par P. Gabriel [*cf.* (3) ou (4)].

Soit (L) un treillis modulaire, complet, $\cap$-continu, satisfaisant à l'une des conditions de chaîne ascendante ou descendante [pour ces définitions, *voir* (2)]. Nous appelons *quotient* A/B le couple formé de deux éléments de (L) tels que $B \leqq A$; ce couple définit un segment de (L), sous-treillis de (L), noté également A/B. Rappelons que deux quotients A/B et C/D sont dits *semblables* [*cf.* (1), p. 72] s'il existe une suite finie de quotitnes $X_1/Y_1, \ldots, X_n/Y_n$, telle que deux quotients successifs soient transposés [i. e. de la forme $(X \cup Y)/X$ et $Y/(X \cap Y)$, ou *vice versa*], et telle que $X_1/Y_1 = A/B$, $X_n/Y_n = C/D$; les treillis A/B et C/D sont alors isomorphes.

Deux quotients semblables A/B et C/D de (L), munis de l'isomorphisme associé, constituent par définition une *similitude*. Désignons par Σ la classe (c'est un ensemble) des similitudes de quotients de (L), par T celle des isomorphismes de treillis portant sur les quotients de (L), et considérons une classe intermédiaire Γ ($\Sigma \subseteq \Gamma \subseteq T$) stable pour la loi de composition, pour le passage aux inverses, et pour le passage aux restrictions à des sous-quotients.

Dans l'ensemble $\mathcal{C}$ des quotient *co-irréductibles* A/B de (L) (i. e. $A \neq B$ et B est $\cap$-irréductible dans le treillis A/B), nous dirons que A_1/B_1 et A_2/B_2 sont partiellement Γ-isomorphes lorsqu'il existe un sous-quotient non trivial C_1/B_1 de A_1/B_1, et un sous-quotient non trivial C_2/B_2 de A_2/B_2, tels que les treillis C_1/B_1 et C_2/B_2 soient isomorphes au moyen d'un isomorphisme de la classe Γ; nous définissons ainsi une relation d'équivalence (*Γ-équivalence*) dans $\mathcal{C}$, et chaque classe de Γ-équivalence définit un *Γ-type de quotient co-irréductible.*

Considérons un élément X de (L), distinct de l'élément universel U de (L), et une décomposition de X en intersection finie d'éléments $\cap$-irréductibles dans (L), non superflus :

$$X = X_1 \cap X_2 \cap \ldots \cap X_n. \tag{1}$$

En utilisant un résultat de O. Ore [*cf.* dual du théorème 11, p. 270, II, (7)], nous montrons que les Γ-types $\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_n$, des quotients co-irréductibles $U/X_1, U/X_2, \ldots, U/X_n$, sont indépendants de l'$\cap$-décomposition (1) choisie pour X; ces *Γ-types* sont dits *associés* à X (ils ne sont pas nécessaire-

ment distincts deux à deux). Les représentants de ces Γ-types peuvent tous être choisis de même dénominateur X :

THÉORÈME 1. — *Pour* $X \in (L)$, $X \neq U$, *les Γ-types de quotients* co-irréductibles A/X *de dénominateur* X, *sont en nombre* fini, *et leur ensemble coïncide avec celui des Γ-types de quotients associés à* X.

Le cas où tous les Γ-types associés à X sont confondus, conduit à la notion d'éléments Γ-isotypique :

DÉFINITION. — *Un élément* X *de* (L), $X \neq U$, *est dit* Γ-isotypique *lorsque tous les Γ-types de quotients associés à* X *sont confondus.*

Tout élément ∩-irréductible de (L), distinct de U, est Γ-isotypique.

A l'exemple de la caractérisation donnée par P. Gabriel [*cf.* propriété 10.9 de ([6])], nous obtenons :

PROPOSITION 1. — *Pour qu'un élément* X *de* (L), $X \neq U$, *soit Γ-isotypique il faut et il suffit qu'il vérifie la condition suivante :*

« $X = X_1 \cap X_2$, *avec* $X_1 > X$, $X_2 > X$ » *entraîne* « *il existe des éléments* Y_1 *et* Y_2 *de* (L) *tels que*

$$X_1 \geqq Y_1 > X, \qquad X_2 \geqq Y_2 > X,$$

et les quotients Y_1/X *et* Y_2/X *sont des treillis isomorphes au moyen d'un isomorphisme de la classe* Γ ».

L'intersection de deux éléments Γ-isotypiques de type π est un élément Γ-isotypique de type π; il en résulte le théorème d'existence suivant :

THÉORÈME 2. — *Tout élément* X *de* (L), $X \neq U$, *admet une* ∩-décomposition réduite (*i. e. deux composantes distinctes sont de Γ-types différents, et aucune composante n'est superflue*) *comme intersection finie d'éléments* Γ-isotypiques,

complété par le théorème d'unicité :

THÉORÈME 3. — *Soient deux* ∩-*décompositions* réduites :

$$X = I_1 \cap I_2 \cap \ldots \cap I_n = J_1 \cap J_2 \cap \ldots \cap J_m$$

d'un élément X *de* (L) *comme intersection d'éléments Γ-isotypiques de* (L). *Nous avons* $n = m$ *et les Γ-types des* I_i *sont les mêmes que ceux des* J_j.

Lorsque (L) est une (𝔗)-*algèbre* [*cf.* définition au chapitre III de ([6])], désignons par $\Gamma_{\mathcal{R}}$ la classe intermédiaire des isomorphismes *f* de quotients de (L) compatibles avec la résiduation à gauche :

$$\forall X \in A/B, \quad \forall Y \in A/B, \qquad f(X) \cdot . f(Y) = X \cdot . Y.$$

Cette classe $\Gamma_{\mathcal{R}}$ contient la classe $\Gamma_{\mathfrak{T}}$ des isomorphismes de T qui sont des isomorphismes pour les structures de (𝔗)-algèbres définies naturellement sur les quotients A/B par $(\mathcal{A}, X) \to (\mathcal{A}\, X) \cup B$, pour tout $\mathcal{A} \in (\mathfrak{T})$ et tout $X \in A/B$.

Considérons un quotient *co-irréductible* A/B de (L); l'élément B possède, dans la (𝔗)-algèbre A/B, un résiduel à gauche propre maximum 𝒯, appelé

annulateur maximum de A/B. Nous montrons que si $\Gamma \subseteq \Gamma_{\mathcal{R}}$, alors les annulateurs maxima de deux quotients co-irréductibles de même Γ-type π, sont égaux. Étant donné un Γ-type π de quotient co-irréductible, l'*annulateur maximum de* π est ainsi, par définition, l'annulateur maximum d'un quotient co-irréductible arbitraire de Γ-type π, et :

THÉORÈME 4. — *Lorsque* $\Gamma \subseteq \Gamma_{\mathcal{R}}$, *les* résiduels essentiels [*cf.* définition 7.5 de (6)] *d'un élément* X *de* (L), $X \neq U$, *coïncident avec les* annulateurs maxima *des* Γ-*types de quotients associés à* X.

Un élément de (L) est tertiaire si, et seulement si, il possède un et un seul résiduel essentiel [*cf.* théorème 7.3 de (6)]; par suite :

PROPOSITION 2. — *Tout élément* X *de* (L), $X \neq U$, Γ-*isotypique est tertiaire, lorsque* $\Gamma \subseteq \Gamma_{\mathcal{R}}$.

Lorsque (L) est la ($\mathfrak{T}$)-algèbre des *sous-modules* d'un $\mathcal{E}$-module à gauche U nœthérien (ou artinien) — ($\mathfrak{T}$) étant le treillis des idéaux bilatères de l'anneau $\mathcal{E}$ —, désignons par Γ_M la classe des isomorphismes de T qui sont définis par des isomorphismes pour les structures de modules quotients

$$\Sigma \subseteq \Gamma_M \subseteq \Gamma_{\mathfrak{T}} \subseteq \Gamma_{\mathcal{R}} \subseteq T.$$

Nous obtenons alors une *nouvelle théorie* des sous-modules isotypiques de U, indépendante du plongement d'un module dans son enveloppe injective, et portant uniquement sur le treillis des sous-modules de U (les éléments de U n'intervenant pas). En particulier :

THÉORÈME 5. — *Pour qu'un sous-module* X *de* U, $X \neq U$, *soit un élément* Γ_M-isotypique *dans la* ($\mathfrak{T}$)-*algèbre* (L) *des sous-modules de* U, *il faut et il suffit qu'il soit sous-module isotypique au sens habituel.*

Les démonstrations *et les détails seront publiés* ultérieurement.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) G. BIRKHOFF, *Amer. Math. Soc.*, New York, 1948.

(2) M.-L. DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Leçons sur la théorie des treillis, des structures algébriques ordonnées et des treillis géométriques* (*Cahiers scientifiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1953).

(3) P. GABRIEL, *Objets injectifs dans les catégories abéliennes* (*Séminaire P. Dubreil, M.-L. Dubreil-Jacotin et C. Pisot*, 17, 1959, p. 17-01 à 17-32).

(4) P. GABRIEL, *Thèse*, Paris, 1961 (*Bull. Soc. Math. Fr.*, 90, 1962, p. 323-448).

(5) L. LESIEUR et R. CROISOT, *Théorie nœthérienne des anneaux, des demi-groupes et des modules dans le cas non commutatif*. I (*Colloque d'Algèbre supérieure*, C. B. R. M., Bruxelles, 1956, p. 79-121); II (*Math. Abb.*, 134, 1958, p. 458-476); III (*Acad. Roy. Belgique*, 44, 1958, p. 75-93).

(6) L. LESIEUR et R. CROISOT, *Algèbre nœthérienne non commutative* (*Mém. Sc. Math.*, Gauthier-Villars, Paris, 1963).

(7) O. ORE, *Ann. Math.*, 36, n° 2, 1935, p. 406-437 et 37, n° 2, 1936, p. 265-292.

(13, *rue Louis-Vierne, Poitiers.*)

ALGÈBRE. — *Sur les groupes sans torsion.*
Note (*) de M. CHAIM HONIG, transmise par M. Louis Antoine.

Pour un groupe abélien G, sans torsion et de rang fini n, nous définissons un invariant, son type, que nous utilisons pour associer à G (et à un système $b_1, b_2, \ldots, b_n$ d'éléments linéairement indépendants de G) une matrice carrée d'ordre n d'éléments d'un certain anneau, complété de l'anneau Z pour une topologie linéaire. Nous généralisons ainsi la classification de Kurosh (1) des groupes p-primitifs. La matrice associée à G nous permet de caractériser des nouveaux invariants de G.

I.1. NOTATIONS. — N représente l'ensemble des nombres entiers strictement positifs; P le sous-ensemble des nombres premiers; Z l'anneau des entiers relatifs et Q le corps des nombres rationnels; $N_0 = N \cup \{0\}$; $\overline{N}_0 = N_0 \cup \{\infty\}$. Si $m \in N$, nous posons $[1, m] = \{1, 2, \ldots, m\}$.

2. Dans N nous considérons la relation d'ordre définie par la relation de divisibilité $a \mid b$ (a divise b). Nous disons qu'un sous-ensemble A de N, $A \neq \emptyset$, est un o-*idéal* (c'est-à-dire, un idéal par rapport à la relation d'ordre $a \mid b$) si, avec tout élément a, A contient aussi ses diviseurs et avec deux éléments a et b, A contient aussi leur p. p. c. m. Étant donné un o-idéal A, pour tout nombre premier $p \in P$, soit

$$n_p(A) = \sup\{m \in N_0 \mid p^m \in A\}; \qquad n_p(A) \in \overline{N}_0.$$

THÉORÈME. — *L'application qui à tout* o-*idéal* A *fait correspondre l'élément* $(n_p(A))_{p \in P} \in \overline{N}_0^P$ *est une bijection de l'ensemble des* o-*idéaux sur* $\overline{N}_0^P$. *Cette bijection est un isomorphisme d'ensembles ordonnés réticulés dans un sens évident.*

$(n_p(A))_{p \in P}$ est appelé la *caractéristique* de A. Dans l'ensemble $\overline{N}_0^P$ des caractéristiques nous introduisons la relation d'équivalence suivante : $(n_p)_{p \in P} \cong (n'_p)_{p \in P}$ si pour tout $p \in P$ on a $|n_p - n'_p| < \infty$ et si $n_p = n'_p$, sauf pour un nombre fini d'éléments $p \in P$. Nous disons alors que les deux caractéristiques ont le même *type*.

3. Par un procédé diagonal on va maintenant associer de façon univoque à tout o-idéal A une suite de nombres premiers $q_1, q_2, \ldots$ telle que $a \in A$ si et seulement s'il existe un entier $m \geq 0$ tel que $a \mid \prod_{1 \leq s \leq m} q_s$. (Cette suite est finie si A et l'ensemble des diviseurs d'un élément $m \in N$ et vide si $A = \{1\}$.)

a. Pour ce faire, fixons d'abord une suite croissante d'entiers, $u_1, u_2, \ldots$ telle que tout entier m divise un entier u_n de la suite : si p_1 (= 2), p_2 (= 3), $p_3, \ldots, p_n, \ldots$ est la suite croissante des nombres premiers prenons $u_1 = p_1$ et si u_n est déjà défini, posons

$$u_{n+1} = \begin{cases} u_n p_1 & \text{si} \quad u_n = p_1^m p_2^{m-1} \ldots p_m, \\ u_n p_{s+1} & \text{si} \quad u_n = p_1^{m+1} p_2^m \ldots p_s^{m-s+2} p_{s+1}^{m-s} p_{s+2}^{m-s-1} \ldots p_m \quad (1 \leq s < m), \\ u_n p_{m+1} & \text{si} \quad u_n = p_1^{m+1} p_2^m \ldots p_m^2. \end{cases}$$

b. Ensuite étant donné un o-idéal $A \neq \{ 1 \}$, soit h_n le plus grand élément de A qui divise u_n. Évidemment h_1 est premier et h_{n+1}/h_n est premier ou égal à 1. Nous indiquons par $q_1, q_2, q_3, \ldots$ la sous-suite de la suite $h_1, h_2/h_1, h_3/h_2, \ldots$ formée par les éléments $\neq 1$. Nous l'appellerons la *suite principale* de A [ou de la caractéristique correspondante, (n_p)].

4. Rappelons qu'un anneau est dit linéairement topologisé, ou que sa topologie est *linéaire*, s'il admet un système fondamental de voisinages de o formé par des idéaux. Étant donnée une topologie linéaire, non discrète, sur Z, l'ensemble A des entiers $m \in \mathrm{N}$ tels que l'idéal principal (m) soit un voisinage de o est un o-idéal. Réciproquement à tout o-idéal A correspond une (et une seule) topologie linéaire non discrète sur Z, définie de façon évidente. Si $(n_p)_{p\in \mathrm{P}}$ est la caractéristique de A et si $(q_r)_{r\in \mathrm{N}}$ est sa suite principale nous désignons par $\mathrm{Z}_{(n_p)}$ ou $\mathrm{Z}_{(q_r)}$ l'anneau Z muni de la topologie linéaire correspondante et par $\hat{\mathrm{Z}}_{(n_p)}$ ou $\hat{\mathrm{Z}}_{(q_r)}$ son complété. Les éléments $a \in \hat{\mathrm{Z}}_{(q_r)}$ admettent une et une seule représentation de la forme

$$a = \sum_{k=1}^{\infty} a_k q_1 \ldots q_{k-1}, \qquad \text{où} \quad 0 \leqq a_k < q_k$$

qu'on appelle représentation (q_r)-adique de a. Si tous les q_r sont égaux à un même nombre premier p on obtient l'anneau des entiers p-adiques et leur représentation p-adique. Les éléments d'un anneau $\hat{\mathrm{Z}}_{(n_p)}$ s'appelaient naguère nombre « idéaux » ou « universels » de Prüfer.

5. Nous disons qu'une matrice d'éléments entiers $\mathrm{M} = (m_{kh})$ d'ordre n satisfait à la condition (D_p), où p est un nombre premier, si $m_{kk} = 1$ ou p $(1 \leqq k \leqq n)$, avec $\mathrm{I} = \{ k \in [1, n] \mid m_{kk} = p \} \neq \emptyset$ et si pour $k \neq r$ on a $0 \leqq m_{kr} < p$, avec $m_{kr} = 0$ à moins que

$$(k, r) \in \{ (i, j) \in \mathrm{I} \times \mathrm{J} \mid j < i \}, \qquad \text{où} \quad \mathrm{J} = \complement \mathrm{I}.$$

THÉORÈME DE LA BASE CANONIQUE. — *Soit* K *un groupe sans torsion de rang* n, $\mathrm{H} \subsetneq \mathrm{K}$ *un sous-groupe libre de même rang* n (*c'est-à-dire, isomorphe à* Z^n) *et* p *un nombre premier* (*unique alors*) *tel que* $p\mathrm{K} \subset \mathrm{H}$. *Alors* K *est aussi un groupe libre et si* $b_1, \ldots, b_n$ *est une base de* H, *il existe une et une seule base* $b'_1, \ldots, b'_n$ *de* K *telle que*

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = \mathrm{M} \begin{pmatrix} b'_1 \\ \vdots \\ b'_n \end{pmatrix},$$

où M *est une matrice d'ordre* n *qui satisfait à la condition* (D_p). M *est unique.*

II.1. Soit G un groupe sans torsion de rang n et H un sous-groupe libre de même rang n. Pour tout $x \in \mathrm{G}$, l'ensemble $\mathrm{Z}_x = \{ m \in \mathrm{Z} \mid m.x \in \mathrm{H} \}$ est un idéal de Z, $\mathrm{Z}_x \neq \{ 0 \}$ et il est donc de la forme (m_x), où $m_x \in \mathrm{N}$.

THÉORÈME. — *L'ensemble* $A = A(G) = \{ m_x \in N \mid x \in G \}$ *est un* o-*idéal. Le type de la caractéristique* $(n_p(G))_{p \in P}$, *où* $n_p(G) = n_p(A)$, *est un invariant du groupe* G.

2. Pour $n = 1$, la caractéristique détermine univoquement un sous-groupe $G \subset Q$ tel que $G \supset Z$ et deux tels groupes sont isomorphes si et seulement si leurs caractéristiques sont du même type. La caractéristique nous permet de déterminer facilement l'ensemble des sous-groupes d'un tel groupe G, le groupe des homomorphismes d'un tel groupe dans un autre, etc. [*Voir* ([2]).]

3. Étant donné un sous-groupe H d'un groupe G et un entier m nous désignons par $H(m)$ ou $H(m, G)$ le sous-groupe $\{ x \in G \mid m.x \in H \}$ de G. On a $H(m_1.m_2) = H(m_1)(m_2)$.

Soit G un groupe sans torsion de rang n et H un sous-groupe libre de même rang n (ce qui nous permet de considérer $H = Z^n \subset G \subset Q^n$). Considérons le o-idéal $A = A(G)$ et soit $q_1, q_2, \ldots$ sa suite principale. La suite $Z^n = H \subset H(q_1) \subset H(q_1.q_2) \subset \ldots$ est formée par des groupes libres et $G = \bigcup_{r=1}^{\infty} H(q_1.q_2\ldots q_r)$.

Si G n'est pas un groupe libre, c'est-à-dire si la suite principale n'est pas finie (ce que nous supposons dorénavant), la suite infinie des groupes $H(q_1\ldots q_r)$ est strictement croissante. Par le théorème de la base à partir de la base naturelle $b_1, \ldots, b_n$ de $H = Z^n$ on détermine successivement et de façon unique une base $b_1^{(r)}, \ldots, b_n^{(r)}$ de $H(q_1\ldots q_r)$ et une matrice M_r qui satisfait à la condition (Dq_r) et telle que

$$\begin{pmatrix} b_1^{(r-1)} \\ \vdots \\ b_n^{(r-1)} \end{pmatrix} = M_r \begin{pmatrix} b_1^{(r)} \\ \vdots \\ b_n^{(r)} \end{pmatrix}.$$

Cette suite de matrices, qu'on dit *associée* au groupe G (et à la base $b_1, \ldots, b_n$ de H), satisfait encore à la condition suivante :

(★) Pour tout couple d'entiers $r, s \in N$ tels que $q_r = q_{r+s}$ et $q_r \neq q_{r+t}$ si $0 < t < s$, la sous-matrice $M_{J_{r+s} \times [1,n]}$ de la matrice produit $M = M_r.M_{r+1}\ldots M_{r+s}$ a le q_r-rang $|J_r|$. [Notations : si $M_t = (m_{kh}^{(t)})$ est une matrice d'ordre n qui satisfait à la condition (Dq_t), alors

$$I_t = \{ k \in [1, n] \mid m_{kk}^{(t)} = q_t \}, \quad J_t \bigcap I_t$$

et $|J_t|$ indique le nombre d'éléments de J_t. Étant donné $J \subset [1, n]$ la sous-matrice $M_{J \times [1,n]}$ de la matrice $M = (m_{kh})$ $(1 \leq k, h \leq n)$ est la matrice $(m_{kh})_{k \in J, 1 \leq h \leq n}$. Le p-rang d'une matrice entière est son rang sur $Z/(p)$.]

Réciproquement : Étant donnée une suite principale (infinie), $q_1, q_2, \ldots$ d'un o-idéal) et pour chaque q_r une matrice M_r d'ordre n qui satisfait à la condition (Dq_r) et telle que la condition (★) soit satisfaite, alors il

existe un et un seul sous-groupe $G \subset Q^n$ tel que $G \supset Z^n$ et tel que la suite de matrices associées à G (et à la base naturelle de Z^n) soit la suite M_r.

4. On peut associer à la suite M_r de matrices une seule matrice $M = (m_{kh})$ d'ordre n d'éléments $m_{kh} \in \hat{Z}_{(q_r)}$:

$$m_{kh} = \sum_{r=1}^{\infty} \overline{m}_{kh}^{(r)} q_1 \ldots q_{r-1} \in \hat{Z}_{(q_r)},$$

où $\overline{m}_{kh}^{(r)} = 0$ si $m_{kh}^{(r)} = q_r$ et $\overline{m}_{kh}^{(r)} = m_{kh}^{(r)}$ dans les autres cas.

Si tous les q_r sont égaux à un même nombre premier p, G est p-primitif et l'on obtient la matrice d'entiers p-adiques associée ([1]) à ces groupes.

5. Si p est un nombre premier et si $n \in \overline{N}_0$, $Z(p^n)$ désigne le groupe cyclique d'ordre p^n si $n < \infty$ et la composante p-primaire de Q/Z si $n = \infty$. Étant donnée une caractéristique $(n_p)_{p \in P}$, $Z((n_p))$ désigne le groupe somme directe des groupes $Z(p^{n_p})$, où p parcourt tous les nombres premiers. Nous avons ainsi une bijection entre les caractéristiques et les sous-groupes de Q/Z; cette bijection est un isomorphisme d'ensembles ordonnés réticulés dans un sens évident.

Définition. — Étant donné un type α, nous appelons *α-rang réduit de* G le plus grand nombre entier r tel qu'il existe un sous-groupe libre H de G et une caractéristique $(n_p)_{p \in P}$ de type α tel que G/H contient un sous-groupe isomorphe à $Z((n_p))^r$. Cette notion généralise celle de p-rang réduit définie par Kurosh ([1]) pour les groupes p-primitifs.

Théorème. — *Soit* G *un groupe abélien sans torsion de rang* n *et* H *un sous-groupe libre de même rang; soit* $q_1, q_2, \ldots$ *la suite principale (de la caractéristique) de* G *(relativement à* H*) et soit* $(n_p)_{p \in P}$ *une caractéristique quelconque. Les deux propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. G/H *contient un sous-groupe isomorphe à* $Z((n_p))^r$.

b. La suite $q_1, q_2, \ldots$ *a une sous-suite* $q_{i_1}, q_{i_2}, \ldots$ *qu'est la suite principale de la caractéristique* $(n_p)_{p \in P}$ *et pour tout* $s \in N$ *on a* $|I_{q_{i_s}}| \geq r$ *(on considère une base de* H *et la suite correspondante de matrices associées à* G*).*

III.1. Notre classification s'étend de façon triviale à des sous-groupes G de $Q^{(L)}$, où L est un ensemble bien ordonné. Dans ce cas, on ne sait plus déduire des invariants à partir des matrices (transfinies) associées à G.

Si K est le corps des fractions d'un anneau principal A nos résultats sont encore valables pour des sous-A-modules M de K^n tels que $M \supset A^n$ si l'on fait des restrictions convenables sur A. Quand $n = 1$, les résultats sont encore valables pour un anneau de Dedekind A quelconque [*voir* ([3])].

2. La théorie de la dualité de Pontrjaguin permet d'appliquer nos résultats à l'étude des groupes abéliens compacts connexes de dimension n.

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) Kurosh, *Ann. Math.*, 38, 1937, p. 175-203.
([2]) C. Hönig, *Bol. Soc. Math. São Paulo*, 3, 1951, p. 37-47.
([3]) C. Hönig, *Anais. Acad. Brasil. de Ciências*, 32, 1960, p. 329-332.

(*Faculté des Sciences de Rennes.*)

TOPOLOGIE. — *Sur quelques propriétés élémentaires des modules topologiques.* Note (*) de M. HENRI MASCART, présentée par M. Paul Montel.

Les notions générales de parties bornées ou équilibrées d'un A-module conduisent pour les modules topologiques à des résultats analogues aux propriétés classiques des espaces vectoriels topologiques.

On se propose de généraliser certaines notions élémentaires introduites à propos des espaces vectoriels topologiques et d'étendre leur étude au cas des modules topologiques.

1. RAPPELS. — La topologie qui munit un anneau A d'une structure d'anneau topologique est définie par le filtre $\mathcal{A}$ des voisinages de O. Ce filtre doit vérifier les axiomes notés GA_I, GA_{II}, AV_I, AV_{II} par Bourbaki [1] et que nous désignerons par :

I. Pour tout $a \in \mathcal{A}$ il existe un ensemble b appartenant à $\mathcal{A}$ et tel que $b + b \subset a$.

II. Si a appartient à $\mathcal{A}$, il en est de même de $-a$.

I'. Pour tout $\lambda \in \mathcal{A}$ et tout $a \in \mathcal{A}$ il existe un ensemble b appartenant à $\mathcal{A}$ et vérifiant $\lambda b \subset a$ et $b\lambda \subset a$.

II'. Pout tout $a \in \mathcal{A}$ il existe un ensemble b appartenant à $\mathcal{A}$ et tel que $bb \subset a$.

Soit E un A-module; pour que E puisse être considéré comme un module topologique, le filtre $\mathcal{V}$ des voisinages de l'origine qui définit la topologie sur E doit vérifier les axiomes notés GA_I, GA_{II}, MV_I, MV_{II}, MV_{III} par Bourbaki [2] et que nous désignerons par :

I. Pour tout $U \in \mathcal{V}$ il existe un ensemble V appartenant à $\mathcal{V}$ et tel que $V + V \subset U$.

II. Si U appartient à $\mathcal{V}$, il en est de même de $-U$.

III. Pour tout $x \in E$ et tout $U \in \mathcal{V}$ il existe un ensemble a appartenant à $\mathcal{A}$ et tel que $ax \subset U$.

IV. Pour tout $\lambda \in A$ et tout $U \in \mathcal{V}$ il existe un ensemble V appartenant à $\mathcal{V}$ et tel que $\lambda V \subset U$.

V. Pour tout $U \in \mathcal{V}$ il existe un ensemble a appartenant à $\mathcal{A}$ et un ensemble $V \in V$ tels que $aV \subset U$.

2. PARTIES REMARQUABLES D'UN A-MODULE. — *a. Parties absorbantes.* — Une partie P de E sera dite absorbante si, quel que soit $x \in E$, il existe un ensemble $a \in \mathcal{A}$ et tel que $ax \subset P$.

Les voisinages de l'origine sont donc absorbants. La réunion d'une famille de parties absorbantes de E est absorbante. L'intersection et la somme d'une famille finie de parties absorbantes de E sont absorbantes.

b. Parties bornées. — Une partie P de E sera dite bornée si, quel que soit $U \in \mathcal{V}$, il existe un ensemble a appartenant à $\mathcal{A}$ et tel que $aP \subset U$.

Toute partie de E réduite à un point est bornée. L'intersection d'une famille de parties bornées de E est bornée. La réunion et la somme d'une famille finie de parties bornées de E sont bornées. Si P est une partie bornée de E, λP est bornée pour tout élément λ de A.

c. Parties équilibrées. — On se donne arbitrairement une partie e de A. Une partie P de E sera dite équilibrée si l'on a $eP \subset P$.

L'intersection et la réunion d'une famille de parties équilibrées de E sont équilibrées. La somme d'une famille finie de parties équilibrées de E est équilibrée. Si l'élément λ de A permute avec tout élément de e et si P est une partie équilibrée de E, il en est de même de λP; cette propriété est vraie pour tout élément λ de A si e est contenu dans le centre de A.

Supposons maintenant que l'anneau A possède une unité, que celle-ci appartienne à e, que E soit un A-module unitaire, que e soit un voisinage de O et qu'on ait $ea \subset a$ pour tout ensemble a appartenant à une base $\mathcal{A}'$ du filtre $\mathcal{A}$. Ces différentes hypothèses seront, pour la suite, réunies sous le nom d'hypothèse $\mathcal{H}$.

On a alors $ea = a$ pour tout ensemble a appartenant à $\mathcal{A}'$ et $eP = P$ pour toute partie équilibrée P de E.

On a aussi les résultats suivants :

L'enveloppe équilibrée d'une partie P de E est eP. L'enveloppe équilibrée d'une partie absorbante de E est absorbante. Si l'anneau A est commutatif, l'enveloppe équilibrée d'une partie bornée de E est bornée.

3. Systèmes fondamentaux de voisinages de l'origine. — Nous supposons ici que l'hypothèse $\mathcal{H}$ est vérifiée et que l'anneau A est non discret.

L'étude que nous nous proposons peut être poursuivie si l'on soumet le filtre $\mathcal{V}$ à l'axiome supplémentaire suivant :

VI. Pour tout élément λ non nul de A et tout $U \in \mathcal{V}$ il existe un ensemble V appartenant à $\mathcal{V}$ et tel que $V \subset \lambda U$.

Autrement dit, le filtre $\mathcal{V}$ est invariant dans toute homothétie de centre O. S'il en est ainsi, l'origine dans E admet un système fondamental de voisinages équilibrés. De plus l'adhérence $\overline{P}$ d'une partie équilibrée P de E est équilibrée.

On en déduit les deux résultats suivants :

Théorème. — *L'origine dans* E *admet un système fondamental de voisinages équilibrés et fermés.*

Théorème. — *L'origine dans* E *admet un système fondamental de voisinages équilibrés et ouverts.*

4. Modules d'applications linéaires continues. — Soient E et F deux A-modules topologiques. On désigne par $\mathcal{V}'$ le filtre des voisinages de l'origine dans F.

Si u est une application linéaire continue de E dans F; l'image par u d'une partie bornée de E est bornée dans F; au lieu de : l'image par u d'une partie équilibrée de E est équilibrée dans F.

Donnons maintenant deux résultats importants sur l'ensemble $\mathcal{L}$ (E, F) des applications linéaires continues de E dans F. Reprenant des notations classiques, désignons par $\mathfrak{S}$ un ensemble de parties bornées de E tel que la réunion de deux ensembles appartenant à $\mathfrak{S}$ appartienne aussi à $\mathfrak{S}$; notons U (S, V'), où $S \in \mathfrak{S}$ et $V' \in \mathcal{V}'$, l'ensemble des applications linéaires continues u de E dans F telles que $u(S) \subset V'$; enfin l'ensemble des parties U (S, V') de $\mathcal{L}$ (E, F) sera désigné par $\mathcal{U}$.

a. Dans le cas où l'anneau A est commutatif, l'ensemble $\mathcal{L}$ (E, F) est un A-module topologique si l'on considère $\mathcal{U}$ comme une base du filtre des voisinages de l'origine. Si l'origine dans F possède un système fondamental de voisinages équilibrés, il en est de même de l'origine dans $\mathcal{L}$ (E, F). En particulier :

THÉORÈME. — *Si le* A-*module* F *vérifie l'axiome* VI *et l'hypothèse* $\mathcal{H}$ *et si l'anneau* A *est non discret, l'origine dans* $\mathcal{L}$ (E, F) *admet un système fondamental de voisinages équilibrés et fermés.*

b. Considérons maintenant l'anneau $\mathcal{L}$ (E) des endomorphismes continus de E et supposons que $\mathfrak{S}$ soit l'ensemble de toutes les parties bornées de E. S'il en est ainsi, on a :

THÉORÈME. — *Si l'origine dans* E *admet un système fondamental de voisinages bornés, le groupe topologique* $\mathcal{L}$ (E) *pour lequel* $\mathcal{U}$ *est une base du filtre des voisinages de l'origine est un anneau topologique.*

Autrement dit, $\mathcal{L}$ (E) est un anneau topologique pour la topologie de la convergence bornée.

E peut être considéré comme un $\mathcal{L}$ (E)-module si l'on pose $u(x) = ux$ pour tout endomorphisme continu u de E et tout élément x de E. Si l'on suppose que l'anneau $\mathcal{L}$ (E) est muni de la topologie précédente, on a :

THÉORÈME. — *La topologie initiale de* E *est compatible avec sa structure de* $\mathcal{L}$ (E)-*module.*

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) BOURBAKI, *Groupes topologiques*, 3e éd., p. 14 et 76.

(2) BOURBAKI, *Groupes topologiques*, 3e éd., p. 14 et 81.

(4, *place des Avions, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Espaces intermédiaires pour des espaces de fonctions holomorphes d'une variable.* Note (*) de Mme **Nimet Deutsch**, présentée par M. Jean Leray.

Si Ω_1 et Ω_2 sont deux ouverts connexes de **C**, $\Omega_1 \cap \Omega_2 \neq \emptyset$, on définit « *des ouverts intermédiaires* » pour (Ω_1, Ω_2), i. e. tels que $H(\Omega)$ [1] soit un espace intermédiaire [2] pour $(H(\Omega_1), H(\Omega_2))$. On en déduit que toute fonction holomorphe sur Ω_1 à valeurs dans E'_1 et sur Ω_2 à valeurs dans E'_2, $(E_1, E_2) \in \mathcal{C}^0$ [3] est holomorphe sur ces ouverts intermédiaires à valeurs dans des espaces intermédiaires pour (E_1, E_2).

1. Si D_1 et D_2 sont deux disques ouverts de **C**, $D_1 \cap D_2 \neq \emptyset$, on a la

Proposition 1. — *Pour tout disque* D *contenu dans* $D_1 \cup D_2$ *du faisceau déterminé par* D_1 *et* D_2, $H(D)$ *et un espace intermédiaire pour le couple* $(H(D_1), H(D_2))$.

Si ∂D_1 et ∂D_2 désignent les frontières respectives de D_1 et D_2 et si, par exemple, ∂D_1 et ∂D_2 se coupent en deux points distincts α et β,

$$D_k = \left\{ z \in \mathbf{C};\ \theta_k < \operatorname{Arg}\frac{z-\alpha}{z-\beta} < \theta_k + \pi \right\} \qquad (0 < \theta_k < \pi;\ k = 1, 2);$$

et si l'on désigne par $D^{(\theta)}$ $(\theta_1 < \theta < \theta_2)$ le disque du faisceau correspondant à l'angle θ, on a de façon explicite la :

Proposition 1'. — *Si* $\theta_1 < \theta_0 < \theta_2$ *et si* $a_i \in (\partial D^{(\theta)} \cap D_i)$ $(i = 1, 2)$

$$M_\varepsilon[\delta_{a_1} + \delta_{a_2};\ H(D_1), H(D_2);\ H(D_1), H(D_2)] = H(D^{(\theta_0)}) \quad [4],$$

les deux espaces étant isomorphes.

On remarque tout d'abord que

$$\begin{aligned} &M_\varepsilon[\delta_{a_1} + \delta_{a_2};\ H(D_1), H(D_2);\ H(D_1), H(D_2)] \\ &\quad = \{ f(a_1, z) + f(a_2, z);\ f(y, z) \in H[\Gamma((D_1 \times D_1) \cup (D_2 \times D_2))] \} \quad [5]. \end{aligned}$$

En utilisant le théorème du tube, on a d'après [6],

$$\Gamma[(D_1 \times D_1) \cup (D_2 \times D_2)] = \bigcup_{\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2} (D^{(\theta)} \times D^{(\theta)}).$$

Donc

$$M_\varepsilon[\delta_{a_1} + \delta_{a_2};\ H(D_1), H(D_2);\ H(D_1), H(D_2)] \subset H(D^{(\theta_0)}).$$

Réciproquement, si $f \in H(D^{(\theta_0)})$, $D_1 \cup D_2$ étant pseudo-convexe, f s'écrit comme la somme de deux fonctions holomorphes f_1 et f_2 respectivement sur $\bigcup_{\theta < \theta < \theta_0} D^{(\theta)}$ et $\bigcup_{\theta_0 < \theta < 1} D^{(\theta)}$ [7].

Mais (f_1, f_2) s'identifie à une fonction holomorphe de la sous-variété régulière $\{y_1 = a_1\} \cup \{y_1 = a_2\}$ de l'ouvert pseudo-convexe $\Gamma((D_1 \times D_1) \cup (D_2 \times D_2))$, donc est la trace d'une fonction de $H[\Gamma((D_1 \times D_1) \cup (D_2 \times D_2))]$, d'après un théorème H. Cartan [8], d'où l'on déduit que

$$f \in M_\varepsilon[\delta_{a_1} + \delta_{a_2};\ H(D_1), H(D_2);\ H(D_1), H(D_2)] \quad [9],$$

Avec les notations de la proposition 1, on a la

PROPOSITION 2 :

$$N_\varepsilon[\partial_{a_1}+\partial_{a_2};\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(D_1),\ H(D_2)] = H'(\Omega^{(\theta_0)}) \quad (^{10}).$$

On voit en effet que $N_\varepsilon(\partial_{a_i};\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(D_1),\ H(D_2))$ s'identifie aux fonctionnelles analytiques ([11]) sur $D_1 \cup D_2$ portables par l'ouvert $H((D_1 \cup D_2)\times(D_1 \cup D_2))$-convexe $\Gamma((D_1\times D_1)\cup(D_2\times D_2))$ et strictement quasi-portable par la sous-variété

$$\{(y,\ z)\in(D_1\cup D_2)\times(D_1\cup D_2);\ y=a_i\}$$

de $(D_1\cup D_2)\times(D_1\cup D_2)$. On déduit alors d'un théorème de A. Martineau ([11]) que

$$N_\varepsilon[\partial_{a_1};\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(D_1),\ H(D_2)] = H'\left[\bigcup_{0<\theta<\theta_0} D^{(\theta)}\right],$$

$$N_\varepsilon[\partial_{a_2};\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(D_1),\ H(D_2)] = H'\left[\bigcup_{\theta_0<\theta<1} D^{(\theta)}\right].$$

On en déduit la proposition.

COROLLAIRE. — *Si* $(E_1,\ E_2)\in\mathcal{C}^0$, *toute fonction holomorphe sur* $\Omega^{(0)}$ *à valeurs dans* E'_1 *et sur* Ω_2 *à valeurs dans* E'_2 *est holomorphe sur* $\Omega^{(0)}$ *à valeurs dans*

$$N[\partial_{a_1}+\partial_{a_2};\ H(D_1),\ H(D_2);\ E_1,\ E_2].$$

2. Si Ω_1 et Ω_2 sont deux ouverts connexes de $\mathbf{C}$, $\Omega_1\cap\Omega_2\neq\emptyset$.

Si $a_1,\ \ldots,\ a_m$ sont m points de $D_1\subset D_2$, on note

$$\Gamma_{a_p}[D_1,\ D_2;\ \Omega_1,\ \Omega_2] = \{(y,\ z)\in\Gamma[(D_1\times\Omega_1)\cup(D_2\times\Omega_2);\ y=a_p,\ z\in\mathbf{C}\},$$

$$\Omega_{a_p}[D_1,\ D_2;\ \Omega_1,\ \Omega_2] = \{z\in\mathbf{C};\ (a_p,\ z)\in\Gamma_{a_p}(D_1,\ D_2;\ \Omega_1,\ \Omega_2)\},$$

$$\Gamma_{a_1,\ldots,a_m}[D_1,\ D_2;\ \Omega_1,\ \Omega_2] = \bigcup_{p=1}^{m}\Gamma_{a_p}(D_1,\ D_2;\ \Omega_1,\ \Omega_2),$$

$$\Omega_{a_1,\ldots,a_m}[D_1,\ D_2;\ \Omega_1,\ \Omega_2] = \bigcap_{p=1}^{m}\Omega_{a_p}[D_1,\ D_2;\ \Omega_1,\ \Omega_2],$$

$\Omega_{a_1},\ \ldots,\ \Omega_{a_n}$ sont supposés connexes.

On a alors les

PROPOSITION :

$$M_\varepsilon\left[\sum_{p=1}^{m}\partial_{a_p};\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(\Omega_1),\ H(\Omega_2)\right] = H(\Gamma(\Omega_{a_1,\ldots,a_m}))$$

les deux espaces étant isomorphes.

PROPOSITION. — *Si* $\Gamma((D_1\times\Omega_1)\cup(D_2\times\Omega_2))$ *est* $H((D_1\cup D_2)\times(\Omega_1\cup\Omega_2))$-*convexe et si* Ω_1 *et* Ω_2 *sont de Runge par rapport à* $\Omega_1\cup\Omega_2$, *alors*

$$N_\varepsilon\left[\sum_{p=1}^{m}\partial_{a_p};\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(\Omega_1),\ H(\Omega_2)\right] = H'[\Gamma(\Omega_{a_1,\ldots,a_m})].$$

D'où l'on déduit que si (E_1, E_2) est un couple de $\mathcal{C}^0$:

COROLLAIRE. — *Toute fonction holomorphe sur* Ω_1 *à valeurs dans* E'_1 *et sur* Ω_2 *à valeurs dans* E'_2 *est holomorphe sur* $\Omega_{(a_1, \ldots, a_m)}$ *à valeurs dans*

$$N_\varepsilon\left[\sum_{p=1}^{m} \delta_{a_p};\ H(D_1),\ H(D_2);\ E_1,\ E_2\right].$$

Rectificatif à une Note précédente (257, 1963, p. 414) :

THÉORÈME 1. — Ajouter à l'hypothèse (E_1, E_2) *espaces séparés de* $\mathcal{C}^0$ « *vérifiant l'hypothèse d'équiapproximation* (*resp. de* γ-*équiapproximation*) ».

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) $H(\Omega)$ = espace des fonctions holomorphes sur Ω, muni de la topologie de la convergence uniforme sur les compacts de Ω.

(2) Au sens usuel de la théorie de l'interpolation; pour les notations, *cf.* N. DEUTSCH, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3796 et 4114 et à paraître.

(3) $\mathcal{C}^0 = \{$ couples d'interpolation d'espaces séparés (E_1, E_2) tels que $E_1 \cap E_2$ soit dense dans E_i; $i = 1, 2 \}$.

(4) Si $\alpha \in X'_1 + X'_2$,

$$M_\varepsilon[\alpha;\ X_1,\ X_2;\ E_1,\ E_2] = \left\{ u(\alpha);\ u \in \bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}((X_i)'_c,\ E_i) \right\};$$

δ_{a_i} désigne la fonctionnelle analytique sur $D_1 \cup D_2$: $\{ f \rightarrow f(a_i) \}$.

(5) Si $\Omega \subset \mathbf{C}^n$, $\Gamma(\Omega)$ = enveloppe d'holomorphie de Ω.

(6) BROS et GLASER, *Enveloppe d'holomorphie de l'union de deux polydisques* (multigraphié).

(7) *Cf.* MALGRANGE, *Several complex variables*, Tata Institute.

(8) Cf. *Variétés analytiques complexes et cohomologie* (*Colloque sur les fonctions de plusieurs variables complexes*, Bruxelles, 1953, théorème 3, p. 52).

(9) En prenant des points a_1 et a_2 différents on peut montrer que toute réunion et toute intersection de disques du faisceau contenus dans $D_1 \cup D_2$ est encore un « ouvert intermédiaire » pour (D_1, D_2).

(10) Si $a \in X'_1 + X'_2$, X_1, X_2, E_1 et E_2 nucléaires

$$N_\varepsilon(a;\ X_1,\ X_2;\ E_1,\ E_2) = \{ b \in E'_1 + E'_2;\ a \otimes b \in (X_1 \hat{\otimes}_\varepsilon E_1)' + (X_2 \hat{\otimes}_\varepsilon E_2)' \}.$$

(11) A. MARTINEAU, *Thèse*. J. d'anal. de Jérusalem 1963.

(*Institut Henri-Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un exemple de non-unicité d'une équation différentielle opérationnelle.* Note (*) de M. **Jan Odhnoff**, présentée par M. Jean Leray.

Soient H un espace hilbertien, A un opérateur fermé, de domaine dense dans H et $t \to u(t)$ une fonction H-valuée définie dans quelque intervalle sur l'axe réel positif. Nous donnons un exemple d'une fonction de ce type régulière en t et solution de l'équation différentielle opérationnelle

$$u'(t) + A\,u(t) = 0 \qquad (t \in [0, 2]),$$

avec $u(0) = u(2) = 0$ et $u(t) \neq 0$ pour $t \in (0, 2)$.

Le domaine D (A) de A est égal au domaine de l'opérateur adjoint A^*.

Sortant de cet exemple où A est indépendant de t, on construit une fonction $t \to v(t)$ et une famille d'opérateurs *auto-adjoints* A (t) dépendants régulièrement de t de sorte que

$$v'(t) + A(t)\,v(t) = 0 \qquad \text{pour} \quad t \in [0, 2],$$

avec $v(0) = v(2) = 0$ et $v(t) \neq 0$ pour $t \in (0, 2)$.

Ces exemples sont comparés aux résultats sur l'unicité rétrograde obtenus récemment par Lions et Malgrange [1] et Agmon et Nirenberg [2].

Soit H l'espace hilbertien des suites

$$h = (h_0, h_1, \ldots) = (h_n),$$

de sorte que

$$\|h\|^2 = \sum_{n=0}^{\infty} |h_n|^2 2^{n^2} < \infty.$$

Donc le produit scalaire est défini par la formule

$$(h \mid g) = \sum_{n=0}^{\infty} h_n \bar{g}_n 2^{n^2}.$$

Dans sa dissertation [(3), p. 58], T. Bang nous donne un exemple d'une fonction f dans l'axe réel avec les propriétés suivantes :

(1) $$f^{(n)}(t) = 2^{n\frac{n-1}{2}} f(2^n t) \qquad (t \geq 0),$$

(2) $$f(t) = 0 \quad \text{si et seulement si } t = 2k \quad (k = 0, 1, 2, \ldots),$$

(3) $$|f(t)| \leq 1.$$

On emploie cette fonction pour construire une fonction $t \to u(t)$ H-valuée dans l'intervalle fermé $[0, 2]$. En effet, soit

$$h(t) = (h \mid u(t)) = \sum h_n f(2^n t)$$

telle que

$$u(t) = (u_0(t), u_1(t), \ldots),$$

avec

$$u_n(t) = 2^{-n^2} f(2^n t).$$

Donc $u(t) \in H$ pour tout $t \in [0, 2]$ [usant (3)] et $u(0) = u(2) = 0$ [par (2)]. Utilisons la propriété (1) de f, on déduit

$$h'(t) = (h \mid u'(t)) = \sum_{n=0}^{\infty} h_n 2^{n+1} f(2^{n+1} t),$$

où

$$u'(t) = (2^{n+1-n^2} f(2^{n+1} t)) \in H \quad [\text{encore par } (3)].$$

Désignons par U l'ensemble linéaire dans H formé par l'ensemble $\{ u(t);\ t \in [0, 2] \}$. L'ensemble U est dense dans H. En effet, soit $h \in H$, avec $(h \mid u(t)) = 0$ pour tout $t \in [0, 2]$; on choisit consécutivement $t = 2^{-n}$ ($n = 0, 1, \ldots$), et l'on trouve [usant (2)] que $h_n = 0$ pour tout $n \geqq 0$, d'où le résultat.

Définissons maintenant l'opérateur A dans l'ensemble U de sorte que

$$A\, u(t) = -u'(t) \qquad \text{pour} \quad t \in [0, 2].$$

Alors il existe un opérateur adjoint A^* de A et l'on trouve aisément

$$A^* g = -(0, 2g_0, \ldots, 2^n g_{n-1}, \ldots).$$

Donc D (A^*) est dense dans H et son adjoint est la clôture de A. On va désormais considérer A comme cette clôture et l'on a

$$A h = -(2^{3n+2} h_{n+1}).$$

Ces expressions donnent

$$\| A^* g \|^2 = 8 \sum_{n=0}^{\infty} 2^{-n^2+4n} | g_n |^2$$

et

$$\| A\, g \|^2 = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} 2^{-n^2+4n} | g_n |^2.$$

Donc D (A^*) est dense dans H et son adjoint est la clôture de A. On va désormais considérer A comme cette clôture et l'on a

$$A h = -(2^{3n+2} h_{n+1}).$$

Ces expressions donnent

$$\| A^* g \|^2 = 8 \sum_{n=0}^{\infty} 2^{-n^2+4n} | g_n |^2$$

et

$$\| A\, g \|^2 = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} 2^{-n^2+4n} | g_n |^2.$$

Donc D (A) = D (A*) et l'on trouve l'identité

(4) $$\| A^* g \|^2 = 16 \| A g \|^2 + 8 | g_0 |^2.$$

En utilisant la technique employée dans [(1), (2)] pour la démonstration de l'unicité rétrograde dans le cas où l'opérateur A satisfait aux certaines conditions de parabolicité, on peut démontrer pour le problème considéré ici quelques résultats d'unicité sous l'hypothèse que

$$\| A g \|^2 - \| A^* g \|^2 \geqq - c \| g \|^2.$$

Il résulte de (4) que cette hypothèse n'est pas satisfaite ici. D'autre part, on peut montrer l'unicité pour une classe très vaste de solutions de l'équation

$$w'(t) + A^* w(t) = 0$$

(sens direct ou rétrograde); ceci résulte aussi du fait que l'ensemble U est dense dans H.

En explicitant A et A* on trouve aisément que

$$A_1 = \frac{1}{2}(A + A^*) \qquad \text{et} \qquad A_2 = \frac{1}{2} i (A - A^*)$$

sont auto-adjoints et avec des domaines égaux à D (A) [vu (4)]. Posant $v(t) = \exp(iA_2 t)\, u(t)$ et

$$A(t) = \exp(iA_2 t)\, A_1 \exp(-iA_2 t),$$

on trouve un exemple d'une solution v de l'équation

$$v'(t) + A(t)\, v(t) = 0,$$

avec $v(0) = v(2) = 0$ et $v(t) \neq 0$ pour $t \in (0, 2)$ et avec A (t) auto-adjoint [*cf.* la condition sur la dérivée $A'(t)$ dans (1) pour garantir l'unicité rétrograde].

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) J.-L. Lions et B. Malgrange, *Math. Scand.*, 8, 1960, p. 277-286.
(2) S. Agmon et L. Nirenberg, *Comm. Pure Appl. Math.*, 16, 1963, p. 121-239.
(3) T. Bang, *Om quasi-analytiske funktioner*, Köbenhavn, 1946.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les multiplicateurs dans $\mathcal{F}$-L^p avec poids.* Note (*) de M. **Paul Kree**, présentée par M. Jean Leray.

On se propose d'énoncer des théorèmes du type suivant :

1° Pour les groupes $G = \mathbf{R}^n$, $\mathbf{Z}^n$ ou $\mathbf{T}^n$ et certains poids l^p [on pose $\mu = l^p(x)\,dx$] sur G un théorème type Littlewood-Paley donnant pour toute fonction de L^p_μ une norme équivalente faisant intervenir une certaine partition de l'unité sur le groupe dual; comme corollaires on a des théorèmes de multiplicateurs types Marcinkiewicz et Mihlin;

2° Pour les mêmes G, des μ un peu plus généraux, et des fonctions f définies sur G telles que $|f(x)| \leqq C/|x|^n$ définissant des convoluteurs dans L^p, un théorème affirmant que f définit un convoluteur dans L^p_μ;

3° Pour $G = \mathbf{R}^n$ et tous les poids vérifiant une certaine condition d'uniformité un théorème relatif aux opérateurs intégraux singuliers. Tous ces théorèmes peuvent s'étendre à d'autres poids; les démonstrations paraîtront ultérieurement.

1. Les notations. — *Les groupes* : $G = \mathbf{R}^n$, $\mathbf{Z}^n$ ou $\mathbf{T}^n$ de point courant $x = (x_1, \ldots, x_n)$, les groupes duals $G' = \mathbf{R}^n$, $\mathbf{T}^n$ ou $\mathbf{Z}^n$ de point courant $\xi = (\xi_1, \ldots, \xi_n)$; $E(2^{k-1}, 2^k)$ désigne l'ensemble des ξ de G' qui est la différence des deux domaines où l'on a pour tout i

$$|\xi_i| \leqq 2^{k-1} \quad \text{resp.} \quad |\xi_i| \leqq 2^k \qquad (k \leqq \mathbf{Z}, \mathbf{Z}^+, \mathbf{Z}^- \text{ suivant } G)$$

(et pour $G' = \mathbf{T}^n$ on a, en fait, $0 \leqq \xi_i \leqq 2^{k-1}$ resp. $0 \leqq \xi_i \leqq 2^k$), χ_k désigne la fonction caractéristique de $E(2^{k-1}, 2^k)$ et pour $G' = \mathbf{Z}^n$, χ_0 est la fonction caractéristique de l'origine.

Les poids $l^p(x)$: On pose si $1 < p < \infty$:

$$d\mu(x) = l^p(x)\,dx,$$

où l est une fonction mesurable, > 0 dx p.p. On se limitera souvent aux poids

(P) $$l^p(x) = (\beta_0 + |x|^2)^{\frac{\alpha p}{2}} \qquad \left(\beta_0 = 0 \text{ ou } 1 ; -\frac{1}{p} < \alpha < \frac{1}{p'}\right);$$

(P') $$l^p(x) = (\beta_0 + |x|^2)^{\frac{\alpha p}{2}} \qquad \left(\beta_0 = 0 \text{ ou } 1 ; -\frac{n}{p} < \alpha < \frac{n}{p'}\right).$$

Les espaces de Banach : $(\Omega \mathcal{B} \mu)$ est un espace mesuré, $\mu \geqq 0$.

B_j est un espace de Banach complexe (et H un espace de Hilbert complexe).

$L^p_\mu(\Omega, B_j)$ désigne les classes de fonctions fortement mesurables $f : \Omega \to B_j$ telles que

$$|f|_{p,\mu} = \left(\int_{\omega \in \Omega} |f(\omega)|^p\,d\mu(\omega)\right)^{\frac{1}{p}} < \infty.$$

En particulier, si $\Omega = G$ et $d\mu(x) = l^p(x)\, dx$, on posera

$$L^p_{l^p(x)dx}(G, B_j) = L^p_\mu(G, B_j) \quad \text{ou même} \quad L^p_\mu(G) \quad \text{si } B_j = \mathbf{C}.$$

Chaque fois qu'il interviendra trois espaces de Banach notés $B_j (j = 1, 2, 3)$, on supposera donnée une application bilinéaire continue $x : B_1 \times B_2 \to B_3$.

Les noyaux : Les B_j et Ω étant donnés, K désignera toujours un noyau vectoriel défini par une application fortement mesurable

$$\Omega \times \Omega \to B_1,$$
$$(\omega, \varpi) \rightsquigarrow \mathbf{K}(\omega, \varpi)$$

tel que pour toute fonction étagée $f\,\Omega \to B_2$ l'application suivante est définie :

$$(N) \qquad f(.) \rightsquigarrow g(.) = \int_{y \in \Omega} K(., \omega) \times f(\omega)\, d\mu(\omega),$$

g étant fortement mesurable $\Omega \to B_3$.

Si $\Omega = G$, on dit que K est de convolution si

$$K(x, y) = K(x - y).$$

Opérateur intégral singulier vectoriel K *sur* R^n. — $K(x)$ étant une fonction fortement mesurable $R^n \to B_1$ qui est homogène de degré $-n$ la restriction de K à la sphère unité Σ est de puissance $q^{\text{ième}}$ sommable $(q > 1)$ et $\int_\Sigma K = 0$.

K est définie (comme dans le cas scalaire) comme la limite dans $\mathcal{D}' \hat{\otimes}_\pi B_1$ $(\varepsilon \to 0)$ des distributions K_ε avec $K_\varepsilon(x) = K(x)$ si $|x| \geq \varepsilon$, 0 sinon.

Fonction à variation bornée sur G' : G' est muni de son ordre canonique : ξ' est avant ξ si pour tout i $\xi'_i \leq \xi_i$. La fonction $\psi : G' \to B$ est dite à variation bornée sur G' s'il existe une mesure vectorielle bornée $G' \to B$, telle qu'à une constante fixe près, $\psi(\xi)$ représente pour tout ξ la μ-mesure de l'ensemble des ξ' situés avant ξ. On appelle variation de ψ sur un borélien E de G' la masse de μ portée par E.

Et C *désigne la constante universelle habituelle.*

2. Les théorèmes.

Théorème 1 [type Littlewood-Paley ([5])]. — *On considère sur* $G = \mathbf{R}^n, \mathbf{T}^n$ *ou* $\mathbf{Z}^n$ *les poids* (P).

Si pour toute f *de* $L^p_\mu(G, H)$ *on pose*

$$f_k = (\overline{\mathcal{F}}\chi_k) \star f = \overline{\mathcal{F}}(\chi_k . \hat{f}),$$

alors on a

$$|f|_{p,\mu} \sim \left(\int_{x \in G} d\mu(x) \left(\sum_k |f_k(x)|^2 \right)^{\frac{p}{2}} \right)^{\frac{1}{p}}.$$

Ce théorème est connu si l'on a simultanément $n = 1$ et $\beta_0 = 0$ [(2) à (4), (6), (7), (9), (11)]. Pour $n \neq 1$, Marcinkiewicz a donné (7) cet énoncé pour $G = \mathbf{T}^n$ s'il n'y a pas de poids.

THÉORÈME 2. [type Marcinkiewicz (7)] (avec les notations du théorème 1). — *Si* $\Phi : G' \to \mathbf{C}$ *est bornée et telle que les fonctions* $\Phi_k = \Phi . \chi_k$ *soient à variations uniformément bornées; alors* Φ *est un multiplicateur dans* $\mathcal{F}(L^p_\mu(G, H))$.

THÉORÈME 3 [type Mihlin (9)], avec les mêmes notations, mais seulement $G = \mathbf{R}^n$ ou $\mathbf{Z}^n$. — *Si* $\Phi : G' \to \mathbf{C}$ *est une fonction telle que, pour tout multiindice de dérivation* $D^l = \partial^l/(\partial\xi_1^{l_1} \ldots \partial\xi_n^{l_n})$ *tel que pour tout* i, $l_i \leq 1$, *la dérivée usuelle* $D^l\Phi$ *existe en dehors de l'origine, est localement intégrable, et vérifie*

$$|\xi|^{|l|}(D^l\Phi)(\xi)| \leq C,$$

alors Φ *est un multiplicateur dans* $\mathcal{F}(L^p_\mu(G, H))$.

THÉORÈME 4. — *Prenant* $G = \mathbf{R}^n$, $\mathbf{T}^n$ *ou* $\mathbf{Z}^n$ *et les poids* (P'), *si* K *est un noyau vectoriel définissant une application linéaire continue*

$$L^p(G, B_2) \to L^p(G, B_3)$$

et si

$$|K(x, y)| \leq \frac{C}{|x - y|^n},$$

alors K *définit une application linéaire continue*

$$L^p_\mu(G, B_2) \to L^p_\mu(G, B_3).$$

THÉORÈME 5. — *Prenant* $G = \mathbf{R}^n$, *quel que soit le poids* k^p *sur* $\mathbf{R}^n$ *tel que : quelle que soit la droite* D *de* $\mathbf{R}^n$, $k^p(D)$ *désignant la restriction de* k^p *à* D, $\operatorname{vp}(1/x)$ *est un convoluteur dans* $L^p_{k^p}(D)$ $(\mathbf{R}, B_3)$, *les normes de ces convoluteurs étant uniformément bornées lorsque* D *varie, tout opérateur intégral singulier* K *à valeurs dans* B_1 *opère continûment de* $L^p_\mu(\mathbf{R}^n, B_2)$ *à* $L^p_\mu(\mathbf{R}^n, B_3)$.

Remarque. — Une application directe du théorème 4 est possible aux intégrales singulières et aux fonctions de Paley — Littlewood et Lusin à n dimensions d'une f de $L^p_\mu(R^{n-1})$; *voir* (1).

Ces fonctions $g^i f$ et sf sont telles que

$$|g^i f|_{p,\mu} \quad \text{et} \quad |sf|_{p,\mu} \leq C|f|_{p,\mu}$$

pour les μ qui correspondent aux poids (P').

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) BENEDEK CALDERON ZYGMUND, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, n° 3 1963,.
(2) D. L. GUY, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 97, 1960, p. 137-189.
(3) HIRSCHMAN, *Mem. Amer. Math. Soc.*, n° 5, 1955, p. 1-65.

(4) IGARI, *Tohoku Math. J.*, mars 1963, p. 6-36.
(5) HARDY et LITTLEWOOD, *Duke Math. J.*, 2, 1936, p. 354-382.
(6) J. E. LITTLEWOOD et PALEY, *Proc. London Math. Soc.*, 42, 1937, p. 52-89.
(7) MARCINKIEWIEZ, *Stud. Math.*, 1939, p. 78-91.
(8) MIHLIN, *Dokl. Nauk. S. S. S. R.*, 109, 1956, p. 701-703.
(9) J. SCHWARTZ, *Comm. Pur. Appl. Math.*, 14, 1961, p. 785-799.
(10) L. SCHWARTZ, *Séminaire à la Faculté des Sciences de Paris*, 1959-1960.
(11) SUNOUCHI, *Tohoku Math. J.*, 13, 1961, p. 195-319.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Connexions presque quaternioniennes.* Note (*) de M. **Edmond Bonan**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Adaptation aux structures presque quaternioniennes, définies dans une Note antérieure (1), des considérations classiques pour les structures presque complexes, relatives aux connexions (2).

1. Connexions linéaires a valeurs quaternioniennes. — Étant donnée une variété différentiable V_m, soit $E(V_m)$ [resp. $H(V_m)$] l'espace fibré des repères tangents (resp. de leurs hypercomplexifiés) : nous appellerons *connexion linéaire hypercomplexe* une connexion infinitésimale sur $H(V_m)$. Elle peut être définie par la donnée sur tout ouvert U, d'un recouvrement de V_m, d'un champ local de corepères hypercomplexes $\theta^U = (\theta^i)$ et d'une 1-forme locale ω_U à valeurs matricielles dans l'algèbre de Lie — sur R — de GL (m, H). Ces matrices $m \times m$ satisfaisant dans $U \cap V$ à la condition de cohérence

$$\omega_V = (A_V^U)^{-1}\omega_U A_V^U + (A_V^U)^{-1} dA_V^U, \qquad \text{avec} \quad \theta^U = A_V^U \theta^V, \qquad \omega_U = (\omega^i_j),$$

où les ω^i_j $(i, j = 1, 2, \ldots, m)$ sont des 1-formes hypercomplexes.

Si les voisinages ont été munis de sections locales de $E(V_m)$, nous avons la même formule, avec $A_V^U \in GL(m, R)$.

A toute connexion linéaire hypercomplexe de forme ω, correspondent trois connexions dites ses *biconjuguées* dont les formes seront notées ω', ω'' et ω'''; toute connexion linéaire sur $E(V_m)$ définit une connexion linéaire sur $H(V_m)$ avec laquelle elle peut être identifiée et qui coïncide avec ses biconjuguées : elle sera dite *connexion linéaire réelle.*

La différentielle absolue dans une connexion linéaire hypercomplexe d'un tenseur est donnée, en coordonnées locales, avec des notations évidentes par les formules

$$\nabla v^i = dv_i + \omega^i_k v^k; \qquad \nabla f_j = df_j - f_h \omega^h_j; \qquad \nabla t_j = dt^i_j + \omega^i_k t^k_j - t^i_k \omega^k_j;$$
$$\nabla t_{ij} = dt_{ij} - \overline{\omega}^h_i t_{hj} - t_{ik}\omega^k_j; \qquad \nabla t^{ij} = dt^{ij} + \omega^i_h t^{hj} + t^{ik}\overline{\omega}^j_k.$$

Torsion et courbure sont définies par

$$\Sigma^i = d\theta^i + \omega^i_h \wedge \theta^h; \qquad \Omega^i_j = d\omega^i_j + \omega^i_k \wedge \omega^k_j$$

et satisfont aux identités de Bianchi généralisées

$$d\Sigma^i = \Omega^i_h \wedge \theta^h - \omega^i_h \wedge \Sigma^h; \qquad d\Omega^i_j = \Omega^i_h \wedge \omega^h_j - \omega^i_h \wedge \Omega^h_j.$$

2. Connexions presque quaternioniennes. — Étant donnée une variété presque quaternionienne V_{4n}, nous appellerons *connexion presque quaternionienne* toute connexion infinitésimale sur $E^h(V_{4n})$. Elle peut être définie par la donnée, sur chaque U, d'un recouvrement de V_{4n}, d'un

champ local de sous-corepères adaptés $\overset{h}{\theta}{}^{\mathrm{U}} = (\theta^{\alpha})$ et d'une 1-forme locale π_{U} à valeurs matricielles dans l'algèbre de Lie du groupe structural GL (n, H). Ces matrices satisfaisant dans $\mathrm{U} \cap \mathrm{V}$ à la condition de cohérence

$$\pi_{\mathrm{V}} = \left(\overset{h}{\mathrm{A}}{}^{\mathrm{U}}_{\mathrm{V}}\right)^{-1} \pi_{\mathrm{U}} \overset{h}{\mathrm{A}}{}^{\mathrm{U}}_{\mathrm{V}} + \left(\overset{h}{\mathrm{A}}{}^{\mathrm{U}}_{\mathrm{V}}\right)^{-1} d\overset{h}{\mathrm{A}}{}^{\mathrm{U}}_{\mathrm{V}}, \qquad \text{avec} \quad \overset{h}{\theta}{}^{\mathrm{U}} = \overset{h}{\mathrm{A}}{}^{\mathrm{U}}_{\mathrm{V}} \overset{h}{\theta}{}^{\mathrm{V}}, \qquad \pi_{\mathrm{U}} = (\pi^{\alpha}_{\beta}).$$

Cette connexion peut être identifiée à celles qui sont définies sur $\mathrm{E}^{g}(\mathrm{V}_{4n})$ (connexion linéaire hypercomplexe) et $\mathrm{E}''(\mathrm{V}_{4n})$ (connexion linéaire réelle) par les matrices

$$\begin{bmatrix} \pi^{\alpha}_{\beta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \pi'^{\alpha}_{\beta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \pi''^{\alpha}_{\beta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi'''^{\alpha}_{\beta} \end{bmatrix}_{g}, \qquad \begin{bmatrix} \omega^{\alpha}_{\beta} & \omega^{\alpha'}_{\beta} & \omega^{\alpha''}_{\beta} & \omega^{\alpha'''}_{\beta} \\ -\omega^{\alpha'}_{\beta} & \omega^{\alpha}_{\beta} & \omega^{\alpha'''}_{\beta} & -\omega^{\alpha''}_{\beta} \\ -\omega^{\alpha''}_{\beta} & -\omega^{\alpha'''}_{\beta} & \omega^{\alpha}_{\beta} & \omega^{\alpha'}_{\beta} \\ -\omega^{\alpha'''}_{\beta} & \omega^{\alpha''}_{\beta} & -\omega^{\alpha'}_{\beta} & \omega^{\alpha}_{\beta} \end{bmatrix}_{(a)},$$

où

$$\pi^{\alpha}_{\beta} = \omega^{\alpha}_{\beta} + i\omega^{\alpha'}_{\beta} + j\omega^{\alpha''}_{\beta} + k\omega^{\alpha'''}_{\beta},$$

où les ω sont des 1-formes réelles.

Une connexion presque quaternionienne est donc un cas particulier de connexion linéaire réelle.

3. Relations avec les connexions linéaires réelles. — Inversement, donnons-nous sur la variété presque quaternionienne V_{4n}, une connexion linéaire réelle arbitraire de forme π. Pour un recouvrement de V_{4n} par des voisinages munis de repères adaptés, la matrice de connexion dans un voisinage U (resp. V) est donnée par (π^{i}_{j}) [resp. $(\pi^{i^*}_{j^*})$]. La réalité de la connexion se traduit par les relations

$$\pi^{\tilde{i}}_{\tilde{j}} = \tilde{\sigma}\pi^{i}_{j} \qquad \text{pour} \quad \tilde{\sigma} = \sigma', \sigma'', \sigma'''.$$

Introduisons pour $x \in \mathrm{U} \cap \mathrm{V}$ la matrice de passage $\mathrm{A} = (\mathrm{A}^{\lambda^*}_{\alpha})$ d'un repère adapté à un autre. Il vient

$$\pi^{\lambda^*}_{\mu^*} = \mathrm{A}^{\lambda^*}_{\alpha} \pi^{\alpha}_{\beta} \mathrm{A}^{\beta}_{\mu^*} + \mathrm{A}^{\lambda^*}_{\gamma} d\mathrm{A}^{\gamma}_{\mu^*} \qquad (\text{F.H.B.}),$$

$$\pi^{\lambda^*}_{\tilde{\mu}^*} = \mathrm{A}^{\lambda^*}_{\alpha} \pi^{\alpha}_{\tilde{\beta}} \tilde{\mathrm{A}}^{\beta}_{\mu^*} \qquad \text{pour} \quad \tilde{\sigma} = \sigma', \sigma'', \sigma''' \quad (\text{F.H.B.}),$$

où (F. H. B.) signifie qu'on doit adjoindre à ces formules leurs hypercomplexes biconjuguées. Ces relations prouvent que :

— les éléments π^{α}_{β} définissent sur V_{4n} une connexion presque quaternionienne, désignée ultérieurement par $\mathcal{S}\pi$, et qui sera dite *induite* par la connexion linéaire réelle envisagée;

— les éléments $\pi^{\alpha}_{\beta'}$ (resp. $\pi^{\alpha}_{\beta''}$; $\pi^{\alpha}_{\beta'''}$) définissent une 1-forme tensorielle pure hypercomplexe et par biconjugaison, une 1-forme tensorielle pure réelle de type adjoint et de genre 1 (resp. 2; 3) notée $\mathcal{S}'\pi$ (resp. $\mathcal{S}''\pi$; $\mathcal{S}'''\pi$).

On démontre que

$$\mathfrak{S}\,\pi = \pi - \frac{1}{4}(\mathcal{I}\nabla\mathcal{I} + \mathcal{J}\nabla\mathcal{J} + \mathcal{K}\nabla\mathcal{K}), \qquad \mathfrak{S}'\,\pi = \frac{1}{4}(\mathcal{J}\nabla\mathcal{J} + \mathcal{K}\nabla\mathcal{K} - \mathcal{I}\nabla\mathcal{I});$$

$$\mathfrak{S}''\pi = \frac{1}{4}(\mathcal{K}\nabla\mathcal{K} + \mathcal{I}\nabla\mathcal{I} - \mathcal{J}\nabla\mathcal{I}), \qquad \mathfrak{S}'''\pi = \frac{1}{4}(\mathcal{I}\nabla\mathcal{I} + \mathcal{J}\nabla\mathcal{J} - \mathcal{K}\nabla\mathcal{K}).$$

Évaluons maintenant dans une connexion linéaire réelle arbitraire de forme π les différentielles absolues des tenseurs $\mathcal{I}$ et $\mathcal{J}$. Rapportons tenseurs et connexion à des repères adaptés. Il vient

$$\nabla\mathcal{I}^{\alpha}_{\beta} = i\pi^{\alpha'}_{\beta} - \pi^{\alpha}_{\beta'}i = 0; \qquad \nabla\mathcal{I}^{\alpha}_{\beta'} = i\pi^{\alpha'}_{\beta'} - \pi^{\alpha}_{\beta}i = 0 \qquad (\text{F.H.B.});$$

$$\nabla\mathcal{I}^{\alpha}_{\beta''} = i\pi^{\alpha'}_{\beta''} + \pi^{\alpha}_{\beta'''}i = 2i\pi^{\alpha'}_{\beta''}; \qquad \nabla\mathcal{I}^{\alpha}_{\beta'''} = 2i\pi^{\alpha'}_{\beta'''} \qquad (\text{F.H.B.});$$

$$\nabla\mathcal{J}^{\alpha}_{\beta} = \nabla\mathcal{J}^{\alpha}_{\beta''} = 0; \qquad \nabla\mathcal{J}^{\alpha}_{\beta'''} = 2j\pi^{\alpha''}_{\beta'''}; \qquad \nabla\mathcal{J}^{\alpha}_{\beta'} = 2j\pi^{\alpha}_{\beta'} \qquad (\text{F.H.B.}).$$

THÉORÈME. — *Toute connexion linéaire réelle sur une variété presque quaternionienne* V_{4n} *induit sur cette variété une connexion presque quaternionienne. Pour que la connexion linéaire soit naturellement associée à la connexion presque quaternionienne qu'elle induit, il faut et il suffit que les différentielles absolues des tenseurs* $\mathcal{I}$ *et* $\mathcal{J}$ *dans la connexion linéaire soient nulles.*

COROLLAIRE. — *Les projecteurs* $\mathfrak{S}$, $\mathfrak{S}'$, $\mathfrak{S}''$, $\mathfrak{S}'''$ *commutent avec la différentiation absolue dans une connexion presque quaternionienne.*

Étant donnée une connexion presque quaternionienne, torsion et courbure sont définies par les formules

$$\Sigma^{\alpha} = d\theta^{\alpha} + \pi^{\alpha}_{\rho} \wedge \theta^{\rho}; \qquad \Omega^{\alpha}_{\beta} = d\omega^{\alpha}_{\beta} + \omega^{\alpha}_{\rho} \wedge \omega^{\rho}_{\beta}$$

et satisfont aux identités de Bianchi

$$d\Sigma^{\alpha} = \Omega^{\alpha}_{\rho} \wedge \theta^{\rho} - \omega^{\alpha}_{\rho} \wedge \Sigma^{\rho}; \qquad d\Omega^{\alpha}_{\beta} = \Omega^{\alpha}_{\rho} \wedge \omega^{\rho}_{\beta} - \omega^{\alpha}_{\rho} \wedge \Omega^{\rho}_{\beta}.$$

4. ÉQUIVALENCE FORTE DE DEUX STRUCTURES PRESQUE QUATERNIONIENNES. — Étant données deux structures presque quaternioniennes $\mathcal{I}$, $\mathcal{J}$ ($\mathcal{K} = \mathcal{I}\mathcal{J}$) et $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$ ($\mathfrak{W} = \mathfrak{U}\mathfrak{V}$) déterminées respectivement par les sous-espaces vectoriels S''_x et Σ''_x de T''_x, les conditions suivantes sont équivalentes :

a. $\mathfrak{U} = a\mathcal{I} + b\mathcal{J} + c\mathcal{K}$; $\mathfrak{V} = a'\mathcal{I} + b'\mathcal{J} + c'\mathcal{K}$; $a, b, c, a', b', c' \in R$;

b. Il existe un autre système de biconjugaisons de H tel que $\mathfrak{U}$ et $\mathfrak{V}$ soient définis par S''_x;

c. Il existe un champ $\mathcal{L}$ d'opérateurs linéaires appliquant T_x sur lui-même tel que Σ''_x soit l'image de S''_x par l'extension linéaire de $\mathcal{L}$ à T''_x, avec

$$\mathcal{L} = \alpha\mathcal{E} + \beta\mathcal{I} + \gamma\mathcal{J} + \delta\mathcal{K} \qquad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \in R),$$

$\mathcal{E}$ étant l'identité de T''_x.

Dans ces conditions, nous dirons que les structures S''_x et Σ''_x sont *fortement équivalentes*.

Pour toute structure presque complexe $\mathcal{C}$ de V_{4n} on peut introduire son *tenseur de structure* noté $\tau(\mathcal{C}, \mathcal{C})$, défini en coordonnées locales par

$$\tau(\mathcal{C}, \mathcal{C})^i_{jk} = \mathcal{C}^a_j (\partial_a \mathcal{C}^i_k - \partial_k \mathcal{C}^i_a) - \mathcal{C}^a_k (\partial_a \mathcal{C}^i_j - \partial_j \mathcal{C}^i_a)$$

THÉORÈME. — *Si deux structures presque quaternioniennes sont fortement équivalentes :*

$$(\mathcal{I}, \mathcal{I}) + (\mathcal{J}, \mathcal{J}) + (\mathcal{K}, \mathcal{K}) = (\mathcal{U}, \mathcal{U}) + (\mathcal{V}, \mathcal{V}) + (\mathcal{W}, \mathcal{W}) = 3\mathcal{E}.$$

M. Obata ([3]) a introduit une connexion presque quaternionienne admettant précisément $\mathcal{E}$ comme tenseur de torsion; d'après le

LEMME. — *Deux connexions presque quaternioniennes ayant même torsion coïncident.*

elle est unique : nous l'appellerons la *connexion d'Obata.*

Par application du théorème de Nirenberg et Newlander, $\mathcal{E} = 0$ implique que toutes les structures presque complexes $\mathcal{C}$ subordonnées à l'équivalence forte sont analytiques complexes : en effet, la connexion d'Obata, en particulier, est une connexion presque complexe à torsion nulle.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 792.

([2]) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions*; C. EHRESMANN, *Proc. Cong. Math.*, 1950.

([3]) M. OBATA, *J. Math. Soc. Japan*, 9, 1957, p. 406.

(*Institut H. Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Une propriété de fluctuation des processus de Poisson composés croissants.* Note (*) de M. **Gérard Letac**, présentée par M. Jean Leray.

1. Introduction. — Rappelons qu'on appelle « processus de Poisson composé » le processus

$$X(t) = Y_1 + Y_2 + \ldots + Y_{N(t)} \qquad (t \geqq 0), \tag{1}$$

où $N(t)$ est un processus de Poisson de moyenne νt, et où les $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n, \ldots$ sont des copies deux à deux indépendantes d'une même variable aléatoire (v. a.) Y, indépendantes également de $N(t)$.

On va établir le théorème suivant :

Théorème. — *Soit* $X(t)$ *un processus du type* (1), *croissant* (c'est-à-dire que Y est une v. a. positive). *Alors, si* $E(Y) < \infty$, *on a*

$$\begin{aligned} \text{Prob}\left[\sup_t \frac{X(t)}{t} \leqq x\right] &= 1 - \frac{\nu E(Y)}{x} \quad \text{si } x > \nu E(Y), \\ &= 0 \quad \text{sinon.} \end{aligned}$$

La démonstration sera faite d'abord dans le cas où Y est une v. a. discrète, ce qui permettra l'utilisation de techniques combinatoires.

2. Un lemme combinatoire. — Soient $c_1, c_2, \ldots, c_m$ m constantes données. Notons par Σ_m le groupe symétrique opérant sur m objets.

Posons

$$c_k(\sigma) = c_{\sigma(k)},$$
$$s_k(\sigma) = c_1(\sigma) + \ldots + c_k(\sigma),$$
$$s_m = s_m(\sigma),$$
$$V_m(z; c_1(\sigma), \ldots, c_m(\sigma)) = \int_{s_m}^{z} dz_m \int_{s_{m-1}(\sigma)}^{z_m} dz_{m-1} \ldots \int_{s_1(\sigma)}^{z_2} dz_1.$$

Lemme. — *On a*

$$\sum_{\sigma \in \Sigma_m} V_m(z; c_1(\sigma), \ldots, c_m(\sigma)) = z^m - s_m z^{m-1}.$$

En effet, la propriété étant vraie pour $m = 1$, procédons par récurrence en la supposant vraie pour m. Alors

$$\begin{aligned} &\sum_{\sigma \in \Sigma_{m+1}} V_{m+1}(z; c_1(\sigma), c_2(\sigma), \ldots, c_{m+1}(\sigma)) \\ &= \sum_{p=1}^{m+1} \sum_{\sigma \in \Sigma_m} \int_{s_{m+1}}^{z} V_m(t; d_1^p(\sigma), d_2^p(\sigma), \ldots, d_m^p(\sigma))\, dt, \end{aligned}$$

où la suite $d_1^p, d_2^p, \ldots, d_m^p$ est la suite $c_1, c_2, \ldots, c_{m-1}$ privée de c_p.

En utilisant l'hypothèse de récurrence, cette expression est donc encore égale à

$$\sum_{p=1}^{m+1}\int_{s_{m+1}}^{z}[t^m - t^{m-1}(s_{m+1}-c_p)]\,dt = z^{m+1} - s_{m+1}z^m.$$

3. Démonstration du théorème dans le cas ou Y ne prend qu'un nombre fini de valeurs. — Si Y ne prend qu'un nombre fini de valeurs $a_1, a_2, \ldots, a_n$, avec

$$0 \leqq a_1 < a_2 < \ldots < a_n,$$

de probabilités respectives $p_1, p_2, \ldots, p_n$, on sait qu'alors

$$X(t) = a_1 N_1(t) + \ldots + a_n N_n(t),$$

où $N_1(t), N_2(t), \ldots, N_n(t)$ sont des processus de Poisson deux à deux indépendants, de moyennes respectives $p_1\nu t, p_2\nu t, \ldots, p_n\nu t$.

Posons

$$F_T(x) = \mathrm{Prob}\left(\sup_{t\leqq T}\frac{X(t)}{t} \leqq x\right).$$

Il est clair que $\sup_{t\leqq T} X(t)/t$ converge vers $\sup_t X(t)/t$ si $T \to +\infty$. Un passage à la limite nous donnera, après avoir calculé $F_T(x)$, la fonction de répartition cherchée. Notons par $A(k_1, k_2, \ldots, k_n)$ l'événement suivant :

$$\{N_1(T) = k_1, N_2(T) = k_2, \ldots, N_n(T) = k_n\}.$$

Alors $F_T(x)$ s'écrit

$$\sum_{k_1, k_2, \ldots, k_n = 0}^{\infty} \Pr(A(k_1, k_2, \ldots, k_n))\Pr\left(\sup_{t\leqq T}\frac{X(t)}{t} \leqq x \,\middle|\, A(k_1, k_2, \ldots, k_n)\right).$$

On remarque tout de suite que si

$$a_1 k_1 + \ldots + a_n k_n > Tx,$$

la probabilité conditionnée est nulle. Le signe de sommation est donc restreint à l'ensemble d'indices $k_1, k_2, \ldots, k_n$ tel que

$$a_1 k_1 + \ldots + a_n k_n \leqq Tx.$$

Évaluons alors la probabilité conditionnée à l'aide du lemme combinatoire.

Posons $k_1 + k_2 + \ldots + k_n = m$. On sait que si $N(T) = m$, les temps d'apparition $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_m$ du processus $N(t)$ sont uniformément répartis sur $[0, T]$ avec

$$0 \leqq \tau_1 \leqq \tau_2 \leqq \ldots \leqq \tau_m \leqq T.$$

De plus, les ordres dans lesquels les processus $N_1(t), N_2(t), \ldots, N_n(t)$ peuvent intervenir sont équiprobables si l'on conditionne par $A(k_1, \ldots, k_n)$.

Posons

$$c_1 = c_2 = \ldots = c_{k_1} = \frac{a_1}{x}, \qquad c_{k_1+1} = \ldots = c_{k_1+k_2} = \frac{a_2}{x}, \ldots,$$

$$c_{k_1+k_2+\ldots+k_{n-1}+1} = \ldots = c_m = \frac{a_n}{x}.$$

Alors

$$\Pr\left(\sup_{t \leq T} \frac{X(t)}{t} \leq x \,\middle|\, A(k_1, k_2, \ldots, k_n)\right)$$
$$= \frac{1}{m!} \sum_{\sigma \in \Sigma_m} \frac{m!}{T^m} V_m(T; c_1(\sigma), c_2(\sigma), \ldots, c_m(\sigma))$$
$$= 1 - \frac{1}{Tx} \sum_{i=1}^{n} a_i k_i,$$

en utilisant le lemme.

D'où, en explicitant $\Pr(A(k_1, k_2, \ldots, k_n))$,

$$F_T(x) = \sum_{\sum a_i k_i \leq Tx} \left(1 - \frac{1}{Tx} \sum_{i=1}^{n} a_i k_i\right) \prod_{i=1}^{n} \frac{e^{-p_i \nu T} (\nu p_i T)^{k_i}}{k_i!}.$$

Calculons la limite $F(x)$ de $F_T(x)$ quand $T \to +\infty$

$$\sum_{\sum a_i k_i \leq Tx} \prod_{i=1}^{n} \frac{e^{-p_i \nu T} (\nu p_i T)^{k_i}}{k_i!} \underset{T\infty}{\to} 1 \quad \text{si } x \geq \nu E(Y),$$
$$\underset{T\infty}{\to} 0 \quad \text{sinon}.$$

puisque c'est la fonction de répartition de $X(T)/T$, v. a. qui tend presque sûrement vers $\nu E(Y)$ quand $T \to \infty$.

De même,

$$\sum_{\sum a_i k_i \leq Tx} \frac{k_i}{T} \prod \frac{e^{-p_i \nu T} (\nu p_i T)^{k_i}}{k_i!} \underset{T\infty}{\to} \nu p_i \quad \text{si } x \geq \nu E(Y),$$
$$\underset{T\infty}{\to} 0 \quad \text{sinon}.$$

Donc, puisque $E(Y) = \sum_{i=1}^{n} a_i p_i$,

$$F(x) = 1 - \frac{\nu E(Y)}{x} \quad \text{si } x \geq \nu E(Y),$$
$$= 0 \quad \text{sinon}.$$

4. Démonstration du théorème dans le cas général. — On étend facilement le résultat du paragraphe 3 au cas où Y prend un nombre dénombrable de valeurs positives ou nulles.

Supposons maintenant que Y soit une v. a. positive ou nulle de fonction de répartition $\mu(x)$. Partageons la demi-droite positive en segments de longueur ε.

Posons

$$p_k = \int_{(k-1)\varepsilon}^{k\varepsilon} d\mu(x) \qquad (k = 1, 2, \ldots),$$

$$a_k = \frac{1}{p_k}\int_{(k-1)\varepsilon}^{k\varepsilon} x\, d\mu(x) \qquad \text{si} \quad p_k \neq 0,$$

$$= (k-1)\varepsilon \qquad \text{si} \quad p_k = 0;$$

$$\varphi_\varepsilon(y) = 0 \qquad \text{si} \quad y < 0,$$

$$\varphi_\varepsilon(y) = a_k \qquad \text{si} \quad (k-1)\varepsilon \leqq y < k\varepsilon.$$

Donc $Y_\varepsilon = \varphi_\varepsilon(Y)$ est une v. a. qui converge vers Y si $\varepsilon \to 0$ et telle que $E(Y_\varepsilon) = E(Y)$. On associe à Y_ε le processus $X_\varepsilon(t)$, qui vérifie

$$\left|\frac{X_\varepsilon(t)}{t} - \frac{X(t)}{t}\right| \leqq \varepsilon \frac{N(t)}{t}.$$

On sait, d'après le paragraphe 3, que $N(t)/t$ est presque sûrement borné; l'inégalité précédente entraîne que presque sûrement $X_\varepsilon(t)/t$ converge uniformément sur R^+ vers $X(t)/t$. Y_ε prenant un nombre dénombrable de valeurs, on en déduit la démonstration du théorème.

5. Remarques. — *a*. Un tel résultat peut sembler peu différent de celui qu'on obtiendrait pour le $\sup_n (Y_1 + \ldots + Y_n)/n$.

Il n'en est rien : si, par exemple, Y est une v. a. suivant une loi exponentielle de moyenne 1, des calculs élémentaires fournissent pour le sup la fonction caractéristique suivante :

$$1 + iu \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \frac{1}{\left(1 - \frac{iu}{k}\right)^k}$$

correspondant à la fonction de répartition $1 - [\varphi(x)/x]$, où $\varphi(x)$ est telle que

$$\varphi(x)\, e^{-\varphi(x)} = x\, e^{-x}, \qquad \text{avec} \quad \varphi(x) \leqq 1$$

Une telle v. a. admet des moments de tous ordres, alors que $\sup_t [X(t)/t]$ n'admet pas de moment d'ordre 1.

b. Le théorème qui vient d'être démontré admet la forme équivalente suivante :

Si $X_1, X_2, \ldots, X_n, \ldots$ sont des copies deux à deux indépendantes d'une v. a. X de loi exponentielle de moyenne $1/\nu$, et indépendantes des Y_i, alors la v. a. $\inf_n (X_1 + \ldots + X_n)/(Y_1 + \ldots + Y_n)$ est uniformément répartie sur le segment $[0, 1/\nu\, E(Y)]$.

En effet, les temps d'attente d'un processus de Poisson de moyenne νt suivent la loi exponentielle précédente.

c. Une généralisation est immédiate : si $N(t)$ est un processus de Poisson non homogène de moyenne $m(t)$ continue, alors la v. a. $\text{Log}\{\sup_t [X(t)]/[m(t)\, E(Y)]\}$ suit une loi exponentielle de moyenne 1.

(*) Séance du 3 février 1964.

STATISTIQUE APPLIQUÉE. — *Sur différentes méthodes de corrélation. Application à la mesure des fortes antiréactivités d'un réacteur nucléaire sous-critique.* Note (*) de M. **Jean Valat**, présentée par M. Francis Perrin.

Pour une excitation donnée, l'intercorrélation entre l'entrée excitatrice et la sortie résultante s'avère meilleure que l'autocorrélation de la sortie dans le cas d'un bruit de fond interne important. Par contre, l'autocorrélation de l'intercorrélation permet d'améliorer encore la précision statistique, mais aux dépens de la simplicité de l'extraction de l'information désirée.

1. La présente Note peut s'appliquer à tout système linéaire, stationnaire et ergodique, mais elle sera plus particulièrement axée sur les réacteurs nucléaires.

Pour un bruit de fond interne important, on sait que l'intercorrélation entre l'entrée excitatrice et la sortie résultante, particulièrement avec retards intérieurs [1] reste meilleure que, d'une part l'autocorrélation du bruit de fond naturel (ou l'opération duale d'analyse spectrale) [2], et d'autre part que l'autocorrélation de la sortie (le système étant excité) [3].

On se borne donc à l'intercorrélation entrée-sortie. L'entrée excitatrice étant choisie (par exemple : créneaux ou impulsions), on examine comment extraire au mieux l'information désirée à partir d'une courbe entachée d'un bruit de fond. Le paragraphe suivant tente d'y répondre dans l'optique de la corrélation.

2. *Autocorrélation de l'intercorrélation.* — Une méthode bien connue est celle des moindres carrés : une expression analytique étant admise, elle permet de trouver les valeurs « optimales » des paramètres, ceux-ci ayant été à peu près déterminés au vu des résultats expérimentaux.

Une autre méthode, suggérée par les techniques de corrélation serait non pas de tenir compte « au mieux » des erreurs existantes, mais au contraire d'essayer d'éliminer ces erreurs considérées comme un bruit de fond parasite et par conséquent de faire apparaître la « vraie » courbe expérimentale par resserrement automatique des erreurs autour de cette courbe. En d'autres termes, on est donc tenté d'autocorréler le résultat obtenu par intercorrélation. Le problème qui se pose alors est de savoir si une telle opération est avantageuse ou non, du point de vue de l'erreur.

La fonction d'intercorrélation étant généralement obtenue pour des valeurs quantifiées du retard $\theta = i\Delta$ (i, nombre entier; Δ, retard élémentaire), l'analyse statistique sera donc faite pour des courbes échantillonnées, les résultats pouvant facilement être transposés.

La fonction d'autocorrélation effective $\Phi(\tau)$ sera donnée par la somme des produits point par point suivante :

$$\Phi(\tau) = \sum_{i=\tau}^{i=L} \{\varphi(\theta) + \widetilde{b(\theta)}\}\{\varphi(\theta - \tau\Delta) + \widetilde{b(\theta - \tau\Delta)}\} \prod_{i=\tau}^{i=L} \delta(\theta - i\Delta),$$

$\varphi(\theta)$ étant la véritable fonction d'intercorrélation continue, $\widetilde{b(\theta)}$ le « bruit », et le produit par $\prod_{i=0}^{i=L} \delta$, signifiant que la fonction n'est définie qu'aux « instants » $\theta = i\Delta$.

La valeur moyenne de $\Phi(\tau)$, espérance mathématique de l'ensemble des courbes possibles, est facile à calculer (par hypothèse : $E[\widetilde{b(i\Delta)}] = 0$). Pour calculer l'écart quadratique moyen, il est nécessaire de calculer l'espérance mathématique du produit

$$\left\{\sum_{i=\tau}^{i=L}[\varphi(u) + \widetilde{b(u)}][\varphi(u - \tau\Delta) + \widetilde{b(u - \tau\Delta)}]\prod_{\tau}^{L}\delta(u - i\Delta)\right\}$$
$$\times\left\{\sum_{j=\tau}^{j=L}[\varphi(v) + \widetilde{b(v)}][\varphi(v - \tau\Delta) + \widetilde{b(v - \tau\Delta)}]\prod_{\tau}^{L}\delta(v - j\Delta)\right\}.$$

Dans nombre de cas physiquement intéressants $\varphi(\theta)$ s'obtient comme faible différence entre deux comptages pratiquement poissoniens :

$$\varphi(\theta) = M(\theta) - \left(\frac{1}{2}\right)M_0$$

et l'on peut admettre avec une bonne précision :

$$E\{[\widetilde{b(\theta)}]^2\} = N(i\Delta) = N \sim \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4}\right)M_0.$$

On pourra aussi admettre en première approximation

$$E\{\widetilde{b(i\Delta)}\,\widetilde{b(j\Delta)}\} = 0 \qquad (i \neq j),$$

bien que cela ne soit pas très satisfaisant pour l'excitation en créneaux pseudo-aléatoires avec laquelle l'expérience mathématique a été menée. Le calcul donne alors pour l'écart quadratique moyen (¹) :

$$E\{[\Phi(\tau)]^2\} - E^2\{\Phi(\tau)\}$$
$$= N\sum_{i=\tau}^{i=L}\varphi(\theta)\,\varphi(\theta)\prod_{\tau}^{L}\delta(\theta - i\Delta) + N\sum_{i=2\tau}^{i=L}\varphi(\theta)\,\varphi(\theta - 2\tau\Delta)\prod_{2\tau}^{L}\delta(\theta - i\Delta)$$
$$+ N\sum_{i=\tau}^{i=L-\tau}\varphi(\theta - \tau\Delta)\,\varphi(\theta + \tau\Delta)\prod_{\tau}^{L-\tau}\delta(\theta - i\Delta)$$

$$+ N\sum_{i=\tau}^{i=L}\varphi(\theta-\tau\Delta)\,\varphi(\theta-\tau\Delta)\prod_{\tau}^{L}\partial(\theta-i\Delta) \quad + \quad (L-\tau+1)\,N^2\prod_{\tau}^{L}\partial(\theta-i\Delta)$$

$$+\left\{4\sum_{i=\tau}^{i=L}\varphi(\theta).E\left\{\left[\widetilde{b(\theta)}\right]^3\right\}\prod_{\tau}^{L}\partial(\theta-i\Delta) \quad + \quad (L+1)\left[-2N^2+E\left\{\left[\widetilde{b(\theta)}\right]^4\right\}\right]\right\}\partial(\tau).$$

Les espérances mathématiques du dernier terme seront calculées grâce aux expressions suivantes liant deux comptages poissoniens x et y :

$$E\left\{\left[(ax+by)-(\overline{ax+by})\right]^3\right\}=a^3(\bar{x})+b^3(\bar{y}),$$

$$E\left\{\left[ax+by)-(\overline{ax+by})\right]^4\right\}=3a^4(\bar{x})^2+6a^2b^2(\bar{x})(y)+3b^4(\bar{y})^2+a^4(\bar{x})+b^4(y).$$

3. *Application aux réacteurs nucléaires.* — Pour simplifier, on ne s'occupe que du cas où la fonction d'autocorrélation de l'excitation est équivalente à une impulsion de Dirac. Par suite $\varphi(\theta)$ est la réponse impulsionnelle du réacteur, qui dans le cadre des équations cinétiques, se réduit à une seule exponentielle $Ae^{-\alpha\theta}$, celle due aux neutrons prompts, justement liée à la réactivité ρ. En réalité il y a des effets spatiaux importants pour les faibles retards. Ces effets pourraient être extraits au mieux par combinaison de l'autocorrélation et des moindres carrés.

Il est alors facile d'écrire la variance $(S)^2$, qui est une somme de séries géométriques, et d'exprimer la nouvelle erreur relative statistique (ERS), $R(\tau)$, en fonction de l'ancienne ERS, $r(\theta)$. On trouve alors (en supposant $\tau \neq 0$, pour alléger une écriture sinon trop pénible) ([4]) :

$$R^2(\tau)=r^2(\tau)\left\{\frac{1-e^{-2\alpha\Delta}}{1-e^{-2\alpha(L-\tau+1)\Delta}}\right\}\left\{1+(1+K)\,e^{-2\alpha\tau\Delta}\right\},$$

$$K=2\left\{\frac{1-e^{-2\alpha(L-2\tau+1)\Delta}}{1-e^{-2\alpha(L-\tau+1)\Delta}}\right\}\Gamma(L-2\tau)+r^2(\tau)\left[L-\tau+1\right]\left\{\frac{1-e^{-2\alpha\Delta}}{1-e^{-2\alpha(L-\tau+1)\Delta}}\right\}.$$

La question finale est alors la suivante : $R(\tau) < r(\tau)$? Il est clair que cela n'est pas vrai pour $\tau = L$, mais pratiquement $R(L) \sim r(L)$. Pour τ quelconque, et dans les conditions expérimentales moyennes ($L = 20$ et $10\,\Delta \sim 1/\alpha$), le calcul montre ([4]) que la variance se trouve réduite par un facteur 2 dans la partie centrale. Il en résulte un bon resserrement de l'erreur autour de la courbe, comme il est possible de s'en rendre compte par un réseau de courbes de Gauss ([5]).

L'expérience a été faite avec la courbe $\widehat{\varphi(\theta)}$ de la figure 1, qui après autocorrélation donne une courbe $\widehat{\Phi(\tau)}$, d'où il faut extraire l'information désirée. Dans l'hypothèse d'une seule exponentielle, la meilleure manière semble la suivante : on admet tout d'abord une valeur approximative $\hat{\alpha}_1$ et l'on corrige alors la courbe autocorrélée en la divisant par $\left\{1-e^{-2\hat{\alpha}_1(L-\tau+1)\Delta}\right\}/\left\{1-e^{-2\hat{\alpha}_1\Delta}\right\}$. On trouve par suite en coordonnées semi-logarithmiques une ligne droite approximative $\widehat{\Psi(\tau)}$ de pente moyenne $-\alpha_1$ qui devrait être égale à $-\hat{\alpha}_1$. Généralement ce ne sera pas le cas. On essayera une nouvelle valeur $\hat{\alpha}_2$ qu'on comparera à α_2, etc.

Le fait expérimental intéressant est l'existence d'une convergence pour les α_i, qui tendent vers un optimum $\hat{\alpha}_0 \neq \alpha_0$, assez stationnaire.

La courbe de la figure 1 donne ainsi comme valeur optimale les valeurs suivantes : $1/\hat{\alpha}_0 \sim 12195$ μs; $1/\alpha_0 \sim 12315$ μs. La valeur moyenne de nombreuses courbes ayant été trouvée égale à 12 250 μs, ce résultat est donc bon (*fig.* 2).

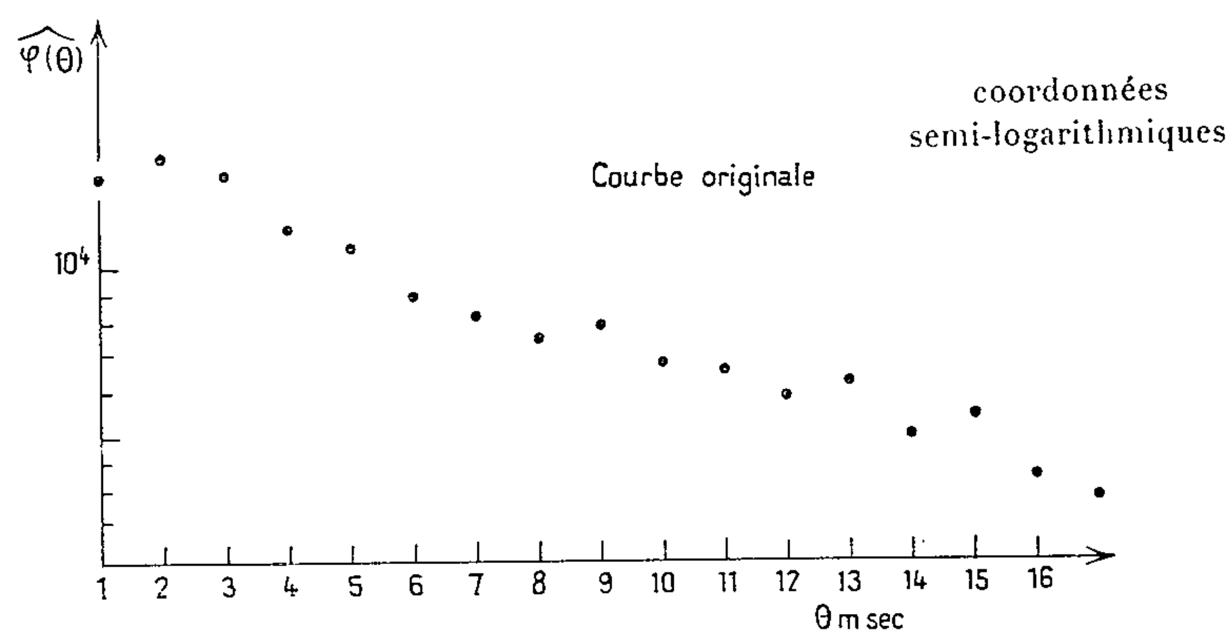


Fig. 1.

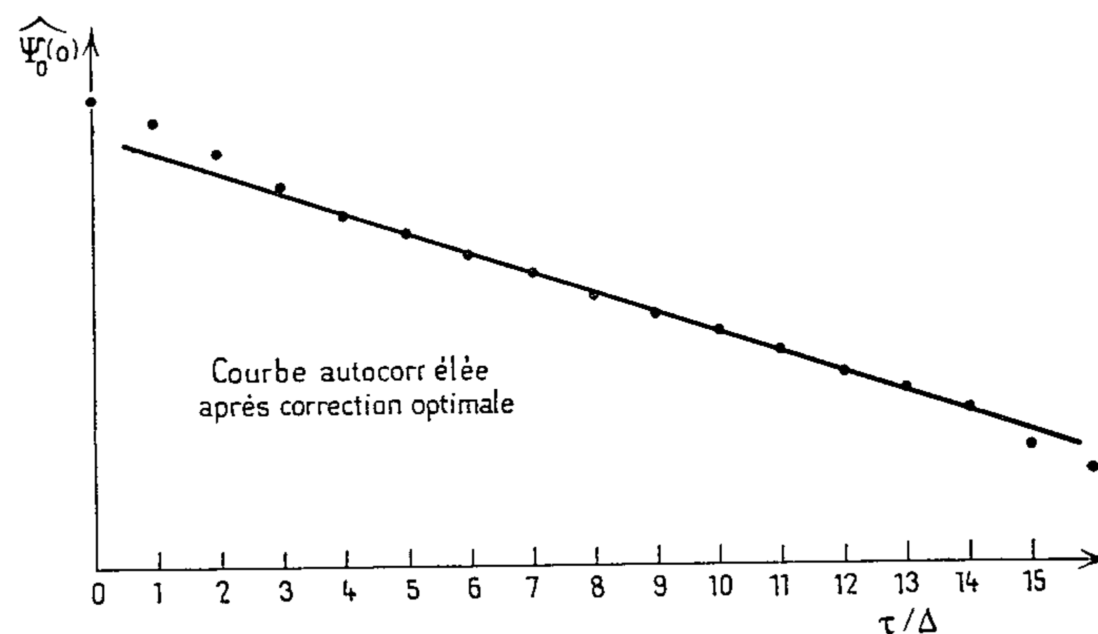


Fig. 2.

En fait, la majorité des optimums obtenus ne sont pas aussi précis, car, entre autres raisons, les erreurs systématiques ne sont pas éliminées par cette méthode si elles ne sont pas convergentes, comme une constante par exemple.

Cependant, il semble qu'alliée à la méthode des moindres carrés, la méthode d'autocorrélation d'une courbe pourrait, avec l'aide d'un calculateur, rendre également des services dans les cas analytiquement plus compliqués.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) VALAT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 891.
(2) VALAT, STERN, Rapport C. E. A. n° 2229.
(3) Rapport à paraître.
(4) Rapport à paraître.
(5) BOLL, *Tables numériques universelles*, p. 616, *fig.* 94.

MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS. — *Pouvoir rotatoire des milieux capillaires.* Note (*) de M. **René Amiel**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Dans les milieux élastiques et capillaires isotropes, les termes de capillarité causent un phénomène de rotation du plan de polarisation d'une onde transversale au cours de sa propagation.

Soit un milieu continu, élastique et capillaire ([1]) où l'énergie interne est fonction de la déformation D et de la surdéformation D′.

En théorie linéarisée, un tel milieu, isotrope et en équilibre stable dans sa position de référence, y possède en tout point une densité d'énergie interne, combinaison linéaire de huit invariants :

$$\alpha = \sum_{i=1}^{8} c_i \alpha_i$$

donnés dans la référence indiquée en fonction des composantes

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i})$$

et $e_{ij,k}$ de D et D′ (les u_i étant les composantes de la flèche Z).

On peut donner aux α_i et aux contraintes correspondantes Q_i, dont les expressions tensorielles sont données dans ([1]), les expressions géométriques suivantes ([2]) :

$$\alpha_1 = \frac{1}{2}(\mathrm{Tr}\,D)^2, \qquad Q_1 = \mathrm{Tr}\,D,$$

$$\alpha_2 = \mathrm{Tr}(D^2). \qquad Q_2 = 2D,$$

$$\alpha_3 = \mathrm{Tr}(D[\mathrm{Rot}\,D + \overline{\mathrm{Rot}\,D}]), \qquad Q_3 = -2(\mathrm{Rot}\,D + \overline{\mathrm{Rot}\,D}),$$

$$\alpha_4 = \overline{\mathrm{grad}\,\mathrm{Tr}\,D}\,.\,\mathrm{grad}\,\mathrm{Tr}\,D, \qquad Q_4 = 2\,\Delta\,\mathrm{Tr}\,D.$$

$$\alpha_5 = \mathrm{Div}\,D\,.\,\mathrm{grad}\,\mathrm{Tr}\,D. \qquad Q_5 = \mathrm{div}\,\overline{\mathrm{Div}\,D} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial M}\mathrm{grad}\,\mathrm{Tr}\,D + \overline{\frac{\partial}{\partial M}\mathrm{grad}\,\mathrm{Tr}\,D}\right),$$

$$\alpha_6 = \mathrm{Div}\,D\,.\,\overline{\mathrm{Div}\,D}, \qquad Q_6 = \frac{\partial}{\partial M}\overline{\mathrm{Div}\,D} + \overline{\frac{\partial}{\partial M}\overline{\mathrm{Div}\,D}}.$$

$$\alpha_7 = \mathrm{Tr}\left(\overline{\frac{\partial D}{\partial M_0}}\,\frac{\partial D}{\partial M_0}\right), \qquad Q_7 = 2\,\Delta\,D,$$

$$\alpha_8 = \mathrm{Tr}(\mathrm{Rot}\,D + \overline{\mathrm{Rot}\,D})^2, \qquad Q_8 = -(\mathrm{Rot}\,\mathrm{Rot}\,D + \overline{\mathrm{Rot}\,\mathrm{Rot}\,D}).$$

La contrainte totale est alors

$$Q = \sum_{i=1}^{8} c_i Q_i.$$

L'équation indéfinie des petits mouvements, en l'absence de forces extérieures, étant

$$\rho \ddot{Z} = \overline{\mathrm{Div}\, Q},$$

on obtient l'équation

$$\text{(A)} \qquad \rho \ddot{Z} = (c_1 + c_2) \operatorname{grad} \operatorname{div} Z + c_2 \Delta Z - c_3 \operatorname{rot} \Delta Z + a \operatorname{grad} \operatorname{div} \Delta Z + b\, \Delta\Delta Z,$$

où

$$a = 2c_4 + 2c_5 + \frac{3}{2} c_6 + c_7 - \frac{c_8}{2},$$

$$b = -\frac{c_6 + c_8}{2} + c_7,$$

alors qu'en l'absence de termes de capillarité le second membre se réduirait, comme on le sait, à ses deux premiers termes.

Voyons l'influence de ces termes de capillarité sur la propagation d'une onde plane. Soit x_1 la direction de la propagation; u_1, u_2, u_3, composantes de Z, ne dépendent que de x_1 et t.

(A) s'écrit (B) :

$$\text{(B)} \qquad \left\{ \begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} &= (c_1 + 2c_2) \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + (a + b) \frac{\partial^4 u_1}{\partial x_1^4}, \\ \rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} &= c_2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} + c_3 \frac{\partial^3 u_3}{\partial x_1^3} + (b) \frac{\partial^4 u_2}{\partial x_1^4}, \\ \rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} &= c_2 \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} - c_3 \frac{\partial^3 u_2}{\partial x_1^3} + (b) \frac{\partial^4 u_3}{\partial x_1^4}. \end{aligned} \right.$$

On peut poser $|c_3| = c_2 l_3$, $|c_i| = c_2 l_i^2$; l_3 et l_i sont des longueurs qu'il y a lieu de considérer comme étant de l'ordre des dimensions moléculaires, c'est-à-dire très faibles devant la longueur d'onde λ ($l_i/\lambda \ll 1$, $i = 3, \ldots, 8$).

Les termes en dérivées quatrièmes sont donc faibles devant les termes en dérivées troisièmes et d'ailleurs ne créent pas d'interaction entre les différentes composantes de l'onde; ils modifient seulement légèrement la longueur d'onde.

Négligeons-les pour ne considérer que les termes en dérivées troisièmes qui représentent une interaction des deux composantes transversales.

En effet, en l'absence de termes de capillarité, on peut avoir la solution :

$$\left. \begin{aligned} u_2 &= A \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \\ u_3 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{avec} \quad c^2 = \frac{c_2}{\rho}$$

qui représente une onde transversale polarisée dans le plan fixe ($Ox_1\, x_2$).

La présence des dérivées troisièmes transforme cette onde en l'onde voisine :

$$\left. \begin{aligned} u_2 &= A \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \cos \varepsilon \frac{x}{\lambda} \\ u_3 &= A \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \sin \varepsilon \frac{x}{\lambda} \end{aligned} \right\} \quad \text{avec} \quad \varepsilon = -2\pi^2 \frac{l_3}{\lambda}$$

et crée un phénomène de polarisation rotatoire de l'onde; au cours de la propagation, le plan de polarisation tourne de l'angle $\varepsilon\,(x/\lambda)$ avec un sens qui dépend du signe de c_3.

Cet effet est compatible avec l'isotropie, c'est-à-dire l'invariance des propriétés du milieu dans une rotation locale, mais montre que les propriétés du milieu ne sont pas conservées dans une symétrie puisque le sens de rotation du plan de polarisation, invariant dans une rotation du milieu, change dans une symétrie par rapport à un plan quelconque.

Si l'isotropie indique que les molécules sont régulièrement réparties autour de tout point, la non-invariance dans une symétrie ne peut que refléter une dissymétrie au sein même des molécules constituant le milieu.

Cette étude montre que l'influence de la dissymétrie moléculaire sur le comportement macroscopique du milieu peut être résumée en un seul coefficient c_3 et être du ressort de la mécanique des milieux continus.

A propos du phénomène voisin de la polarisation rotatoire de la lumière dont est responsable aussi une dissymétrie moléculaire, Drude ([3]) montre que les ondes correspondantes vérifient un système analogue à (B) obtenu en ajoutant aux équations classiques de Maxwell des termes en rotationnel. Bruhat ([4]) souligne que cette adjonction, purement formelle, ne découle d'aucune théorie précise du phénomène. Une étude plus fine de l'énergie électromagnétique en donnerait comme ici une explication.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) P. Casal, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3820.

([2]) Les opérateurs Div et Rot d'une transformation linéaire D sont définis par $\mathrm{div}\,(\mathrm{DV}) = \mathrm{Div}\,(\mathrm{D}).\mathrm{V}$ et $\mathrm{rot}\,(\mathrm{DV}) = \mathrm{Rot}\,(\mathrm{D}).\mathrm{V}$ si $\mathrm{V} = \mathrm{Cte}$. $\partial\mathrm{D}/\partial\mathrm{M}_0$ est la transformation linéaire définie par $d\mathrm{D} = (\partial\mathrm{D}/\partial\mathrm{M}_0)\,d\mathrm{M}_0$ quelle que soit la différentielle d. Le transposé de A est noté $\bar{\mathrm{A}}$.

([3]) P. Drude, *The Theory of Optics*, Dover, 1959, p. 400.

([4]) G. Bruhat, *Optique*, Masson, 1935, p. 529.

(*Centre de Recherches physiques, Marseille.*)

ÉLASTICITÉ. — *Une application simple des formules de Murnaghan généralisées.* Note (*) de M. **René Hayart**, présentée par M. Henri Villat.

Dans une Note précédente (1) j'ai généralisé les formules de Murnaghan par introduction simultanée de couples superficiels et des trièdres de Cosserat. J'envisage ici une autre présentation. J'utilise ensuite les résultats de (2) et je termine par une application faisant intervenir des couples massiques constants.

1. Si dans l'expression du potentiel φ on remplace les $\partial a^i/\partial x^j$ en fonction des $\partial x^i/\partial a^j$ et les $\partial R_{ij}/\partial x^k$ en fonction des $\partial R_{ij}/\partial a^k$ et des $\partial x^i/\partial a^j$ on obtient

$$\psi\left(T,\ a_i,\ x_i,\ \frac{\partial x^i}{\partial a^j},\ R_{ik},\ \frac{\partial R_{ik}}{\partial a^j}\right)$$

(nous continuons d'utiliser un repère orthonormé de sorte que la hauteur des indices est sans importance).

Différentiant à partir de la position finale, on obtient

$$\delta\psi = \frac{\partial\psi}{\partial T}\delta T + \frac{\partial\psi}{\partial x^i}\delta x^i + \frac{\partial\psi}{\partial\dfrac{\partial x^i}{\partial a^j}}\delta\left(\frac{\partial x^i}{\partial a^j}\right) + \frac{\partial\psi}{\partial R_{ik}}\delta R_{ik} + \frac{\partial\psi}{\partial\dfrac{\partial R_{ik}}{\partial a^j}}\delta\left(\frac{\partial R_{ik}}{\partial a^j}\right).$$

Or on a successivement

$$dx^i = \frac{\partial x^i}{\partial a^j}da^j, \qquad \delta\, dx^i = \delta\left(\frac{\partial x^i}{\partial a^j}\right)da^j + \frac{\partial x^i}{\partial a^j}\delta\, da^j$$

$$= d\,\delta x^i = \delta\left(\frac{\partial x^i}{\partial a^j}\right)da^j + \frac{\partial x^i}{\partial a^j}d\,\delta a^j$$

$$= \delta\left(\frac{\partial x^i}{\partial a^j}\right)da^j + 0$$

ou

$$\delta\left(\frac{\partial x^i}{\partial a^j}\right) = \frac{\partial\,\delta x^i}{\partial a^j}.$$

De même,

$$d\,\delta R_{ik} = \delta\, dR_{ik},$$

$$\frac{\partial\,\delta R_{ik}}{\partial a^j}da^j = \delta\left(\frac{\partial R_{ik}}{\partial a^j}da^j\right)$$

$$= \delta\left(\frac{\partial R_{ik}}{\partial a^j}\right)da^j + \frac{\partial R_{ik}}{\partial a^j}\delta\, da^j$$

$$= \delta\left(\frac{\partial R_{ik}}{\partial a^j}\right)da^j + 0$$

ou

$$\delta\left(\frac{\partial R_{ik}}{\partial a^j}\right) = \frac{\partial\,\delta R_{ik}}{\partial a^j}$$

ou encore

$$\delta\left(\frac{\partial R_{ik}}{\partial a^j}\right) = -\varepsilon_{ikl}\frac{\partial \omega^l}{\partial a^j}\delta t$$

après avoir introduit la rotation infinitésimale $\omega^l \delta t$.

Finalement,

$$\delta\psi = \frac{\partial\psi}{\partial T}\delta T + \frac{\partial\psi}{\partial x^i}\delta x^i + \frac{\partial\psi}{\partial\dfrac{\partial x^i}{\partial a^j}}\frac{\partial\,\delta x^i}{\partial a^j} - \frac{\partial\psi}{\partial R_{ik}}\varepsilon_{ikl}\omega^l\delta t - \varepsilon_{ikl}\frac{\partial\psi}{\partial\dfrac{\partial R_{ik}}{\partial a^j}}\frac{\partial\omega^l}{\partial a^j}\delta t.$$

Dans le cas de solidification, on a $\delta\psi = 0$. Pour une translation d'ensemble on retrouve les conditions a et b.

Pour une rotation d'ensemble (ω^l indépendant du point), on a

$$\delta\psi = -\frac{\partial\psi}{\partial\dfrac{\partial x^i}{\partial a^j}}\varepsilon_{kli}\,\omega^l\frac{\partial x^k}{\partial a^j}\delta t - \frac{\partial\psi}{\partial R_{ik}}\varepsilon_{ikl}\,\omega^l\delta t,$$

l'arbitraire des ω^l entraîne la symétrie du tenseur

$$C_{ik} = \frac{\partial\psi}{\partial\dfrac{\partial x^i}{\partial a^j}}\frac{\partial x^k}{\partial a^j} + \frac{\partial\psi}{\partial R_{ik}},$$

soit

(1) $$C_{ik} = C_{ki}.$$

On a par ailleurs [(¹), form. (1)]

$$\rho\,\delta\psi = t^{ij}\frac{\partial\,\delta x^j}{\partial x^i} + C^{ij}\frac{\partial\omega^j}{\partial x^i}\delta t - \varepsilon_{kli}\,t^{kl}\omega^i\delta t,$$

d'où, à cause de l'arbitraire des $\partial\delta x^j/\partial x^i$, ω^l et $\partial\omega^l/\partial x^i$,

(2) $$\frac{1}{\rho}t^{ij} = \frac{\partial\psi}{\partial\dfrac{\partial x^j}{\partial a^k}}\frac{\partial x^i}{\partial a^k},\qquad \frac{1}{\rho}C^{ij} = -\varepsilon_{ksj}\frac{\partial\psi}{\partial\dfrac{\partial R_{ks}}{\partial a^l}}\frac{\partial x^i}{\partial a^l},\qquad \left(\frac{1}{\rho}t^{kl} + \frac{\partial\psi}{\partial R_{kl}}\right)\varepsilon_{kli} = 0.$$

L'élimination des t^{ij} entre les relations précédentes redonne les conditions (1).

Remarques. — Les conditions (1) sont satisfaites, en particulier si les tenseurs

$$\frac{\partial\psi}{\partial\dfrac{\partial x^i}{\partial a^j}}\frac{\partial x^k}{\partial a^j}\quad\text{et}\quad\frac{\partial\psi}{\partial R_{ik}}$$

sont séparément symétriques. En l'absence des R_{ik} la première symétrie exprime que les $\partial x^k/\partial a^j$ n'interviennent que par l'intermédiaire des a_{kl}.

Ainsi une forme possible (mais non nécessaire) de ψ est la suivante :

$$\psi\left(\mathrm{T},\, a_i,\, a_{kl},\, \mathrm{R}_{ik},\, \frac{\partial \mathrm{R}_{ik}}{\partial a^j}\right), \qquad \text{avec } \frac{\partial\psi}{\partial \mathrm{R}_{ik}} = \frac{\partial\psi}{\partial \mathrm{R}_{ki}}.$$

Si les R_{ik} ne figurent pas explicitement, on doit avoir nécessairement

$$\psi\left(\mathrm{T},\, a_i,\, a_{kl},\, \frac{\partial \mathrm{R}_{ik}}{\partial a^j}\right).$$

Nous noterons que seule la présence des $\partial\mathrm{R}_{ik}/\partial a^j$ est indispensable pour la non nullité des C^{ij}.

2. Une forme possible relativement simple de ψ est [en vertu des résultats de ([2])] donnée par

$$\frac{\rho_0\lambda}{\mu^2}\psi = 1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{\lambda}{\mu}}\left(1 + \frac{\lambda}{2\mu}\mathrm{I}_1\right) + a\,\frac{\partial \mathrm{R}_{ij}}{\partial a^l}\,\frac{\partial \mathrm{R}_{pq}}{\partial a^p}\,\delta\ \delta^j_q,$$

d'où, en se plaçant dans le cas

$$x^i = a^i \ \Rightarrow\ \frac{\rho}{\rho_0} = 1,$$

$$\mathrm{C}^{ij} = -\frac{2\mu^2 a}{\lambda}\,\varepsilon_{isj}\,\frac{\partial \mathrm{R}_{ij}}{\partial a^i}.$$

Plus particulièrement, supposons que

$$(\mathrm{R}_{ij}) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

alors tous les C^{ij} sont nuls, sauf

$$\mathrm{C}_{13} = b\cos\theta\,\frac{\partial\theta}{\partial a^1}, \qquad \mathrm{C}_{23} = b\cos\theta\,\frac{\partial\theta}{\partial a^2}, \qquad \text{avec } b = -\frac{2\mu^2 a}{\lambda}.$$

Plus particulièrement encore, supposons $\partial\theta/\partial a^2 = 0$. Le seul C^{ij} non nul est alors C^{13} et la seule composante non nulle du couple massique est donnée par

$$-\rho k_3 = \frac{\partial \mathrm{C}_{13}}{\partial x^1} \qquad \text{ou} \qquad \frac{\rho k_3 \lambda}{2\mu^2 a} = \frac{\partial}{\partial a^1}\left(\cos\theta\,\frac{\partial\theta}{\partial a^1}\right),$$

puisque dans notre cas $t^{ij} = t^{ji} = 0$.

Imposons enfin $k_3 = \mathrm{Cte}$ ou $\rho k_3\lambda/2\mu^2 a = c$ et θ indépendant de a_3. On obtient alors, avec un choix convenable d'origine,

$$\cos\theta\,\frac{\partial\theta}{\partial a^1} = c a_1,$$

d'où, pour le seul C^{ij} non nul

$$\mathrm{C}^{13} = bca_1, \qquad \mathrm{C}^{13} = -\rho_0 k_3 a_1.$$

Ainsi, un parallélépipède rectangle d'arêtes parallèles aux axes et soumis en profondeur à une distribution de couples massiques de densité (o, o, k_3 = Cte) est équilibrable par une distribution de couples superficiels de densité (o, o, — $\rho_0 k_3 a_1$) appliquée exclusivement aux faces terminales parallèles aux axes 2 et 3.

(*) Séance du 3 février 1964.
(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3312.
(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3488.

VISCOPLASTICITÉ. — *Variation des constantes rhéologiques des suspensions de l'argile Serre-Ponçon en fonction de la concentration.* Note (*) de M. **Wlodzimierz Parzonka**, présentée par M. Henri Villat.

Les résultats obtenus avec les mixtures d'argile de différentes concentrations sont comparés aux modèles de Bingham et de de Waele-Ostwald. L'approximation donnée par le second est meilleure que pour le premier, mais le modèle de Bingham reste satisfaisant pour les suspensions moins concentrées. Les constantes de deux modèles ont pu être déterminées en fonction de la concentration, ainsi que la concentration limite.

1. Pour réaliser les conditions exigées par le mouvement des mixtures argile-eau dans leurs diverses applications (transport hydraulique, forage, etc.) il est nécessaire de connaître leurs propriétés rhéologiques en fonction de la concentration. Les suspensions d'argile, en particules très fines, forment des mixtures homogènes qui, à partir d'une concentration limite, se comportent comme des corps viscoplastiques. L'écoulement laminaire de tels corps dépend du gradient normal des vitesses dv/dr et de la concentration de mixture s' (s', rapport du poids solide sec au poids total de la mixture); les valeurs des tensions de cisaillement τ augmentent avec le gradient des vitesses et avec la concentration.

Les rhéogrammes montrent que les courbes de fluage de telles mixtures peuvent se représenter par un des modèles d'écoulement ci-après : modèle de Bingham (corps plastique) ou modèle de de Waele-Ostwald (corps pseudoplastique). On admet le plus souvent le modèle de Bingham $\tau = \tau_0 + \eta_p\, dv/dr$ où la tension limite de cisaillement τ_0 et la viscosité plastique η_p désignent les constantes caractéristiques de la mixture. Une partie des mixtures homogènes se comporte en accord avec la loi de de Waele-Ostwald $\tau = k\,(dv/dr)^n$. Dans cette formule k est le coefficient de rigidité, n le nombre structural. Pour les substances newtoniennes $k = \eta$, $n = 1$; pour les corps pseudoplastiques $n < 1$.

Les mesures ont été poursuivies par nous avec les suspensions d'argile Serre-Ponçon, de diamètre moyen $d_{50} = 2\,\mu$, à l'aide du viscosimètre Epprecht à cylindres coaxiaux; elles ont permis d'apprécier la validité des deux modèles. Nous avons mesuré les valeurs de la tension de cisaillement τ et les gradients de vitesse dv/dr pour cinq concentrations différentes s' de l'argile : $s' = 0{,}25$, $0{,}331$, $0{,}35$, $0{,}365$ et $0{,}396$. Nous avons porté les points de mesures sur les rhéogrammes $\tau = f\,(dv/dr)$, pour obtenir les courbes de fluage et les constantes rhéologiques.

2. *Modèle de Bingham.* — En coordonnées cartésiennes $\tau = f\,(dv/dr)$, chaque courbe de fluage donne la valeur de la tension limite de cisaillement τ_0, et celle de la viscosité plastique η_p. Nous avons constaté que, pour les substances étudiées, les points de mesure ne sont bien placés

sur une droite que dans le cas des mixtures de faibles et moyennes concentrations; pour une concentration plus forte, la courbe s'incline vers l'origine. Les valeurs de τ_0 et η_p augmentent rapidement avec la concentration s' (tableau I).

TABLEAU I.

Valeurs des constantes rhéologiques des suspensions d'argile Serre-Ponçon. Modèle de Bingham.

Mixture nos	Concentration s'.	Constantes rhéologiques. τ_0 (dyn.cm^{-2}).	η_p (g.cm^{-1}.s^{-1}).	$\frac{\eta_p}{\tau_0}$.
1	0,25	14,7	0,086	0,005 86
2	0,331	135	0,395	0,002 92
3	0,350	261	0,74	0,002 84
4	0,365	349	1,12	0,003 21
5	0,396	1 368	1,67	0,001 12

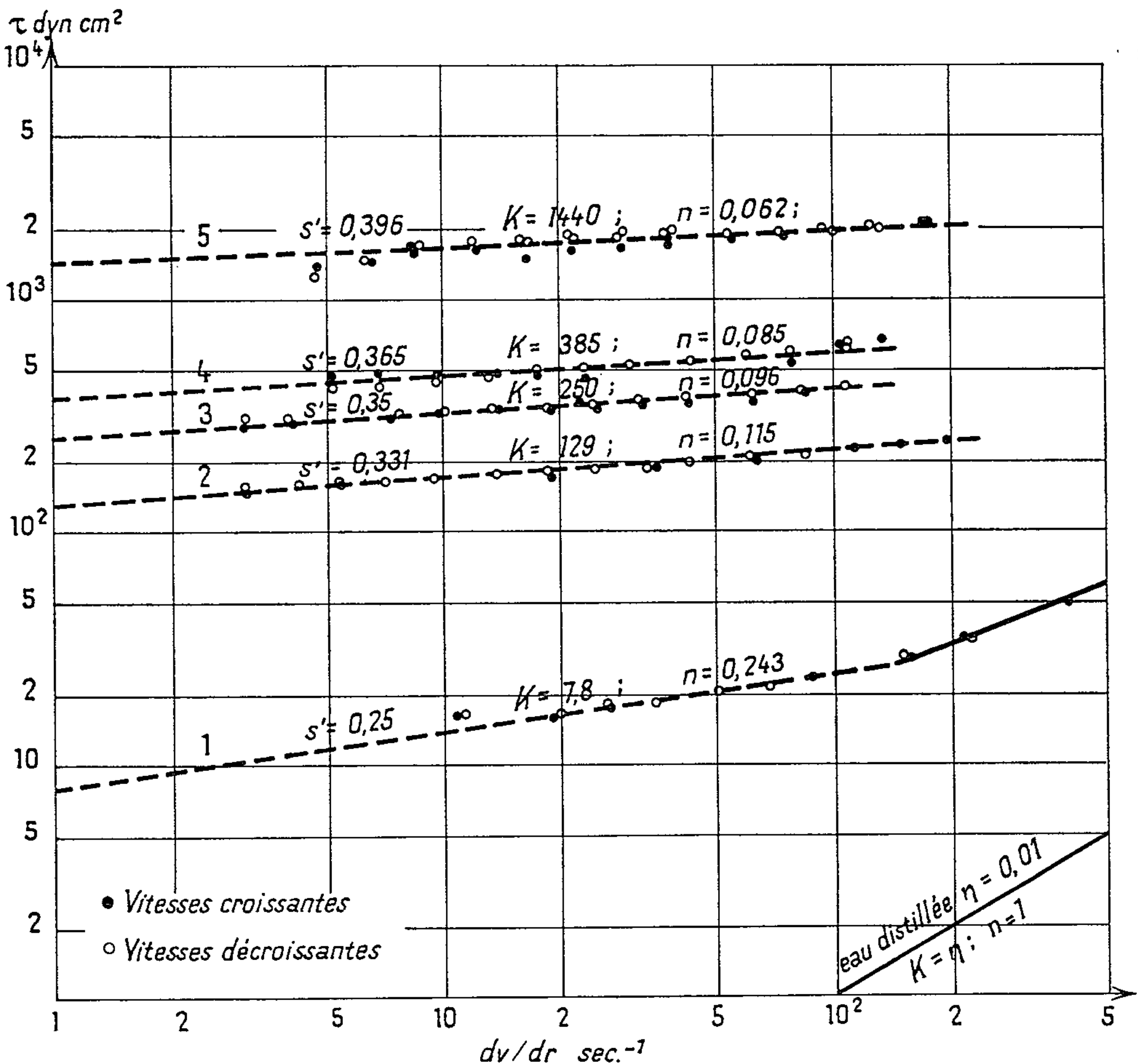


Fig. 1. — Rhéogramme pour les suspensions de l'argile Serre-Ponçon d'après le viscosimètre Epprecht, modèle de de Waele-Ostwald.

Les valeurs τ_0 et η_p portées sur les graphiques en fonction de la concentration s' (*fig.* 2) montrent que les propriétés viscoplastiques apparaissent dans les mixtures des concentrations supérieures à 0,20. Les valeurs de τ_0 croissent plus vite que celles de η_p et sont plus grandes.

La forme du diagramme $\tau = f(dv/dr)$ montre que le modèle de Bingham caractérise bien le mouvement des suspensions d'argile, à l'exception de la mixture la plus concentrée avec $s' = 0,396$.

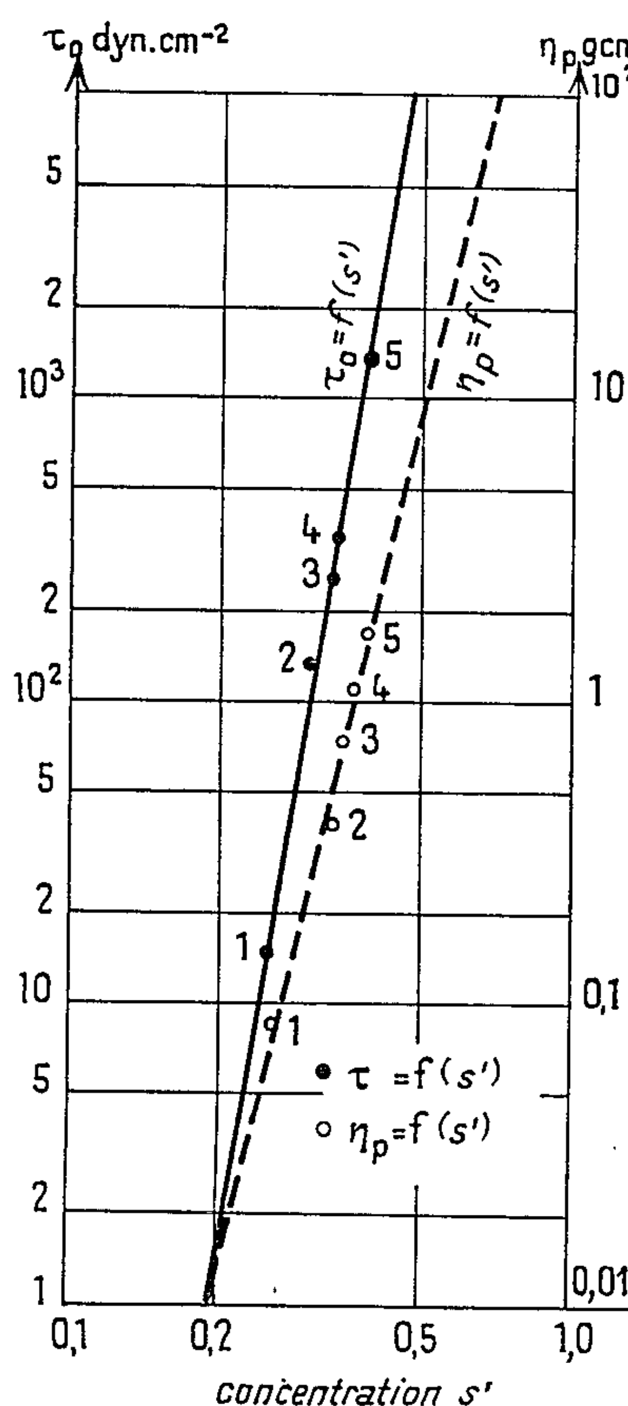


Fig. 2.

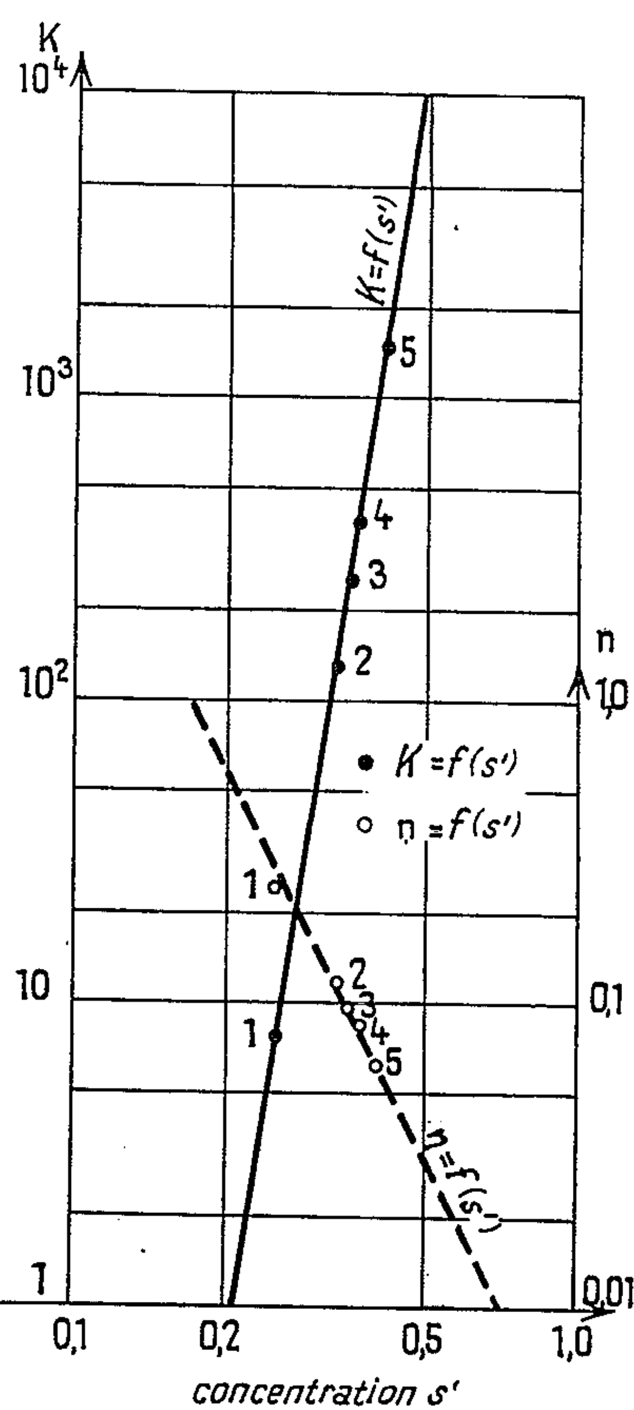


Fig. 3.

Fig. 2. — Relations $\tau_0 = f(s')$, $\eta_p = f(s')$, modèle de Bingham.
Fig. 3. — Relations $k = f(s')$, $n = f(s')$, modèle de de Waele-Ostwald.

3. *Modèle de de Waele-Ostwald.* — Pour contrôler ce modèle, nous avons porté les points $\tau = f(dv/dr)$ sur le rhéogramme en coordonnées logarithmiques (*fig.* 1). On voit que ce modèle donne une bonne approximation de toutes les courbes de fluage, les points des mesures sont placés sur des droites. La pente des courbes est assez faible, les valeurs de n sont inférieures à 1 ; lorsque s' croît de 0,25 à 0,396, n diminue de 0,243 à 0,062. En même temps k augmente très vite, passant de 7,8 à 1440 (tableau II).

TABLEAU II.

Valeurs des constantes rhéologiques des suspensions d'argile.
Modèle de de Waele-Ostwald.

Mixture n°s	Concentration s'.	Constantes rhéologiques. k.	n.
1	0,25	7,8	0,243
2	0,331	129	0,115
3	0,350	250	0,096
4	0,365	385	0,085
5	0,396	1440	0,062

Les mixtures d'argile se comportent donc comme des corps pseudoplastiques; pour les grandes concentrations, leur mouvement est voisin de celui du corps solide avec $n = 0$.

Nous avons ensuite construit les diagrammes $k = f(s')$ et $n = f(s')$ (*fig.* 3). En coordonnées logarithmiques, les deux relations donnent des droites, qui permettent en particulier d'obtenir les valeurs limites du comportement viscoplastique. Nous avons constaté que pour $k = 1$, s' est voisin de 0,20; le modèle de Bingham donne la même concentration limite.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) A. B. METZNER et J. C. REED, *Flow of Non-Newtonian Fluids-Correlation of the Laminar, Transition and Turbulent-flow Regions* (*A. I. Ch. E. Journal*, December, 1955).

(2) X. MICHON, *Étude du tassement et de la consolidation des boues* (*Compte rendu des Troisièmes Journées de l'Hydraulique*, Alger, 1954).

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les définitions du clapotis.*
Note (*) de M. **René Gouyon**, présentée par M. Henri Villat.

On montre ici que le problème du « clapotis-cuve » et celui du « clapotis-période » (le sens des deux termes étant précisé ci-dessous) sont équivalents.

1. Les problèmes (CP) et (CC). — Distinguons, sous les noms de problèmes du « clapotis-période » et du « clapotis-cuve », deux problèmes comportant en commun les exigences suivantes, formulées avec les notations de ([1]) :

1° le mouvement admet une période T en t;

2° toute particule se trouvant au repos sur $x = 0$ (resp. sur le fond $y = 0$, sur la ligne libre L) y reste indéfiniment;

3° les solutions sont analytiques par rapport à un paramètre A de l'ordre de l'amplitude des dénivellations superficielles.

Dans le problème du « clapotis-période », on ajoute l'exigence suivante :

(CP) : *le mouvement admet une période* $\lambda = 2l$ *en* x.

Il résulte de ([1]) que toute solution de ce problème est également solution du problème du « clapotis-cuve », cas particulier de ([2]), où l'exigence (CP) est remplacée par la suivante :

(CC) : *toute particule se trouvant au repos sur une seconde paroi verticale,* $x = l$, *y reste indéfiniment.*

On établit ici la réciproque : toute solution du problème (CC) est la restriction, à $0 \leqq x \leqq l$, d'une solution de période $2l$ sur bande illimitée.

2. Équations du problème (CC). — Reprenons les notations réduites de ([1]), avec $\lambda = 2l$, et notons D le rectangle $0 \leqq \alpha \leqq \pi$, $0 \leqq \beta \leqq h$. Il vient, comme équations des approximations successives du problème (CC):

$$\text{sur D,}\ \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial X_n}{\partial\alpha} + \frac{\partial Y_n}{\partial\beta} = P_n,\\ &\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\partial X_n}{\partial\beta} - \frac{\partial Y_n}{\partial\alpha}\right) = Q_n + Z_n,\end{aligned}\right. \qquad \left\{\begin{aligned} &\alpha(\alpha-\pi) = 0 && \Rightarrow\ X_n = 0,\\ &\beta = 0 && \Rightarrow\ Y_n = 0,\\ &\beta = h && \Rightarrow\ \omega_0\frac{\partial Y_n}{\partial\alpha} + \frac{\partial^2 X_n}{\partial\tau^2} = R_n^*,\end{aligned}\right.$$

avec, accessoirement, $(\partial Y_n/\partial\tau)(0, h, 0) = 0$.

Ces équations impliquent, comme dans ([1]) :

$$2\pi Z_n + \int_0^{2\pi} Q_n\, d\tau = 0.$$

3. Réduction de (CC) à (CP) en première approximation. — *a.* Pour $n = 1$ (d'où $P_1 = Q_1 = R_1^* = 0$, d'où $Z_1 = 0$), ce système équivaut au suivant, où U_1 désigne une fonction arbitraire de α et β seuls :

$$\begin{aligned} &\frac{\partial X_1}{\partial\alpha} + \frac{\partial Y_1}{\partial\beta} = 0,\\ &\frac{\partial X_1}{\partial\beta} - \frac{\partial Y_1}{\partial\alpha} = U_1,\end{aligned} \qquad \left\{\begin{aligned} &\alpha(\alpha-\pi) = 0 && \Rightarrow\ X_1 = 0,\\ &\beta = 0 && \Rightarrow\ Y_1 = 0,\\ &\beta = h && \Rightarrow \omega_0\frac{\partial Y_1}{\partial\alpha} + \frac{\partial^2 X_1}{\partial\tau^2} = 0.\end{aligned}\right.$$

Il admet une solution particulière

$$X_1 = \frac{\partial W_1}{\partial \beta}, \qquad Y_1 = -\frac{\partial W_1}{\partial \alpha},$$

W_1 étant une fonction de (α, β) telle que :

$$\text{sur D,} \quad \Delta W_1 = U_1; \qquad \text{sur FD (frontière de D),} \quad W_1 = 0.$$

On voit comme dans ([1]), en résorbant cette solution particulière par une transformation (G) de ([3]), que la solution générale se réduit à celle du système homogène (où $U_1 = 0$).

b. Quant à ce système, sa première équation équivaut à l'existence de $V_1(\alpha, \beta, \tau)$, de période 2π en τ et nulle pour $\alpha = \beta = 0$, telle que

$$X_1 = \frac{\partial V_1}{\partial \beta}, \qquad Y_1 = -\frac{\partial V_1}{\partial \alpha}.$$

Il n'y a plus qu'à déterminer V_1 par le système suivant, où Δ désigne le côté $\beta = h$ de FD :

$$\text{sur D,} \quad \Delta V_1 = 0; \qquad \text{sur FD} - \Delta, \quad V_1 = 0; \qquad \text{sur } \Delta, \quad \omega_0 \frac{\partial^2 V_1}{\partial \alpha^2} = \frac{\partial^3 V_1}{\partial \beta \, \partial \tau^2}.$$

Toute solution est une fonction harmonique sur D, nulle sur $\alpha = 0$, donc prolongeable par symétrie sur $-\pi \leqq \alpha \leqq 0$, et cette symétrie conserve les autres conditions. Il en est de même pour la symétrie par rapport à $\alpha = \pi$. Et, composant ces deux symétries, on obtient un prolongement illimité en abscisses, de période 2π en α.

Donc : en première approximation, les seules solutions du problème (CC) sont les restrictions à D des solutions du problème (CP).

4. Réduction complète de (CC) a (CP). — L'extension à tout ordre va de soi. Pour tout n, la solution de (CP) explicitée dans ([1]), est solution particulière de (CC), et l'on en déduit la solution générale en ajoutant celle de la première approximation. L'existence d'un prolongement périodique démontrée pour celle-ci, s'étend donc à tout ordre et la proposition annoncée est complètement établie : *toute solution du problème* (CC) *admet un prolongement de période* 2π *en* α, *ou* $2l$ *en* x, *solution du problème* (CP).

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) R. Gouyon, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2991.

([2]) N. Moiseev, *Prikladnaia Mathematika i Mechanika*, XXII, fasc. 5, 1958, p. 612-621. (en russe).

([3]) G. Chabert d'Hières, *La Houille Blanche*, n° 2, 1960, p. 153-163.

(*Faculté des Sciences de Toulouse.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur un cas d'intégration par quadratures du mouvement d'un profil au sein d'un fluide parfait incompressible en mouvement irrotationnel.* Note (*) de M. **Gérard Couchet**, présentée par M. Henri Villat.

On sait que les équations du mouvement d'un profil, soumis aux seules forces aérodynamiques, se ramènent à des quadratures elliptiques quand la circulation est nulle autour de ce profil (1). D'autre part, si le profil présente une pointe, la condition de vitesse finie exige l'existence d'une relation linéaire à coefficients constants entre les paramètres de vitesses (2). Nous montrons, dans cette Note, que cette relation existe pour les profils admettant un centre de portance, même quand la circulation est différente de zéro.

1. Utilisons des axes Sx, Sy liés au profil et désignons par λ, μ, $\omega = d\theta/dt$ les éléments de réduction en S du torseur de vitesse du profil (θ, angle de Sx avec une direction fixe).

Le torseur des forces aérodynamiques en jeu est, pour un choix convenable des axes (2), caractérisé par

$$\rho\left(\alpha\frac{d\lambda}{dt} - \beta\omega\mu\right) - \rho\,\Gamma(\mu + \omega x_c),$$
$$\rho\left(\beta\frac{d\mu}{dt} + \alpha\omega\lambda\right) + \rho\,\Gamma(\lambda - \omega y_c),$$
$$\rho\left[(\beta-\alpha)\lambda\mu + \gamma\frac{d\omega}{dt}\right] + \rho\,\Gamma(\lambda x_c + \mu y_c),$$

où ρ est la densité du fluide et α, β, γ sont des constantes qui ne dépendent que de la forme du profil dont le centre a pour coordonnées x_c, y_c.

Si le centre d'inertie du solide de masse M limité par le profil a pour coordonnées ξ, η, l'introduction des composantes l, m de la vitesse du point O lié au profil et de coordonnées

$$\frac{M\xi}{M+\rho\alpha}, \qquad \frac{M\eta}{M+\rho\beta}$$

permet d'écrire les équations du mouvement sous la forme

$$(1)\qquad \begin{cases} A\dfrac{dl}{dt} - B\omega m = -\rho\,\Gamma(m + \omega p), \\ B\dfrac{dm}{dt} + A\omega\, l = \rho\,\Gamma(l - \omega q), \\ C\dfrac{d\omega}{dt} + (B - A)\,lm = \rho\,\Gamma(lp + mq), \end{cases}$$

où les coefficients A, B, C (3) sont des constantes tandis que p et q sont les coordonnées du centre du profil dans le système OX, OY déduit de Sx, Sy par la translation $\overrightarrow{SO}$.

2. Le système précédent admet trois intégrales premières distinctes dont deux ne contiennent que l, m, ω

$$(2)\qquad \begin{cases} A l^2 + B m^2 + C\omega^2 = h, \\ A^2 l^2 + B^2 m^2 + 2\rho\Gamma(Aql - Bpm + C\omega) = k, \\ 2C(\omega - \omega_0) + \rho\Gamma\delta^2 = 0, \end{cases}$$

où h, k, ω_0 sont des constantes tandis que δ désigne la distance du point O à une origine fixe.

La troisième intégrale montre que, pour $\Gamma \neq 0$, la différence $\omega - \omega_0$ conserve un signe constant durant le mouvement. Le système (1), réductible aux quadratures, fournit donc la relation

$$A^2 l^2 + B^2 m^2 + 2\rho\Gamma(Aql - Bpm + C\omega) - k + \lambda(A l^2 + B m^2 + C\omega^2 - h) = 0$$

qui est encore une intégrale première quelle que soit la constante λ. La décomposition de l'expression précédente en un produit de deux formes linéaires *à coefficients réels* donne les conditions

$$(3)\qquad \lambda = -A, \quad q = 0, \qquad k - Ah = \rho^2\Gamma^2\left(\frac{C}{A} - \frac{Bp^2}{B - A}\right).$$

La deuxième condition montre que le centre du profil doit être sur OX, la troisième fixe la circulation pour des conditions initiales quelconques l_0, m_0, ω_0.

3. La circulation étant fixée par (2), les équations du mouvement fournissent une relation de la forme

$$\Gamma = am + b\omega$$

qui exprime que la vitesse de glissement d'une droite (δ) liée au profil est constante pendant le mouvement.

Quand un profil présente une pointe la condition de vitesse finie à cette pointe exige que la vitesse de glissement d'une droite (Δ), liée au profil et perpendiculaire à son premier axe, soit constante pendant le mouvement ([4]).

Les mouvements étudiés satisferont donc à la condition de vitesse finie à la pointe si (δ) et (Δ) coïncident et pour cela *il est nécessaire* que le profil admette un centre de portance ([5]).

On obtiendra des conditions suffisantes en répartissant convenablement la masse à l'intérieur du profil.

4. Remarquons enfin que le système (2) donne immédiatement la roulante du mouvement qui est la projection d'une biquadratique. Quand le profil est à centre de portance et la circulation choisie par la condition (2), la roulante devient une conique (comptée deux fois). Enfin quand la circulation est nulle, la roulante est en général une conique qui se réduit à

une droite double dans le cas d'un profil à pointe et pour une circulation satisfaisant à la condition de Joukowsky à cette pointe.

Dans ce dernier cas, les équations du mouvement conduisent à des quadratures élémentaires.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) *Voir*, par exemple, H. LAMB, *Hydrodynamics*.

(2) *Voir* G. COUCHET, *Mémorial des Sciences Mathématiques*, fasc. 135, p. 27.

(3) On calculera facilement A, B, C en utilisant les expressions de α, β, γ données dans le Mémoire cité à la note (2).

(4) *Voir* le Mémoire cité à la note (2).

(5) (δ) et (Δ) sont alors parallèles.

HYDRODYNAMIQUE. — *Observation et propriétés d'une onde de détonation de Mach.* Note (*) de MM. **Jacques Thouvenin** et **Jean-Paul Argous**, transmise par M. Francis Perrin.

On a observé un état non stationnaire de la détonation plane, dans lequel les paramètres fondamentaux de l'onde, vitesse de propagation et pression, sont sensiblement supérieurs à leurs valeurs dans l'état stable. En particulier, la pression du choc induit dans la matière inerte par cette onde est deux fois et demi supérieure à celle obtenue par l'onde de détonation plane stationnaire. On attribue ces propriétés à la formation d'une onde de Mach dans l'explosif.

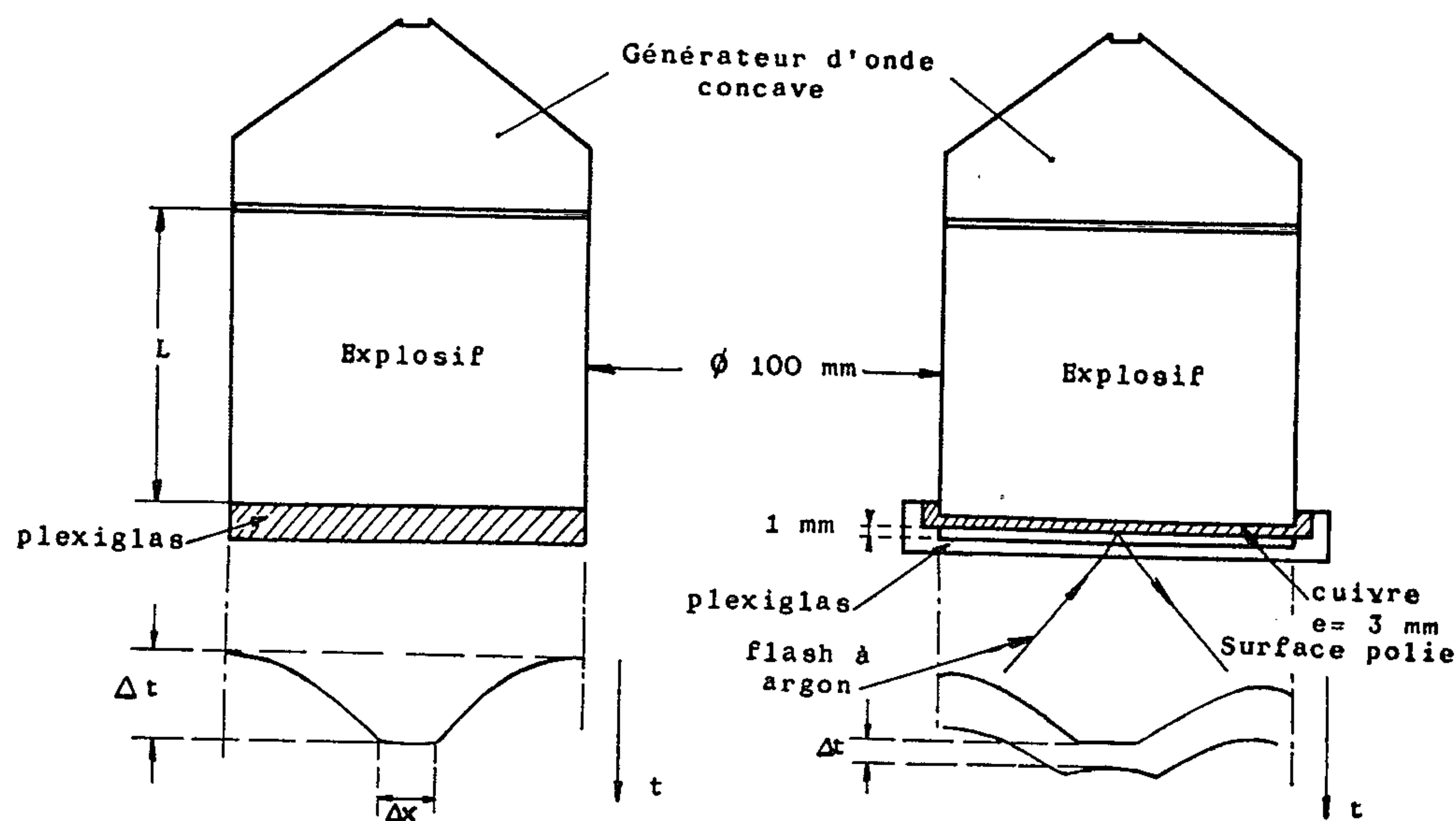
1. L'onde de détonation stable qui se propage dans un cylindre d'explosif a une forme légèrement convexe. Sa vitesse est limitée supérieurement à 8 500 m/s pour les explosifs connus, et la pression de l'onde de choc qu'elle induit dans un milieu inerte adjacent ne dépasse pas quelques centaines de kilobars. C'est vers cette forme convexe et vers ces propriétés que tend toute onde de détonation d'une cartouche, si celle-ci est assez longue pour que le régime stationnaire soit établi.

En soumettant la cartouche à l'amorçage par une onde de convexité de sens opposé à la convexité limite, c'est-à-dire une onde concave, on peut analyser les différentes phases du retournement de l'onde de détonation. Avec une onde d'amorçage suffisamment concave, nous avons observé la formation, dans une région centrée sur l'axe de la cartouche, d'une onde de détonation plane, se propageant à une vitesse supérieure à 10 000 m/s et pouvant induire dans un métal comme le cuivre une pression de choc de l'ordre de 1 Mbar. Il s'agit d'un phénomène non stationnaire, dont l'évolution est toutefois assez lente pour permettre des observations précises et des mesures intéressantes par le domaine de pression atteint.

2. Conditions d'observation et mesures. — Le générateur d'onde concave est une lentille explosive, de forme identique au modèle classique des générateurs d'onde plane. Cependant, les constituants de la lentille sont choisis de façon que l'onde de détonation présente dans l'axe un retard de l'ordre de 3 μs par rapport à la périphérie, ceci pour un diamètre de lentille égal à 100 mm. L'onde concave issue de la lentille amorce la cartouche de l'explosif étudié. Celui-ci est constitué d'un mélange d'hexogène et de tolite, de propriétés très voisines de celles de la composition B. Sa vitesse de détonation normale est de 8 000 m/s.

a. Observation du phénomène et mesure de la vitesse (*fig.* 1). — La cartouche a une longueur L, qui varie d'une expérience à l'autre. L'arrivée de l'onde de détonation sur la face terminale est marquée par la forte luminosité de l'air emprisonné entre la cartouche et un disque de plexiglas placé au contact. Cette luminosité est observée à l'aide d'une caméra à fente. La trace lumineuse enregistrée présente une partie centrale plane, de largeur Δx, en retard de Δt sur la partie périphérique de l'onde de détonation. Ce phénomène n'apparaît que si L est au moins égal à 30 mm.

On observe son évolution en augmentant la longueur L de la cartouche : on constate alors que le retard Δt diminue, et que la largeur Δx augmente. Sachant que l'onde de détonation se propage à la périphérie à une vitesse de 8 000 m/s, on peut tracer le diagramme de marche de la partie centrale (*fig.* 3), en portant pour chaque longueur L le retard Δt mesuré. Lorsque la partie plane centrale apparaît, aux environs de L = 30 mm,



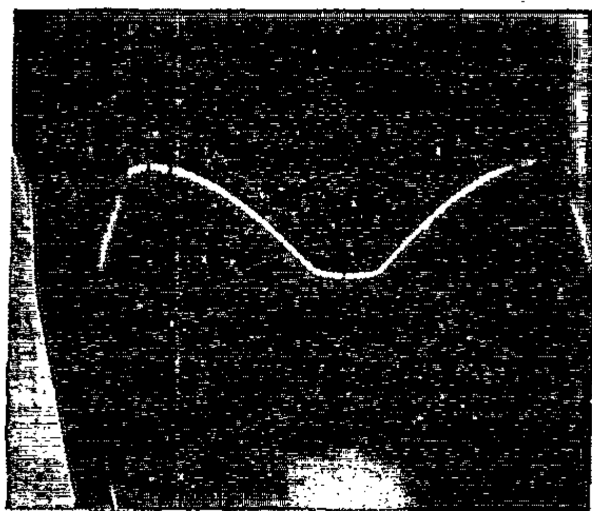


Fig. 1.

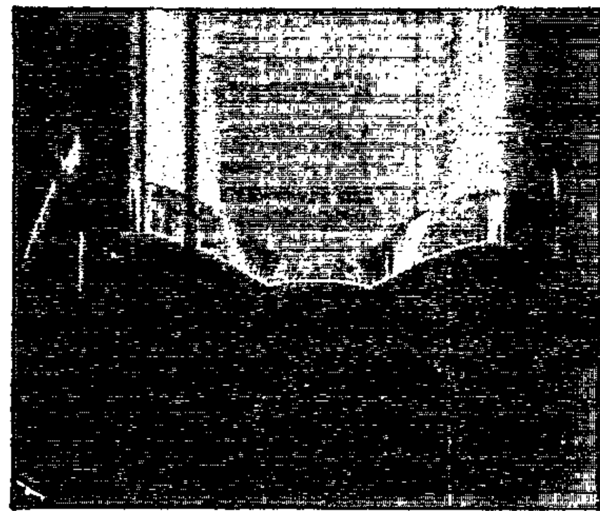


Fig. 2.

sa vitesse est de l'ordre de 11 000 m/s. Lorsque L augmente, elle diminue et tend vers la valeur normale de 8 000 m/s. Pour L = 160 mm, longueur maximale utilisée, le retard Δt ne vaut plus que 0,4 μs, et la partie plane occupe 27 % du diamètre.

b. Mesure de la pression de choc induite dans le cuivre (*fig.* 2). — Afin d'estimer la corrélation entre cette vitesse de détonation élevée de la partie plane centrale et ses effets sur la matière, nous avons mesuré la vitesse de surface libre d'une plaque de cuivre, de 3 mm d'épaisseur, soumise à l'action de l'onde de détonation complexe présentée sur la figure 1. La plaque de cuivre, préalablement polie, est éclairée par un

flash à argon. A l'arrivée de l'onde de détonation, la lumière est déviée et un contraste apparaît sur l'enregistrement (*fig.* 2). A 1 mm de la plaque de cuivre est placée une feuille de plexiglas. L'air compris dans l'intervalle s'ionise à l'impact du cuivre sur le plexiglas, d'où une trace lumineuse également enregistrée. La mesure de la vitesse des divers éléments de la plaque de cuivre est ainsi immédiate. Les relations entre les paramètres de choc du cuivre étant bien connues, on remonte ensuite à la valeur de la pression de choc.

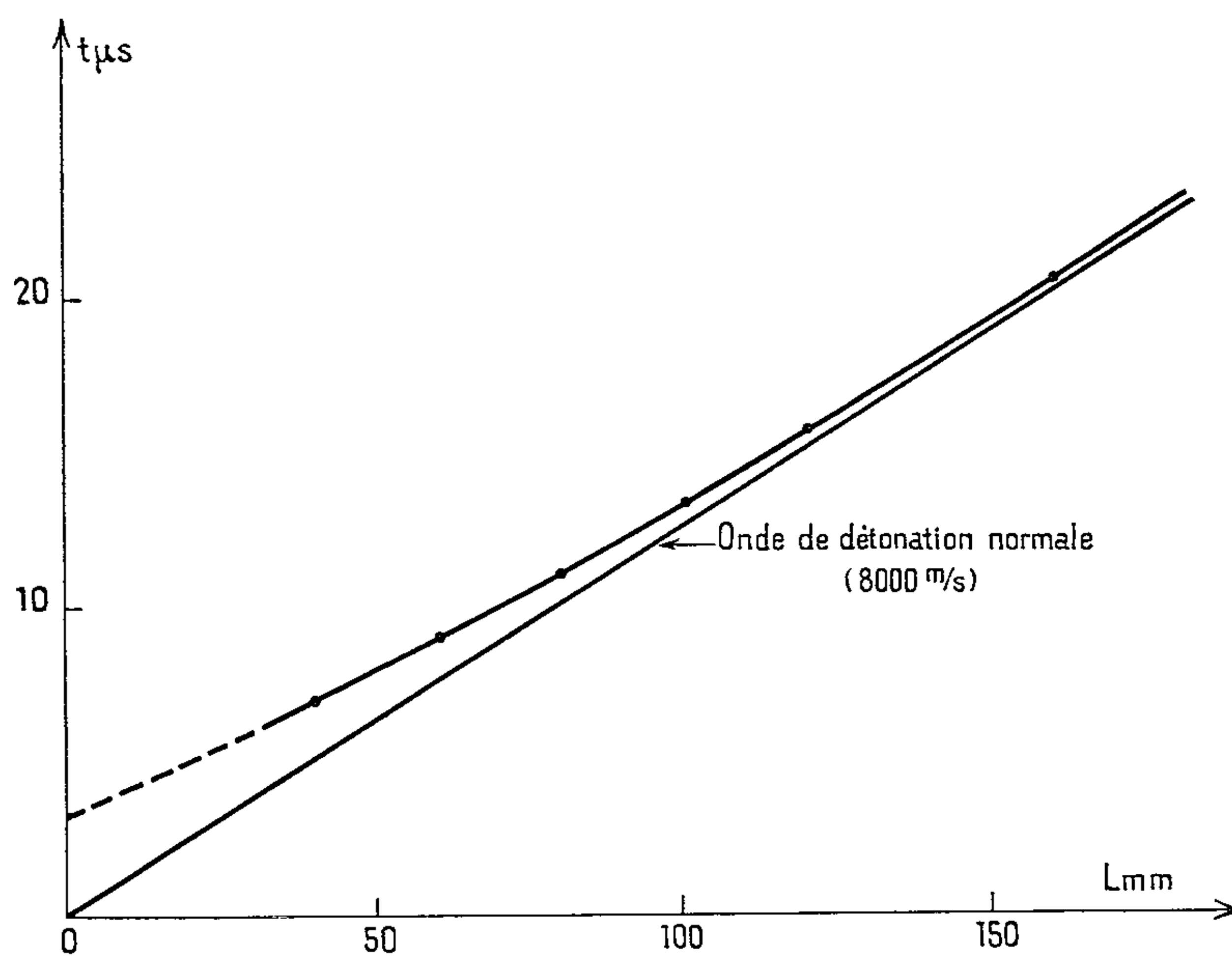


Fig. 3.

On remarque que l'élément de la plaque de cuivre soumis à l'action de la partie plane de l'onde de détonation arrive avant les éléments adjacents. Il y a une discontinuité de vitesse très nette entre les deux régions : 3 700 m/s dans la partie centrale, 2 000 m/s au-delà, correspondant respectivement à des pressions de choc de 1100 et 450 kbars. Cette dernière valeur est celle obtenue dans le cuivre par action de l'onde de détonation standard de l'explosif considéré. Par contre, la pression de 1100 kbars ne peut être expliquée que par des conditions de détonation anormales de l'explosif, qui jouirait, dans sa partie centrale, d'un point C-J particulièrement élevé.

3. L'aspect du phénomène et ses propriétés suggère la formation d'une onde de Mach dans l'axe de la cartouche. La compression de l'explosif solide exercée par cette onde aurait pour effet d'augmenter sensiblement les vitesses des réactions chimiques dans la zone de détonation, d'où une pression beaucoup plus grande des gaz en fin de réaction.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(*Commissariat à l'Energie Atomique,*
12, *rue du Capitaine Scott, Paris* 15e.)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'effet du courant de déplacement de Maxwell dans la propagation des ondes magnétohydrodynamiques.* Note (*) de M. **John Carstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

1. Nous avons donné précédemment [1] quelques efforts à la question de propagation des ondes magnétohydrodynamiques où, comme dans tout problème sur les conducteurs (excepté ceux à oscillations rapides), nous avons négligé, avec les autres auteurs, le courant de déplacement de Maxwell. Nous allons présenter ici, brièvement, l'influence de ce courant (non étudié encore pour le cas d'un conducteur) en considérant, pour simplicité, le cas d'un fluide non visqueux et parfaitement conducteur ($\sigma = \infty$). La dernière hypothèse implique

$$\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} = 0 \tag{1}$$

avec des notations connues.

2. Supposons que le fluide, pénétré d'un champ magnétique uniforme $\mathbf{H}_0$, est perturbé de l'état de repos initial et que la vitesse $\mathbf{v}$ produite induit un champ magnétique $\mathbf{h}$. Nous admettrons que ce fluide est isotrope et possède une constante diélectrique ε et une perméabilité magnétique μ dont les valeurs diffèrent de celles dans le vide ε_0, μ_0, de sorte qu'on peut définir une constante λ reliée à l'indice réfractif du milieu n et à la vitesse de la lumière dans le vide $c^2 = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1}$:

$$\lambda = \varepsilon\mu - \varepsilon_0\mu_0 = \frac{n^2 - 1}{c^2}. \tag{2}$$

Voyons d'abord ce que deviennent dans ce cas (*mouvements lents*) les relations constitutives données par M. Goldstein [2], à savoir

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E} + \lambda(\mathbf{v} \times \mathbf{H}), \qquad \mathbf{B} = \mu\mathrm{H} - \lambda(\mathbf{v} \times \mathbf{E}). \tag{3}$$

En négligeant les petits termes tels que $v\mathrm{E}$, vh, etc., la seconde relation (3) donne immédiatement

$$\mathbf{B} = \mu(\mathbf{H}_0 + \mathbf{h}). \tag{4}$$

La relation (1) devient donc

$$\mathbf{E} + \mu\mathbf{v} \times \mathbf{H}_0 = 0, \tag{5}$$

et par conséquence la première relation (3) se réduit à

$$\mathbf{D} = -\frac{1}{c^2}\mathbf{v} \times \mathbf{H}_0. \tag{6}$$

Les mouvements lents ignorent donc le coefficient λ et tout se passe comme si $n = 1$.

3. Écrivons maintenant les équations de Maxwell, dont nous ferons un usage constant; en unités M.K.S.Q; on a

$$\text{(7)}\qquad \operatorname{rot}\mathbf{E} = -\mu\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial t},\qquad \operatorname{rot}\mathbf{h} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j},\qquad \operatorname{div}\mathbf{D} = \rho_e,\qquad \operatorname{div}\mathbf{h} = 0,$$

ρ_e étant la densité d'électricité. En prenant l'axe Oz dans la direction du champ magnétique $\mathbf{H}_0$, les perturbations $\mathbf{v}$, $\mathbf{h}$ et ρ (fluctuations dans la densité du fluide ρ_0) vérifient les équations (linéarisées) suivantes

$$\text{(8)}\qquad \rho_0\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\operatorname{grad} p + \mathbf{j}\times\mu\mathbf{H}_0$$

$$= -\operatorname{grad}(p + \mu H_0 h_z) + \mu H_0\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial z} + \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}\times H_0\right)\times\mu\mathbf{H}_0,$$

$$\text{(9)}\qquad \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial t} = H_0\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} - \mathbf{H}_0\operatorname{div}\mathbf{v},$$

$$\text{(10)}\qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0\operatorname{div}\mathbf{v} = 0.$$

Le rot des équations (8) et (9) donne

$$\text{(11)}\qquad 2\rho_0\left(\frac{\partial \boldsymbol{\omega}}{\partial t} + \frac{\mu H_0}{\rho_0 c^2}\frac{\partial \omega_z}{\partial t}\mathbf{H}_0\right) = \mu H_0\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial z},$$

$$\text{(12)}\qquad \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = 2H_0\frac{\partial \boldsymbol{\omega}}{\partial z} + \mathbf{H}_0\times\left(\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathbf{v} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial t^2}\right).$$

Les équations (11) et (12) ont des conséquences considérables. D'abord, elles entraînent

$$\text{(13)}\qquad \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial t^2} = \frac{A_0^2}{1 + \dfrac{A_0^2}{c^2}}\frac{\partial^2 \omega_z}{\partial z^2},\qquad \frac{\partial^2 j_z}{\partial t^2} = \frac{A_0^2}{1 + \dfrac{A_0^2}{c^2}}\frac{\partial^2 j_z}{\partial z^2},$$

où $A_0 = H_0\sqrt{\mu/\rho_0}$ désigne la vitesse d'Alfvén.

Ainsi, *les composantes longitudinales* ω_z *et* j_z *se propagent sans atténuation le long du champ magnétique* $\mathbf{H}_0$, *dans les deux sens, avec les vitesses* $\pm A_0[1 - (1/2)(A_0^2/c^2) - \ldots]$.

Pour $A_0 \ll c$, on retrouve des résultats connus [Carstoiu ([1d]), Grad ([3]), Lighthill ([4])]. D'autre part, dans le cas d'un gaz de très faible densité (ρ_0 très petite) et avec H_0 très grand, on aura sensiblement

$$\text{(14)}\qquad \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial t^2} = c^2\frac{\partial^2 \omega_z}{\partial z^2},\qquad \frac{\partial^2 j_z}{\partial t^2} = c^2\frac{\partial^2 j_z}{\partial z^2},$$

formules qui sont à comparer avec celles données par M. Poeverlein ([5]), dans le cas d'un *plasma* avec un champ magnétique fort.

Remarquons aussi que la divergence de l'équation (6) donne

$$\text{(15)}\qquad \rho_e = -\frac{2}{c^2}H_0\omega_z.$$

Par suite, *la densité d'électricité est propagée suivant les lignes magnétiques de force, sans atténuation, comme* ω_z.

Quant aux composantes transversales, elles vérifient des équations plus compliquées. Nous donnons ici celles seulement concernant la densité de courant et que nous allons utiliser; on a

$$(16)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial^2 j_x}{\partial t^2} - A_0^2 \frac{\partial^2 j_x}{\partial z^2} &= \frac{H_0}{\rho_0}\frac{\partial^3 \rho}{\partial t^2 \partial y} + \frac{H_0}{c^2}\frac{\partial^3 v_y}{\partial t^3},\\ \frac{\partial^2 j_y}{\partial t^2} - A_0^2 \frac{\partial^2 j_y}{\partial z^2} &= -\frac{H_0}{\rho_0}\frac{\partial^3 \rho}{\partial t^2 \partial x} - \frac{H_0}{c^2}\frac{\partial^3 v_x}{\partial t^3}.\end{aligned}\right.$$

Ces équations montrent, à la fois, propagation le long de lignes de force et diffusion autour de ces lignes.

4. En supposant $p = a_0^2 \rho$ (a_0, la célébrité du son), il est possible de donner une équation pour ρ. En effet, la divergence de l'équation (8) donne, après quelques manipulations de calcul vectoriel,

$$(17)\qquad \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - a_0^2 \nabla^2 \rho = \mu H_0\left(\frac{\partial j_x}{\partial y} - \frac{\partial j_y}{\partial x}\right),$$

et où l'effet du courant de déplacement ne se ressent point [l'équation (17) a la même expression que dans le cas où ce courant aurait été négligé ([1 e])].

Éliminons les quantités j_x, j_y entre les équations (16) et (17). Il vient d'abord

$$(18)\qquad \begin{aligned} &\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2 \rho}{dt^2} - a_0^2 \nabla^2 \rho\right) - A_0^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - a_0^2 \Delta^2 \rho\right)\\ &\quad = A_0^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2}\right) + \frac{\mu H_0^2}{c^2}\frac{\partial^3}{\partial t^3}\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y}\right).\end{aligned}$$

En faisant usage de l'équation de continuité (10) et de l'équation suivante [obtenue de (8)]

$$(19)\qquad \rho_0 \frac{\partial v_z}{\partial t} = -a_0^2 \frac{\partial \rho}{\partial z},$$

on obtient finalement

$$(20)\qquad \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left[\left(1 + \frac{A_0^2}{c^2}\right)\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - (a_0^2 + A_0^2)\nabla^2 \rho\right] + a_0^2 A_0^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\nabla^2 \rho - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2}\right) = 0.$$

Il y a lieu à remarquer que les quantités div **v**, $\partial v_z/\partial z$ et $\partial h_z/\partial z$ vérifient la même équation (20); ce qui généralise nos résultats antérieurs ([1 e]) et ceux de M. Lighthill ([4]).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) J. Carstoiu : *a. Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2070; *b. Ibid.*, 253, 1961, p. 1397; *c. Ibid.*, 253, 1961, p. 1653; *d. Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 46, 1960, p. 131-136; *e. Ibid.*, 47, 1961, p. 891-898; *f. N. A. S. A. Technical* Note D-1682, 1962; *g.* Mémoire dans le

Symposium *Fundamental Topics in Relativistic Fluid Mechanics and Magnetohydrodynamics*, éd. R. Wasserman et C. P. Wells (New York Academic Press, 1963), p. 125-177.

(2) S. Goldstein, *Lectures on Fluid Mechanics* (New York : Interscience Publishers, 1960); *voir* p. 51-54.

(3) H. Grad, Mémoire dans le Symposium *The Magnetodynamics of Conducting Fluids*, éd. D. Bershader (Standford, California : Standford University Press, 1959), p. 37-60; *voir* p. 49.

(4) M. J. Lighthill, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, A 252, 1960, p. 397-430; *voir* p. 400-401.

(5) H. Poeverlein, *The Physics of Fluids*, 4, 1961, p. 397-405; *voir* p. 403.

(*Science for Industry, Inc., Brookline, Mass.-U. S. A.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *L'effet d'un champ magnétique transversal sur le décollement.* Note (*) de M. **René Moreau**, transmise par M. Henri Villat.

Un critère général approché du décollement est obtenu, et l'on en déduit, sur trois exemples, dans quelles conditions le point de décollement est supprimé, et comment il se déplace sous l'influence du champ magnétique transversal.

L'équation générale des couches limites laminaires d'un fluide de forte diffusivité magnétique en présence d'un champ magnétique transversal, s'écrit, avec les notations de Meksyn [1]

$$(1)\qquad f''' + ff'' = \lambda(1 - f'^2) + \gamma(1 - f') - 2\xi\left(f''\frac{\partial f}{\partial \xi} - f'\frac{\partial f'}{\partial \xi}\right),$$

où

$$(2)\qquad \lambda(\xi) = -\frac{d(\operatorname{Log} u_0^2)}{d\xi}, \qquad \gamma(\xi) = -\frac{2\sigma B^2 U \xi}{f u_0^2}$$

et avec les conditions aux limites

$$(3)\qquad f(\xi, 0) = 0, \qquad f'(\xi, 0) = 0, \qquad f'(\xi, \infty) = 1.$$

Nous nous proposons d'étudier cette équation au point de décollement caractérisé par la condition supplémentaire

$$(4)\qquad f''(\xi_d, 0) = 0.$$

Dans le cas des couches limites affines, on peut dire, *a priori*, que le critère de décollement est une relation entre les constantes λ et γ. Mais, dans le cas général, il n'y a aucune raison, en toute rigueur, pour qu'existe un critère général. D'autre part, l'épaississement de la couche limite dans la région du décollement rend les lois réelles $u_0(x)$, $\lambda(\xi)$ et $\gamma(\xi)$ assez différentes des lois théoriques en l'absence de décollement. Cependant le champ magnétique diminue l'épaisseur des couches limites et cet effet sera moins important en magnétohydrodynamique.

Notre but n'étant pas de déterminer avec précision la position du point de décollement, nous avons tourné ces difficultés par des approximations en prenant pour loi de vitesse $u_0(x)$ la loi théorique, et en cherchant à établir un critère général approché.

La méthode de col, appliquée par Meksyn à l'intégration des équations de la couche limite permet d'écrire la condition à l'infini en fonction de λ, γ, $a = f''(\xi, 0)$, et de leurs dérivées.

$$(5)\qquad f'(\xi, \infty) = \sum_{n=0}^{\infty} d_n \Gamma\left(\frac{n+1}{4}\right) = 1.$$

En annulant a, les coefficients d_n d'indice pair s'annulent tous, et il vient

$$(6)\quad \begin{cases} d_1 = \frac{1}{4}[24(\lambda+\gamma)]^{\frac{1}{2}}, \\ d_3 = -\frac{4}{5}\gamma, \\ d_5 = \left(\frac{24}{\lambda+\gamma}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\frac{4-15\lambda}{56}(\lambda+\gamma)+\frac{1}{140}\gamma^2+\frac{10}{56}(\lambda'+\gamma')\xi\right], \\ d_7 = \frac{24}{175}(3\lambda-1)\gamma+\frac{16}{2625}\frac{\gamma^3}{\lambda+\gamma}+\frac{8}{175}\frac{\gamma(\lambda'+\gamma')\xi}{\lambda+\gamma}-\frac{12}{25}\gamma'\xi+\frac{24}{25}\frac{a'^2\xi^2}{\lambda+\gamma}. \end{cases}$$

Puisque a' intervient à partir de d_7, c'est dans la mesure où ce développement limité à d_5 est assez complet qu'on peut obtenir un critère

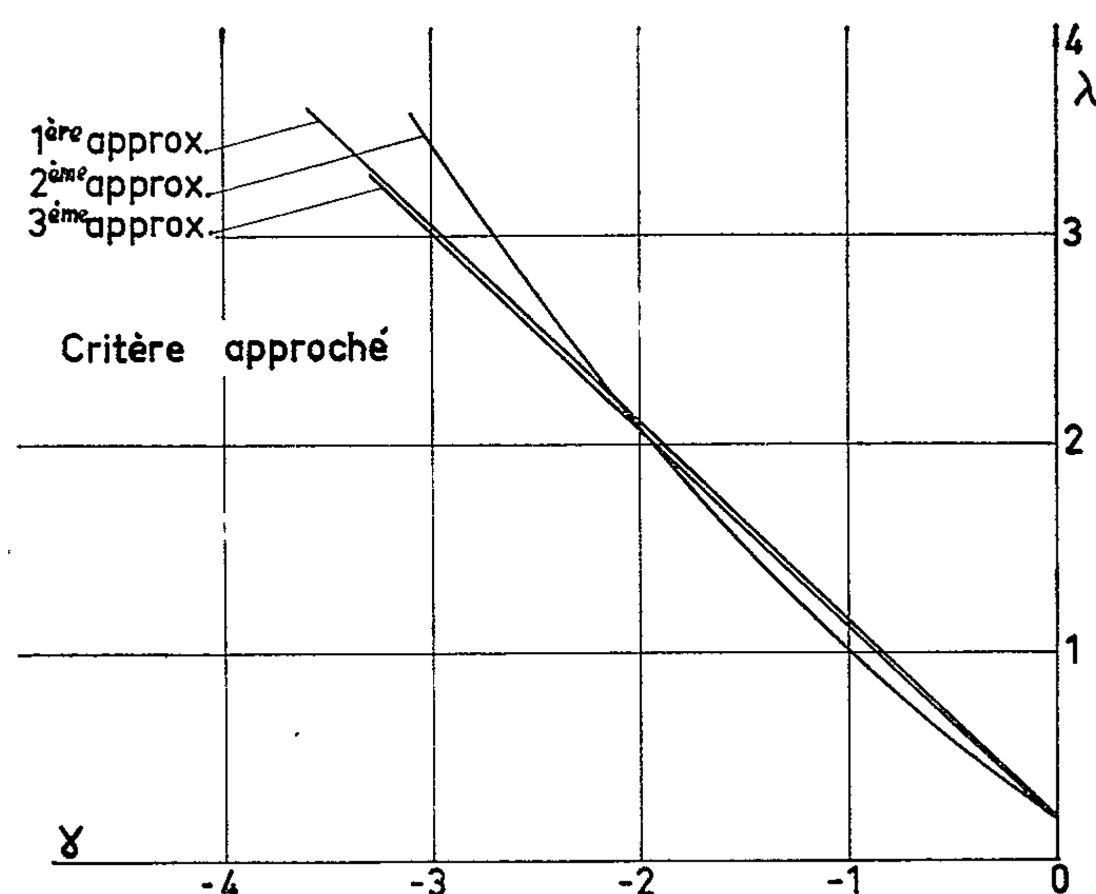


Fig. 1.

général approché. En le limitant à d_1, puis à d_3, on obtient les approximations successives absolument générales :

Première approximation :

$$(7)\qquad \lambda+\gamma = 0,212;$$

Deuxième approximation :

$$(8)\qquad \lambda+\gamma = 0,212\left(1+\frac{4}{5}\gamma\right)^2.$$

Pour tenir compte de d_5, où interviennent les dérivées λ' et γ' et la variable ξ, il faut que λ et γ ne soient pas des fonctions indépendantes. Nous supposons alors que le champ magnétique est constant, et, en prenant γ comme nouvelle variable et $u = [24(\lambda+\gamma)]^{1/2}$ comme nouvelle fonction inconnue, nous obtenons

$$(9)\quad \frac{1}{\Gamma\left(\frac{4}{5}\right)}\left(1+\frac{4}{5}\gamma\right) = \left(\frac{2}{7}+\frac{15}{112}\gamma\right)u-\frac{5}{896}u^3+\frac{3}{35}\frac{\gamma^2}{u}+\gamma\frac{du}{d\gamma}\left[\frac{5}{672}u^2+\frac{5}{28}(1-\gamma)\right].$$

La solution numérique de cette équation est comparée aux approximations (7) et (8) sur la figure 1. Pour $-2 < \gamma < 0$ on constate un très bon accord. Dans cette zone, on pourra donc prendre comme critère approché du décollement des couches limites en présence d'un champ transversal uniforme :

(10) $$\lambda + \gamma = 0,2.$$

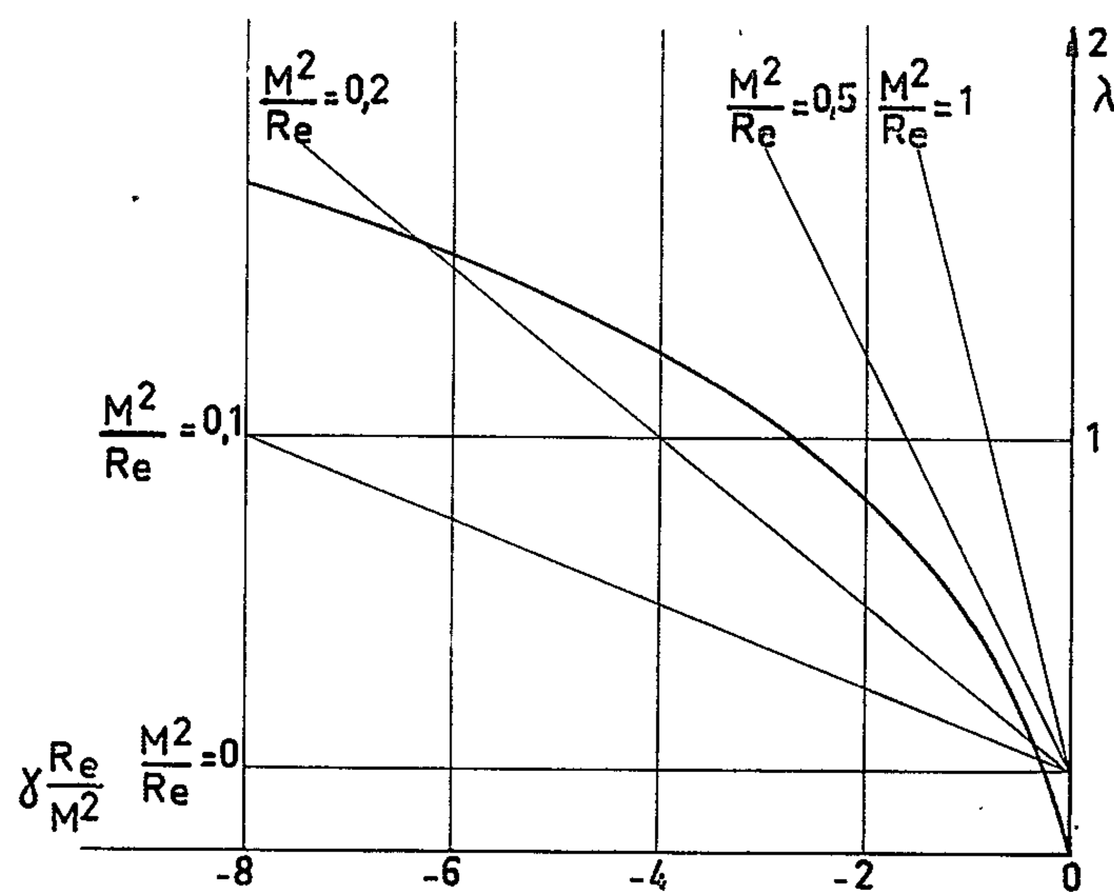


Fig. 2.

Le tableau suivant et les figures 2 et 3 montrent les conclusions qu'on peut en tirer pour les trois exemples classiques, avec champ magnétique transversal constant :

1° Plaque plane dans un écoulement retardé linéairement;
2° Cylindre circulaire (champ radial);
3° Plaque plane dans un écoulement divergent.

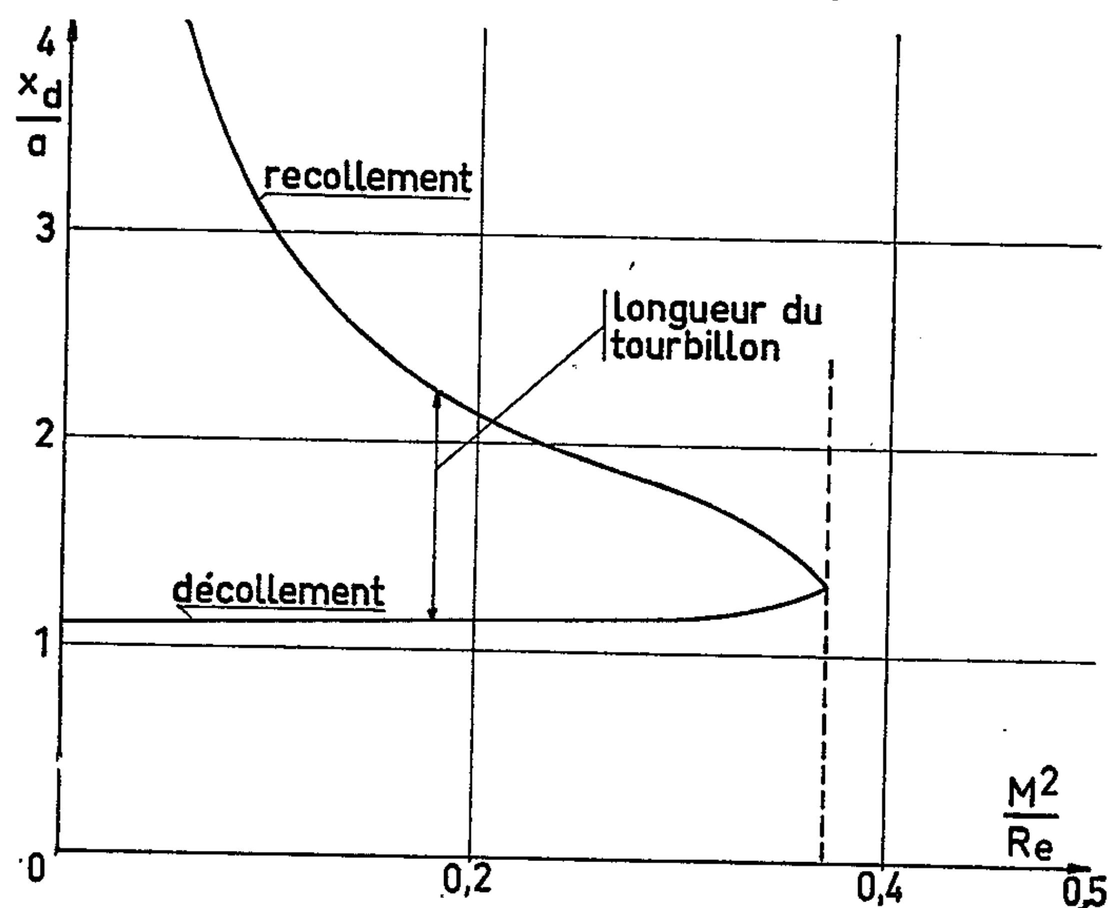


Fig. 3.

Dans les trois cas un champ magnétique assez intense peut supprimer le décollement. Pour l'exemple 3 notre calcul prévoit l'existence d'un point de recollement, à l'aval du décollement, c'est-à-dire d'un tourbillon fixe, lié à la plaque, dont on peut évaluer la longueur et la position d'après la figure 3.

	Vitesse extérieure.	Courbes représentatives sur le plan.	Conditions d'existence du décollement.	Position approximative.
1........	$\frac{u_0}{U} = 1 - \frac{x}{a}$	$\lambda = -\frac{M^2}{Re}\gamma$	$\frac{M^2}{Re} < 1$	$\lambda_d = \frac{0{,}2}{1 - \frac{M^2}{Re}}$
2........	$\frac{u_0}{U} = 2\sin\theta$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = -\frac{2\cos\theta}{1+\cos\theta} \\ \gamma = -\frac{M^2}{Re}\frac{1}{1+\cos\theta} \end{array} \right\}$	$\frac{M^2}{Re} < 2$	$\cos\theta_d = -\frac{\frac{M^2}{Re} + 0{,}2}{2{,}2}$
3........	$\frac{u_0}{U} = \frac{a}{x}$	$\gamma = -\frac{M^2}{Re}\lambda e^{\lambda}$	$\frac{M^2}{Re} < 0{,}37$	*Fig.* 3

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) MEKSYN, *New Methods in Laminar Boundary Layers Theory*, Pergamon Press, 1961.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Sur les chocs stationnaires au voisinage de la vitesse de Alfven.* Note (*) de M. **Roger Thibault**, présentée par M. Henri Villat.

Lorsque la vitesse normale du fluide par rapport à la surface d'un choc est voisine de la vitesse de Alfven, à des variations infiniment petites de densité peuvent correspondre des variations finies de la pression et des composantes tangentielles de la vitesse et du champ magnétique. Si toutes ces variations sont infiniment petites, elles ne sont pas de même ordre; la structure de la couche de choc est étudiée dans ce cas.

1. On part des équations gouvernant les chocs stationnaires en magnétodynamique, en supposant le gaz polytropique, avec les notations habituelles :

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = j,$$
$$u_1 H_1 - H_n v_1 = u_2 H_2 - H_n v_2,$$
$$j v_1 - \frac{\mu}{4\pi} H_n H_1 = j v_2 - \frac{\mu}{4\pi} H_n H_2,$$
$$p_1 + j u_1 + \frac{\mu}{8\pi} H_1^2 = p_2 + j u_2 + \frac{\mu}{8\pi} H_2^2,$$
$$\frac{1}{2}(u_1^2 + v_1^2) + \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{p_1}{\rho_1} = (u_2^2 + v_2^2) + \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{p_2}{\rho_2}.$$

On considère comme données les quantités ρ_1, u_1, v_1, H_n, H_1 ainsi que la variation $\delta\rho = \rho_2 - \rho_1 = \varepsilon\rho_1$ infiniment petite, et l'on suppose de plus qu'elles vérifient les relations

$$\frac{v_1}{u_1} = \frac{H_1}{H_n}, \qquad \text{donc} \qquad \frac{v_2}{u_2} = \frac{H_2}{H_n}.$$

On pose $4\pi j^2/\mu H_n^2 = \rho_1 (1 + \theta)$ et l'on considère θ (sans dimension) comme infiniment petit. θ est > 0 pour un choc rapide et < 0 pour un choc lent; ces deux cas seront seuls envisagés. à l'exclusion des chocs intermédiaires et des chocs rotationnels. En fonction de ces données, on calcule successivement les quantités

$$u_2 = \frac{u_1}{1 + \varepsilon}, \qquad H_2 = \frac{\theta H_1 (1 + \varepsilon)}{\theta - \varepsilon}, \qquad v_2 = \frac{\theta v_1}{\theta - \varepsilon},$$
$$p_2 - p_1 = A, \qquad p_2 - (1 + \varepsilon) p_1 = B,$$

avec

$$A = \frac{j u_1 \varepsilon}{1 + \varepsilon} + \frac{\mu}{8\pi} H_1^2 \frac{\varepsilon(1 + \theta)}{(\theta - \varepsilon)^2}(\varepsilon - 2\theta - \varepsilon\theta),$$
$$B = \frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{\rho_1(1 + \varepsilon)}{2}\left[u_1^2 \frac{2\varepsilon + \varepsilon^2}{(1 + \varepsilon)^2} + v_1^2 \frac{\varepsilon^2 - 2\varepsilon\theta}{(\theta - \varepsilon)^2}\right].$$

La condition nécessaire et suffisante pour que ce système définisse des pressions positives est que les inégalités $A > 0$ et $A - B > 0$ soient satisfaites.

2. Dans le cas d'un choc lent, deux circonstances peuvent être envisagées successivement :

a. On suppose ε et θ infiniment petits de même ordre, et l'on pose $\varepsilon/\theta = \lambda < 0$. On obtient comme parties principales des différents termes

$$\delta u = -\varepsilon u_1 + \ldots, \qquad \delta H_1 = \frac{\lambda}{1-\lambda} H_1 + \ldots, \qquad \delta v = \frac{\lambda}{1-\lambda} v_1 + \ldots, \qquad \delta p = \frac{\mu H_1^2}{8\pi} \frac{\lambda(\lambda-2)}{(1-\lambda)^2}$$

et

$$\varepsilon p_1 = \frac{1}{\gamma} \frac{\mu H_1^2}{8\pi} \frac{\lambda(\lambda-2)}{(1-\lambda)^2}.$$

Ainsi les variations de la pression et des composantes tangentielles de la vitesse et du champ magnétique sont finies.

Remarque. — Les pressions p_1 et p_2 sont des infiniment grands de l'ordre de $1/\varepsilon$. Dans l'étude des écoulements continus, un phénomène analogue apparaît ([1]) si l'on note que dans l'équation de Bernouilli, le terme $q^{*2}/(1-A^{-2})^2$ ne peut devenir très grand que si la valeur initiale de p est elle-même très grande.

b. On ne suppose rien sur l'ordre de grandeur relatif de ε et de θ, mais on impose à la variation de pression de rester infiniment petite. On voit que ε doit alors être d'ordre supérieur à θ. On a, dans ce cas, un choc faible au sens strict, mais dans lequel les différentes discontinuités ne sont pas de même ordre :

$$\delta\rho = \varepsilon\rho_1, \qquad \delta u = -\varepsilon u_1 \quad \text{de l'ordre de } \varepsilon;$$

$$\delta H_1 = \frac{\varepsilon}{\theta} H_1, \qquad \delta v = \frac{\varepsilon}{\theta} v_1, \qquad \delta p = \frac{\varepsilon}{\theta} \frac{\mu H_1^2}{8\pi} \quad \text{de l'ordre de } \frac{\varepsilon}{\theta}.$$

3. Dans le cas d'un choc rapide, la condition pour que les pressions soient positives ne peut être satisfaite que si ε est d'ordre supérieur à θ. De plus, en prenant dans cette hypothèse les parties principales des deux termes de A, on a

$$A = j u_1 \varepsilon \left[1 - \frac{1}{\theta} \frac{H_1^2}{H_n^2} + \ldots \right]$$

et A ne peut être positif que si $H_1^2/H_n^2 < \theta$. L'angle du champ magnétique (et, par conséquent, de la vitesse) avec la surface de choc est donc très voisin de $\pi/2$. La condition $A - B > 0$ conduit à la même conclusion. Ceci amène à introduire une troisième quantité infiniment petite en posant $H_1^2/H_n^2 = \alpha$. On supposera dans la suite que α et θ sont de même ordre. On constate encore que les variations des différentes grandeurs ne sont pas de même ordre

$$\delta\rho = \varepsilon\rho_1, \qquad \delta u = -\varepsilon u_1, \qquad \delta p = \varepsilon\gamma p_1 \quad \text{de l'ordre de } \varepsilon;$$

$$\delta H_1 = \frac{\varepsilon}{\theta} H_1, \qquad \delta v = \frac{\varepsilon}{\theta} v_1 \quad \text{de l'ordre de } \varepsilon\theta^{-\frac{1}{2}}.$$

4. Étude de la couche de choc. — On étend la méthode de la référence ([2]) qui ne traitait pas le cas où θ est infiniment petit. On désigne

par η et ζ les coefficients de viscosité, par $\varkappa$ le coefficient de conductivité thermique et par $\beta = c^2/4\pi\sigma$ le coefficient de viscosité magnétique. L'élimination des composantes tangentielles de la vitesse et du champ magnétique conduit à des développements de la forme

$$\delta H^2 = a_1\,\delta\tau + b_1(\delta\tau)^2 + c_1\frac{d\tau}{dx},$$
$$\delta v^2 = a\,\delta\tau + b\,(\delta\tau)^2 + c\,\frac{d\tau}{dx},$$

avec

$$\tau = \frac{1}{\rho},\qquad a_1 = -\frac{2}{\theta}\frac{v_1^2}{\tau_1^2},\qquad b_1 = \frac{3}{\theta^2}\frac{v_1^2}{\tau_1^3},\qquad c_1 = -\frac{2}{\theta^2}\frac{v_1^2}{\tau_1^2 u_1}(\beta+\eta\tau_1),$$
$$a = \tau_1 a_1,\qquad b = \tau_1 b_1 + \frac{a_1}{2}\qquad c = \tau_1 c_1 + \left(\frac{\eta}{j}\right)\tau_1 a_1.$$

a. Cas d'un choc lent. — Les coefficients a, a_1 (resp. b, c, b_1, c_1) sont maintenant infiniment grands de l'ordre de $1/\theta$ (resp. $1/\theta^2$) et il en résulte des développements de $\delta\,(H^2)$ et $\delta\,(v^2)$ suivant les puissances de ε/θ conformément aux résultats du paragraphe 2.

En tenant compte des expressions de h (enthalpie spécifique) et T pour un gaz polytropique, on obtient

$$\delta h = \frac{\gamma}{\gamma-1}(p_1\,\delta\tau + \tau_1\,\delta p + \delta\tau\,\delta p),$$
$$\frac{dT}{dx} = \frac{1}{R}\left(p_1\frac{d\tau}{dx} + \tau_1\frac{dp}{dx}\right)$$

et les équations de la quantité de mouvement et de l'énergie ne font plus intervenir que les variables p et τ

$$\delta p + \left(j^2 + \frac{1}{2}a_1\right)\delta\tau + \frac{1}{2}b_1(\delta\tau)^2 + \left[\frac{1}{2}c_1 - j\left(\frac{4}{3}\eta + \zeta\right)\right]\frac{d\tau}{dx} = 0,$$
$$\frac{\gamma}{\gamma-1}(p_1\,\delta\tau + \tau_1\,\delta p + \delta p\,\delta\tau) + \left(j^2\tau_1 + \frac{1}{2}a\right)\delta\tau + \frac{1}{2}(j^2 + b)\,(\delta\tau)^2$$
$$+\left[\frac{1}{2}c - j\tau\left(\frac{4}{3}\eta + \zeta\right) - \frac{\eta a}{2j}\right]\frac{d\tau}{dx} = \frac{\varkappa}{jR}\left(p_1\frac{d\tau}{dx} + \tau_1\frac{dp}{dx}\right).$$

Par élimination de p entre ces équations, on aboutit à la relation qui définit les variations de τ à l'intérieur de la couche de choc (on a conservé uniquement la partie principale de chacun des coefficients, et l'on a supposé c d'ordre inférieur à θ^2) :

$$\varepsilon\tau_1\,\delta\tau + (\delta\tau)^2 = -\frac{2}{3j}(\beta + \eta\tau_1)\frac{d\tau}{dx}.$$

Le coefficient d'amortissement est $a = [2/(3j\varepsilon\tau_1)]\,[\beta + \eta\tau_1]$: il dépend donc de l'intensité du choc et lui est inversement proportionnel, contrairement au cas général.

L'épaisseur de la couche de choc est définie par

$$\delta l = \frac{4}{3j\,\delta\tau}(\beta + \eta\tau_1).$$

On constate, comme dans le cas d'un fluide incompressible, que les phénomènes dissipatifs prépondérants sont dus aux viscosités mécanique et magnétique.

b. Cas d'un choc rapide. — En reprenant les hypothèses du paragraphe 3, les coefficients a et a_1 sont maintenant finis, tandis que b, c, b_1 et c_1 sont d'ordre $1/\theta$. Un calcul analogue au précédent conduit aux mêmes résultats.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) R. THIBAULT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2528.

(2) E. P. SIROTINA et S. I. SYROVATSKII, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 12, n° 3, 1961, p. 512.

(42 *bis, rue de Madrillet, Sotteville-les-Rouen, Seine-Maritime.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur un facteur supplémentaire d'élargissement des raies spectrales.* Note (*) de M. **Henri van Regemorter**, présentée par M. André Lallemand.

Un facteur d'élargissement dû à un potentiel en r^{-3} s'ajoute au facteur de Lindholm et à la contribution des chocs inélastiques. Le phénomène affecte les déterminations de densités électroniques des plasmas.

Les densités électroniques dans les plasmas sont de plus en plus fréquemment déterminées d'après les largeurs de raies spectrales. Il est donc nécessaire de s'assurer si la théorie de l'élargissement des raies est satisfaisante. Or, si les travaux de Baranger (1) ont souligné l'importance des collisions inélastiques entre atomes rayonnants et électrons aux fortes températures, on a parfois été jusqu'à négliger complètement la contribution adiabatique. Cette dernière comporte un terme généralement estimé d'après la théorie de Lindholm, terme qui est important dans un vaste domaine de température, mais d'autre part, comme nous allons le montrer, la contribution adiabatique comporte un autre terme, ignoré jusqu'ici, du même ordre de grandeur que les termes inélastiques, et indépendant de la température en première approximation.

De l'expression générale de Baranger (1) :

$$\gamma = N_e \int f(v)\, v\, dv \left[\sum_{f\neq i} Q_{i\to f} + \sum_{f\neq j} Q_{j\to f} + \int \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \,|f_i(\theta\varphi) - f_j(\theta\varphi)|^2 \right],$$

on tire immédiatement la contribution adiabatique

$$\gamma_a = \bar{v}\, N_e \frac{4\pi a_0^2}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2[\eta_l^i - \eta_l^j],$$

où k^2 est l'énergie cinétique en rydbergs.

Si l'état j est un état S (L = 0) à symétrie sphérique, cela ne peut être le cas pour i pour lequel L doit être égal à 1. Dans le cas général, i et j peuvent être des états quelconques. Nous traiterons ici le cas des raies de résonance des alcalins, pour plus de simplicité. Si L = 1, l'état supérieur est, lui, 2L + 1 fois dégénéré, et il faudra faire la moyenne sur ces trois états dégénérés. On peut montrer que ceci peut se faire en remplaçant η_l^i dans la formule précédente par $\bar{\eta}_l^i$ dont nous donnerons l'expression plus loin (4).

Mais si L = 1, il est bien connu en théorie des collisions, que les dipôles ne sont pas seuls à intervenir comme pour un état S, mais qu'interviennent aussi les quadripôles. On a, en effet, la condition

$$0 \leqq \lambda \leqq 2L = 2.$$

Dans une publication récente (3), nous montrons comment les résultats de Lindholm peuvent être retrouvés quand les déphasages sont calculés

dans le cas de la diffusion par un potentiel de polarisation en αr^{-4}. En théorie des collisions, on peut montrer, à partir des expressions asymptotiques des potentiels électrostatiques réels, comment s'introduisent ces potentiels de polarisation. Ceci a été fait pour un niveau S ([2]) et peut être généralisé à un niveau dégénéré pour lequel interviennent des polarisabilités partielles α_1, α_2, α_3 dont la moyenne est la polarisabilité usuellement définie, soit α_p pour un niveau P.

Les déphasages correspondant aux niveaux S et P seront, pour un atome neutre,

$$\operatorname{tg} \eta_l^{\mathrm{S}} = \frac{\pi \alpha_s}{8} \frac{k^2}{l^3}, \qquad \operatorname{tg} \bar{\eta}_l^{\mathrm{P}} = \frac{\pi \alpha_p}{8} \frac{k^2}{l^3}$$

qui permettent de retrouver les formules de γ de Lindholm ([3]).

Le cas des ions positifs est traité dans une autre publication ([4]).

Mais tous ceux qui ont essayé de faire des calculs de section de diffusion d'électrons par des atomes dans un état excité, savent que la contribution essentielle à cette section n'est pas celle due au potentiel α_p/r^4, qu'ils négligent à tort d'ailleurs quand ils réduisent l'atome à deux niveaux S et P, mais un potentiel quadrupolaire ($\lambda = 2$) en $\beta/r^{-\lambda-1} = \beta/r^{-3}$.

Pour un niveau P, on trouve $\beta = (2/5)\, \bar{r}^2$, où $\bar{r}^2$ est la moyenne du carré du rayon de l'atome dans l'état P

$$\bar{r}^2 = \int_0^\infty \mathrm{P}_{n\mathrm{L}}^2 r^2\, dr \approx \frac{n^{+2}}{2\mathrm{Z}^2}[5n^{+2} + 1 - 3\mathrm{L}(\mathrm{L}+1)],$$

où n^+ est le nombre quantique effectif, $\mathrm{L} = 1$, et $\mathrm{Z} = 1$ pour un neutre.

Avec un tel potentiel, pour les atomes neutres comme pour les ions positifs, on peut aisément calculer les déphasages. On trouve pour les atomes neutres :

$$\operatorname{tg} \bar{\eta}_l^{\mathrm{P}} = \frac{\beta}{2} \frac{k}{l^2}.$$

qui s'ajoute au déphasage dû au potentiel de polarisation. On remarquera que ce dernier varie comme k^2 alors que l'autre varie comme k.

L'énergie cinétique moyenne k^2 est toujours inférieure à l'unité jusqu'à des températures de l'ordre de 100 000°. Le potentiel quadrupolaire sera le plus efficace dans l'expression :

$$\operatorname{tg} \eta_l^{\mathrm{P}} = \frac{\pi \alpha_p}{8} \frac{k^2}{l^3} + \frac{\beta}{2} \frac{k}{l^2}.$$

La contribution adiabatique de la largeur pourra s'écrire

$$\gamma_a = \bar{v}\, \mathrm{N}_e \frac{4\pi a_0^2}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \left\{ \operatorname{arc\,tg} \left[\frac{\pi(\alpha_p - \alpha_s)}{8} \frac{k^2}{l^3} + \frac{\beta}{2} \frac{k}{l^2} \right] \right\}.$$

Si, comme Lindholm, on fait de plus l'approximation semi-classique, avec $l = \rho k$, où ρ est le paramètre d'impact et si l'on remplace la som-

mation sur l par une intégration sur ρ, on trouve, pour chacune des contributions séparées,

$$\gamma_a\left(\frac{\alpha}{r^4}\right) = 38,8\,\mathrm{N}_e\,\bar{r}^{+\frac{1}{3}}\left[c_{\mathrm{E}}^{\mathrm{P}} - c_{\mathrm{E}}^{\mathrm{S}}\right]^{\frac{2}{3}},$$

expression de Lindholm, avec $c_{\mathrm{E}} = a_0^3\,(e^2/\hbar)\,(\alpha/4\pi)$,

$$\gamma_a\left(\frac{\beta}{r^3}\right) = \frac{2\pi^2}{5}\,\frac{e^2}{\hbar}\,a_0^2\,\mathrm{N}_e\,\bar{r}^2.$$

On peut ainsi, en première approximation, comparer les deux contributions, au terme inélastique, ce que nous avons fait pour la transition $3s \to 3p$ de Na, soit pour les raies D_1 et D_2.

T..........	5 000°.	10 000°.	20 000°.	40 000°.
γ (Lindholm) N_e^{-1}.........	$0,85.10^{-6}$	$0,95.10^{-6}$	$1,07.10^{-6}$	$1,20.10^{-6}$
γ (quadratique) N_e^{-1}.......	0,90 »	$0,90^{-6}$	$0,90^{-6}$	$0,90^{-6}$
γ (inélastique) N_e^{-1}........	0,15 »	$0,35.10^{-6}$	$0,81^{-6}$	$1,47.10^{-6}$

La contribution inélastique est calculée ailleurs ([5]). Négliger les termes adiabatiques conduit, comme on le voit, à surestimer beaucoup la densité électronique N_e.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) BARANGER, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 855.
(2) CASTILLEJO, PERCIVAL et SEATON, *Proc. Roy. Soc.*, 254, 1960, p. 254.
(3) VAN REGEMORTER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 63.
(4) VAN REGEMORTER, *J. Phys. Rad.* (à paraître).
(5) BRÉCHOT et VAN REGEMORTER, *J. Phys. Rad.* (à paraître).

(Observatoire de Paris-Meudon.)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Hélicité et impulsion transversale d'un fermion relativiste extrême dans un accélérateur circulaire. Effet de la limitation verticale du faisceau.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Généralisant deux précédentes Notes [(1), (2)] nous considérons les solutions à symétrie cylindrique

$$\psi^{\pm}(r, \theta, z, t) = e^{i(C\theta + kz - Wt)}\Lambda^{-1}(\theta)\,\varphi(r) \tag{29}$$

de « l'équation du neutrino à deux composantes » soumis à un potentiel purement tangentiel, indépendant du temps, de la forme $A_\theta = a(r)$; pour faciliter les références et éviter les redites nous numérotons les formules à la suite des précédentes [(1), (2)]; les unités restent telles que $c = 1$, $\hbar = 1$, la charge électrique étant absorbée dans le potentiel; C, k, W désignent trois constantes, $\Lambda(\theta)$ la matrice (6) associée à une rotation θ des axes autour de $z'z$, et $\varphi(r)$ un spineur à deux composantes. L'équation du problème généralisant (8) et (19) est alors

$$\left\{\sigma_1\left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{2r}\right) + i\sigma_2\left[a(r) + \frac{C}{r}\right] + i\sigma_3 k \mp iW\right\}\varphi = 0. \tag{30}$$

Dans notre précédente Note (2) nous avions particularisé la distribution verticale du ψ ($\partial\psi/\partial z = 0$) pour faciliter la discussion de la distribution radiale. Ici nous allons particulariser la distribution radiale pour faciliter la discussion de la distribution verticale.

Nous résoudrons (30) dans la représentation (20) des σ de Pauli, où la matrice à éléments imaginaires est numérotée 1 pour permettre de prendre φ réel, et où σ_2 est diagonale. L'équation (30) se scinde alors en les

$$\begin{cases} \left[a(r) + \dfrac{C}{r} \mp W\right]\varphi_1 - \left(\dfrac{d}{dr} + \dfrac{1}{2r} - k\right)\varphi_2 = 0, \\ \left[a(r) + \dfrac{C}{r} \pm W\right]\varphi_2 - \left(\dfrac{d}{dr} + \dfrac{1}{2r} + k\right)\varphi_1 = 0. \end{cases} \tag{31}$$

Montrons que les solutions telles que $\varphi_1/\varphi_2 = \text{Cte}$ correspondent aux états purs d'hélicité (3). Posant ($\alpha = \text{Cte}$)

$$\varphi_1^+ = u\cos\frac{\alpha}{2}, \qquad \varphi_2^+ = u\sin\frac{\alpha}{2}; \qquad \varphi_1^- = u\sin\frac{\alpha}{2}, \qquad \varphi_2^- = u\cos\frac{\alpha}{2}, \tag{32}$$

et associant $\varphi^{\pm}$ au signe $\mp$ dans (30) (4) nous trouvons, en tenant compte des expressions (22) des densités de courant et de spin,

$$\pm j_r = 2\sigma_r = 0, \qquad j_\theta = \pm 2\sigma_\theta = u^2\cos\alpha, \qquad \pm j_z = 2\sigma_z = u^2\sin\alpha, \tag{33}$$

d'où

$$\frac{j_z}{j_\theta} = \pm\,\mathrm{tg}\,\alpha = \text{Cte}; \tag{34}$$

les lignes de courant et de spin sont donc des hélices de même pente, dont le signe dépend de l'hélicité.

Portant (32) dans (31) on obtient deux expressions de $u'(r)/u(r)$; en les égalant on trouve, le double signe correspondant à celui de (30),

$$\left[a(r)+\frac{C}{r}\right]\cos\alpha \pm k\sin\alpha = W, \tag{35}$$

ce qui fournit l'expression du potentiel $a(r)$ en fonction des quatre constantes α, W, k, C; comme précédemment [(1), (2)], C/r est un terme de jauge. Notons que les pentes rk/C de l'impulsion-énergie et tg α de la vitesse sont indépendantes, ce qui correspond à l'existence de l'effet inertial de spin.

L'expression de $u(r)$ peut être donnée sous plusieurs formes. Multipliant (31_1) par φ_2, (31_2) par φ_1, ajoutant, posant

$$m = \pm\left[a(r)+\frac{C}{r}\right]\sin\alpha - k\cos\alpha \tag{36}$$

et intégrant, on obtient

$$u(r) = \frac{B}{\sqrt{r}}e^{\pm mr}, \tag{37}$$

où B et m désignent deux constantes.

Nous allons maintenant construire une solution limitée suivant $z'z$ en superposant en intégrale de Fourier des solutions du type précédent. Il est physiquement nécessaire que le potentiel $a(r)$ soit le même pour toutes les composantes spectrales. De plus, pour simplifier les calculs et faciliter l'interprétation des résultats, nous exigerons que la valeur de α soit la même pour toutes les composantes spectrales. De (35) et (36), où les doubles signes se correspondent, on tire

$$a(r)+\frac{C}{r} = \pm\frac{k\cos\alpha + m}{\sin\alpha}, \qquad W = \pm\frac{k + m\cos\alpha}{\sin\alpha}, \tag{38}$$

ce qui permet d'écrire la phase sous la forme

$$C\theta + kz - Wt = k(z - Z) + f(r, \theta, t), \tag{39}$$

avec

$$\pm Z\sin\alpha + r\theta\sin\alpha = t \tag{40}$$

et

$$f(r, \theta, t) = \pm m\frac{r\theta - t\cos\alpha}{\sin\alpha} - a(r)r\theta. \tag{41}$$

Nous pouvons disposer arbitrairement des valeurs de $m(k)$ sur les composantes spectrales, soit par exemple en imposant la condition $C = \text{Cte} = N/2\pi$, N entier, qui assure l'uniformité du ψ; mais, physiquement, cette condition n'est pas indispensable dans notre problème, où l'on peut considérer que la

longueur du train d'ondes est petite devant la circonférence de l'accélérateur, et où, d'autre part, nous allons considérer des formes hélicoïdales du paquet d'ondes, ne se superposant pas à elles-mêmes après un tour de circuit. Une autre possibilité serait d'imposer la condition $W = \text{Cte}$ sur toutes les composantes spectrales, ce qui peut être physiquement intéressant; une autre, d'imposer la condition $m = \text{Cte}$, ce qui simplifie le calcul de l'intégrale de Fourier. Pour laisser ouvertes toutes les possibilités, nous écrirons les formules avec une fonction $m(k)$ indéterminée.

Pour simplifier nous nous limiterons au cas d'une distribution gaussienne sur les valeurs de k et nous la centrerons sur la valeur $k = 0$ afin de mettre en claire évidence le mouvement hélicoïdal résultant de l'effet inertial de spin :

$$(42)\qquad \psi(r, \theta, z, t) = \Lambda^{-1}(\theta)\,\varphi_0 g^{-\frac{1}{4}}(2\pi r)^{-\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\pm mr - \frac{k^2}{2g} + i[k(z-Z) - f(k;\, r, \theta, t)]}\,dk$$

$$= g^{\frac{1}{4}}\Lambda^{-1}(\theta)\,\varphi_0 r^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{g(z-Z)^2}{2}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\pm mr + if(k;\, r, \theta, t)}\,dk,$$

avec $g = \text{Cte}$ et

$$(43)\qquad \varphi_0^+ = \begin{pmatrix} \cos\frac{\alpha}{2} \\ \sin\frac{\alpha}{2} \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \varphi_0^- = \begin{pmatrix} \sin\frac{\alpha}{2} \\ \cos\frac{\alpha}{2} \end{pmatrix}.$$

Comme on s'y attendait, le point moyen Z de la distribution gaussienne en z décrit à la vitesse c une hélice de pente $\pm\alpha$ (suivant le sens de l'hélicité), car (40) admet la solution

$$(44)\qquad Z = \pm t\sin\alpha, \qquad r\theta = t\cos\alpha,$$

qui annule le terme en m dans f en vertu de (41) C. Q. F. D.

Remarquons que, suivant le signe de $\pm m$, les solutions (37) sont de deux types : le type où u décroît de $+\infty$ à 0, dont on peut montrer qu'il est de carré sommable; et le type où u varie de $+\infty$ à $+\infty$ en passant par un minimum pour $r = \pm 1/2\,m$.

Bien que n'étant pas de carré sommable, ce type de solution est physiquement très significatif; en effet, substituant dans (38_2) $m = \pm 1/2\,r$ et $k = 0$, on trouve

$$(45)\qquad \operatorname{tg}\alpha = \pm\frac{1}{2Wr} = \pm\frac{\lambda}{4\pi r},$$

soit la même valeur que dans le cas du faisceau d'intensité constante dans un intervalle $a \leq r \leq b$ et nulle au dehors ([2]).

Le précédent calcul prouve l'existence de « l'effet inertial de spin » indépendamment du choix (largement arbitraire) de « l'opérateur de position » du fermion. En effet, puisque nos solutions sont telles que $\psi_1/\psi_2 = \text{Cte}$ pour tout r, θ, z, t, toutes les valeurs moyennes $\langle\psi\,|\,\mathcal{R}\,|\,\psi\rangle$ auront

suivant $z'z$ une distribution gaussienne dont le point moyen Z se déplacera suivant la loi (44), et ceci bien que la valeur moyenne de la distribution gaussienne en k (impulsion suivant $z'z$) soit zéro.

Remarque : variant arbitrairement C, k, W, dans (35) en laissant constants α et $a(r)$, portant ces variations dans l'expression (39) de la phrase et écrivant que la phase variée est nulle, on trouve à nouveau que le groupe d'ondes se déplace suivant les hélices d'équation (44).

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4608.

(2) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3327.

(3) Ce sont les solutions que nous avions considérées en (1).

(4) C'est la transposition à notre cas de la convention classique; *voir* par exemple J. Hamilton, *The theory of elementary particles*, Oxford, 1959, p. 138-139.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Variation de la capacité apparente d'une jonction bloquée sous l'effet d'une tension alternative.* Note (*) de MM. **Pierre Frandon** et **Jean-Claude Hoffmann**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs donnent un développement en série permettant de calculer la variation de la capacité mesurable d'une jonction bloquée sous l'influence d'une tension alternative d'amplitude quelconque.

Sous une tension V, la capacité dynamique C d'une jonction bloquée est une fonction de la forme

$$C = C_0 \Phi^{\alpha} (\Phi - V)^{-\alpha}, \tag{1}$$

Φ étant la hauteur de la barrière de potentiel, α un nombre positif inférieur à l'unité (1/2 dans le cas d'une jonction abrupte) et C_0 la capacité de la jonction non polarisée.

Si V est une tension continue $V_b < \Phi$, la capacité est, d'après (1) :

$$C_b = C_0 \Phi^{\alpha} [\Phi - V_b]^{-\alpha}. \tag{2}$$

Si V est composée de la même tension continue V_b et d'une tension alternative $V_e \cos \omega t$, la capacité dynamique devient

$$C = C_0 \Phi^{\alpha} [\Phi - (V_b + V_e \cos \omega t)]^{-\alpha},$$

soit, d'après (2) :

$$C = C_b \left[1 - \frac{V_e}{V_0} \cos \omega t \right]^{-\alpha}, \tag{3}$$

en posant $V_0 = \Phi - V_b$.

Si $V_e < |\Phi - V_b|$, le développement de C/C_b par rapport à $(V_e/V_0) \cos \omega t$ est

$$\frac{C}{C_b} = \left[1 - \frac{V_e}{V_0} \cos \omega t \right]^{-\alpha} = 1 + \alpha \frac{V_e}{V_0} \cos \omega t + \frac{\alpha(\alpha+1)}{2} \left(\frac{V_e}{V_0} \right)^2 \cos^2 \omega t + \ldots + \frac{\alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+n-1)}{n!} \left(\frac{V_e}{V_0} \right)^n \cos^n \omega t + \ldots, \tag{4}$$

Dans ce développement $\cos^n(\omega t)$ admet pour terme constant :

$$0 \quad \text{si } n \text{ est impair},$$

$$\frac{1}{2^n} \mathcal{C}_n^{\frac{n}{2}} \quad \text{si } n \text{ est pair}.$$

L'expression (3) contient donc une suite infinie de termes constants, donc la somme représente C_m, capacité apparente de la jonction polarisée

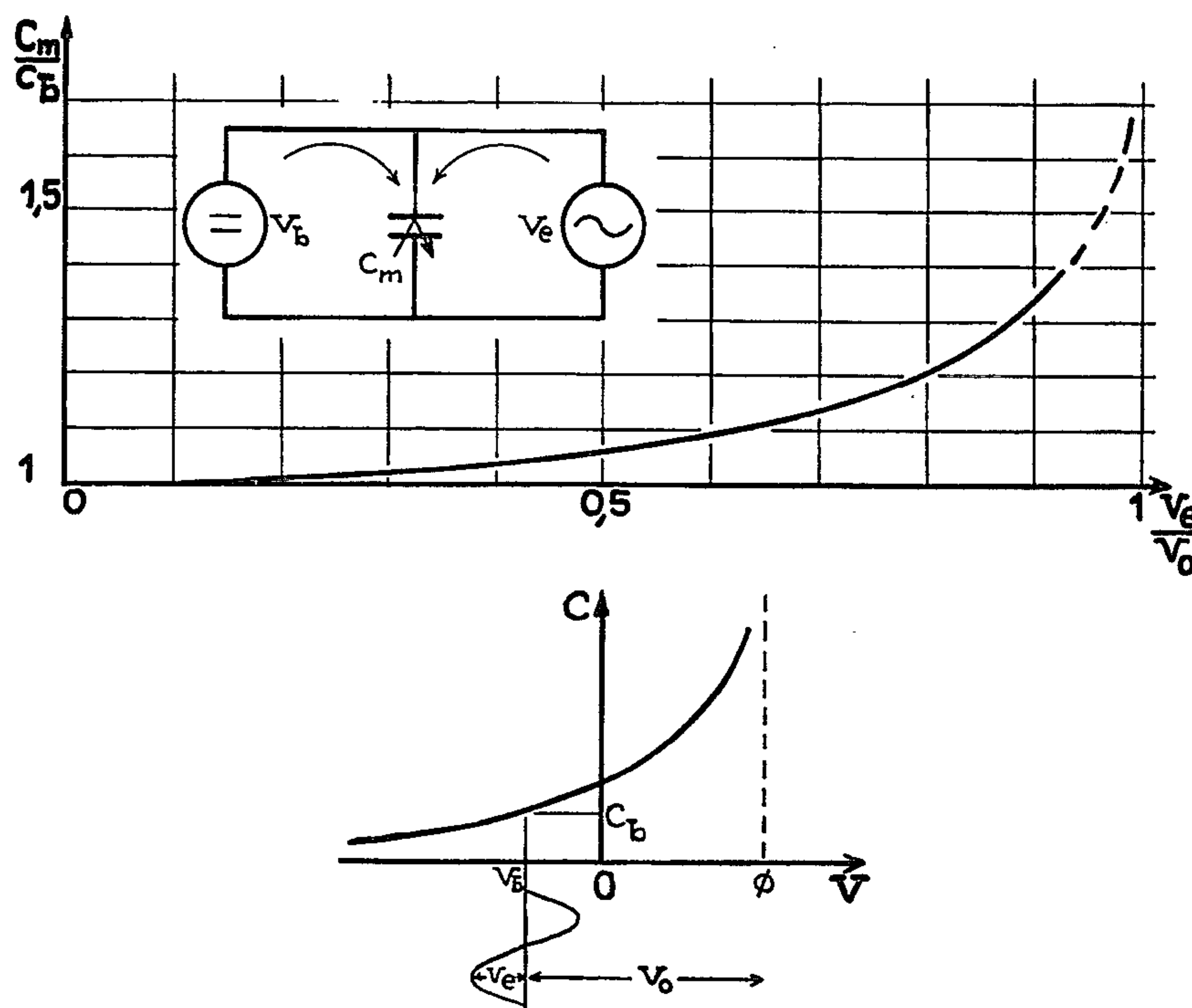
sous l'effet de la tension alternative appliquée d'amplitude V_e. C_m sera supérieur à C_b si $V_e \neq 0$.

Le terme constant de rang $n = 2p$ du développement (4) est

$$K_{2p} = \frac{\mathcal{C}_{2p}^{p}}{2^{2p}} \frac{\alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+2p-1)}{(2p)!} \left(\frac{V_e}{V_0}\right)^{2p}.$$

Sachant que $\mathcal{C}_{2p}^{p} = (2p)!/(p!)^2$, K_{2p} peut encore s'écrire

$$K_{2p} = \frac{\alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+2p-1)}{(2.4.6.\ldots.2p)^2} \left(\frac{V_e}{V_0}\right)^{2p}.$$



Les termes K_{2p} et $K_{2(p-1)}$ sont liés par la relation de récurrence

$$K_{2p} = K_{2(p-1)} \frac{(\alpha+2p-2)(\alpha+2p-1)}{(2p)^2} \left(\frac{V_e}{V_0}\right)^2 = K_{2(p-1)} \left[1 + \frac{\alpha-2}{2p}\right]\left[1 + \frac{\alpha-1}{2p}\right] \left(\frac{V_e}{V_0}\right)^2,$$

avec $K_0 = 1$.

Donc

$$\frac{C_m}{C_b} = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+2p-1)}{(2.4.6.\ldots.2p)^2} \left(\frac{V_e}{V_0}\right)^{2p}. \quad (5)$$

La décomposition obtenue permet donc de connaître avec la précision voulue la capacité d'une jonction bloquée même sous de fortes tensions alternatives.

Dans le cas d'une jonction abrupte ($\alpha = 1/2$) le graphique donne une représentation de l'expression (5) en fonction de V_e/V_0. Pour des valeurs de $V_e/V_0 \leq 0,7$ le développement suivant, limité aux quatre premiers termes :

$$\frac{C_m}{C_b} = 1 + 0,188\left(\frac{V_e}{V_0}\right)^2 + 0,103\left(\frac{V_e}{V_0}\right)^4 + 0,071\left(\frac{V_e}{V_0}\right)^6 \tag{6}$$

donne une précision de 1 %.

(*) Séance du 3 février 1964.

(*Laboratoire d'Électronique et de Haute Fréquence, E.N.S.E.E.H.T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse.*)

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés magnétiques des lames minces de structure complexe :* NiFe-Mn-NiFeCo *et* NiFe-Mn. Note (*) de MM. **Olivier Massenet** et **Robert Montmory**, transmise par M. Louis Néel.

Mise en évidence de deux types de couplages suivant l'épaisseur de la couche intermédiaire de manganèse dont l'un est du type ferro-antiferromagnétique.

Dans deux publications précédentes [(1), (2)] nous avons exposé les résultats de l'étude de phénomènes de couplage magnétique apparaissant entre deux couches minces ferromagnétiques, séparées par un matériau non magnétique, par exemple du chrome ou du palladium. L'étude de couches de structure complexe formée de deux couches minces de nickel-fer et nickel-fer-cobalt, analogues à celles déjà décrites antérieurement, séparées par un intermédiaire de manganèse permet de mettre en évidence un nouveau phénomène qui se superpose à celui que nous avons décrit antérieurement. Rappelons que les lames sont préparées sur support de verre chauffé à 300°C.

Pour des épaisseurs de manganèse inférieures à 150 Å environ, nous observons un couplage en tous points analogue à celui obtenu avec une couche intermédiaire de chrome ou de palladium. Ce couplage disparaît pour une épaisseur de manganèse voisine de 150 Å. A ce phénomène s'en superpose un second qui persiste lorsque l'épaisseur de la couche de maganèse croît.

On observe un décalage permanent par rapport à sa position de symétrie du cycle d'hystérésis du NiFe pris dans la direction de facile aimantation. Ce décalage correspond à un champ fictif de couplage qui serait parallèle et de même sens que le champ magnétique auquel était soumise la lame pendant sa préparation. La figure 1 reproduit les valeurs du décalage observé sur les cycles du NiFe de toute une série de lames en fonction de l'épaisseur de leur couche intermédiaire de manganèse. Toutes ces lames ont été préparées dans des conditions analogues, et les épaisseurs des couches de NiFe et NiFeCo sont dans chaque cas de 1800 Å. Malgré la relative dispersion des résultats, on remarque que le décalage semble dépendre de l'épaisseur de manganèse tant que celle-ci ne dépasse pas environ 250 Å; au-delà et pour des épaisseurs atteignant 1200 Å, il paraît ne plus en dépendre, et reste voisin de 10 Oe.

On notera enfin que sur les lames précitées, il apparaît parfois un décalage analogue pour le cycle du NiFeCo quoique toujours plus faible (< 1 Oe). On est ainsi en présence d'un phénomène d'anisotropie unidirectionnelle, du type de celui observé par W. H. Meiklejohn et C. P. Bean (3) sur des grains fins de cobalt, oxydés superficiellement et

refroidis sous champ à la température de l'air liquide. Cette anisotropie unidirectionnelle est ici observable à la température ambiante et elle semble liée à l'existence d'un couplage d'échange ferromagnétique antiferromagnétique entre la couche de NiFe et une couche de transition antiferromagnétique à la température ambiante. Si e est l'épaisseur de la couche de NiFe (1800 Å), J son aimantation spontanée (900 u. é. m.), D le décalage de son cycle en oersteds, l'énergie superficielle de couplage est $E = DJe$, soit pour $D = 10$ Oe, $E = 0{,}16$ erg/cm^2. On pense que la couche de transition est obtenue par diffusion réciproque du manganèse

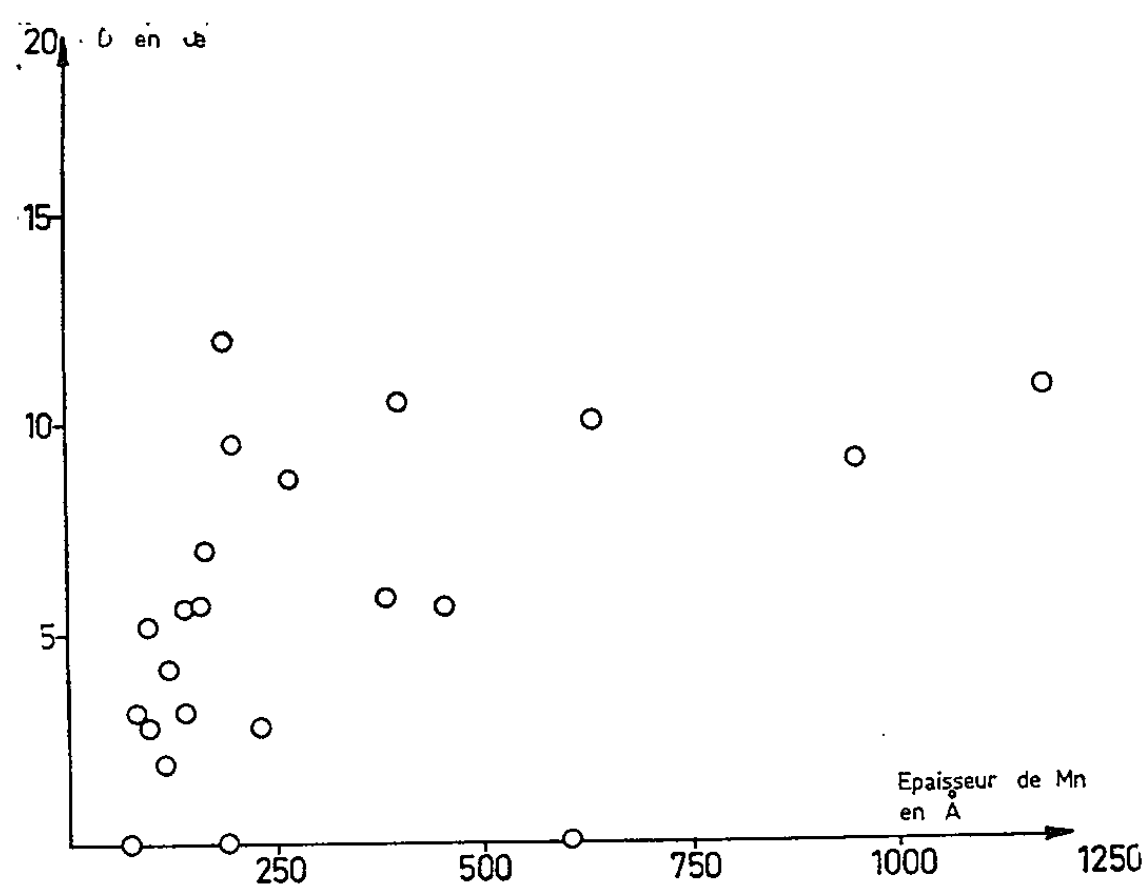


Fig. 1.

et du permalloy. Une telle hypothèse s'accorde avec la publication de J. S. Kouvel [4] montrant que les composés $(Fe_xNi_{1-x})_3Mn$ sont, à l'état désordonné, antiferromagnétiques avec des températures de transition variant suivant la composition entre -70 et $+250$°C.

Pour vérifier cette hypothèse on a réalisé également des couches de structure NiFe-Mn-SiO. On doit remarquer tout d'abord que la couche de SiO s'est révélée indispensable pour protéger le dépôt de manganèse et étudier les propriétés magnétiques de l'ensemble NiFe-Mn hors du groupe d'évaporation. Avec de telles couches, le cycle d'hystérésis du NiFe pris dans la direction de facile aimantation présente un décalage identique à celui observé précédemment. On constate que, sur ces deux types de couches minces, il est impossible, à la température ordinaire, de modifier l'amplitude ou d'inverser le sens du décalage du cycle du NiFe par l'action d'un champ magnétique d'une intensité dépassant 3 000 Oe. Par contre, si ces lames sont portées à une température de l'ordre de 300°C, il est tout à fait possible d'inverser le sens de ce décalage en faisant agir un champ magnétique dirigé suivant l'axe d'anisotropie induite, mais en sens opposé du champ orientateur précédent.

Les cycles d'hystérésis des lames de NiFe et NiFeCo, relevés séparément par effet Kerr, sont représentés sur la figure 2. Sur la figure 2 *a*, on reconnaîtra de haut en bas les cycles du NiFeCo et du NiFe immédiatement après leur sortie du groupe d'évaporation, en 2 *b* après un

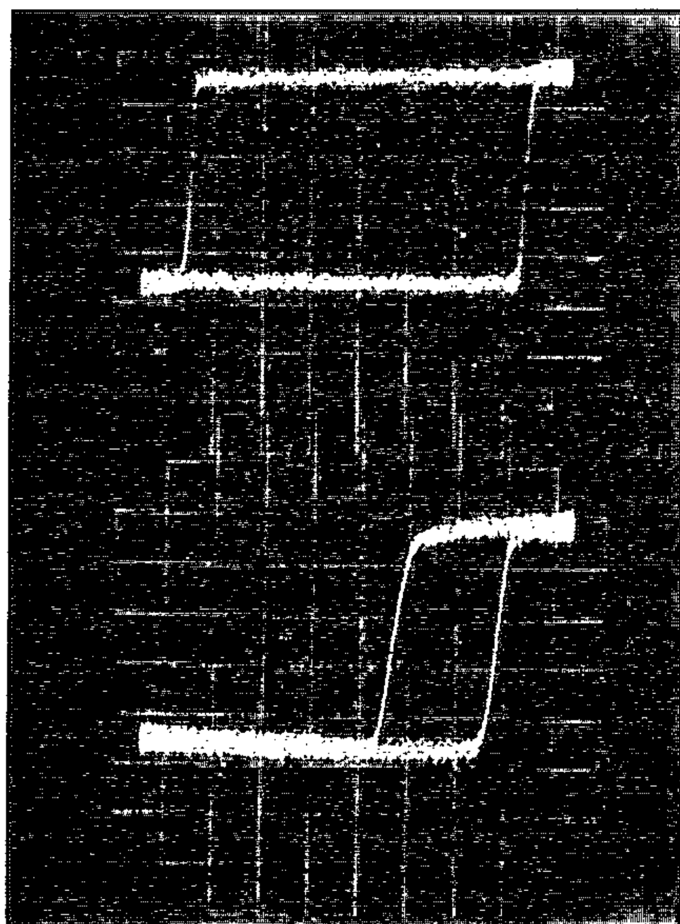


Fig. 2 *a* (1 carreau = 2,8 Oe).

recuit de 15 h à 300°C, et inversion du champ d'orientation; en 2 *c*, après nouveau recuit de 2 h, le sens du champ d'orientation étant le même qu'en 2 *a*.

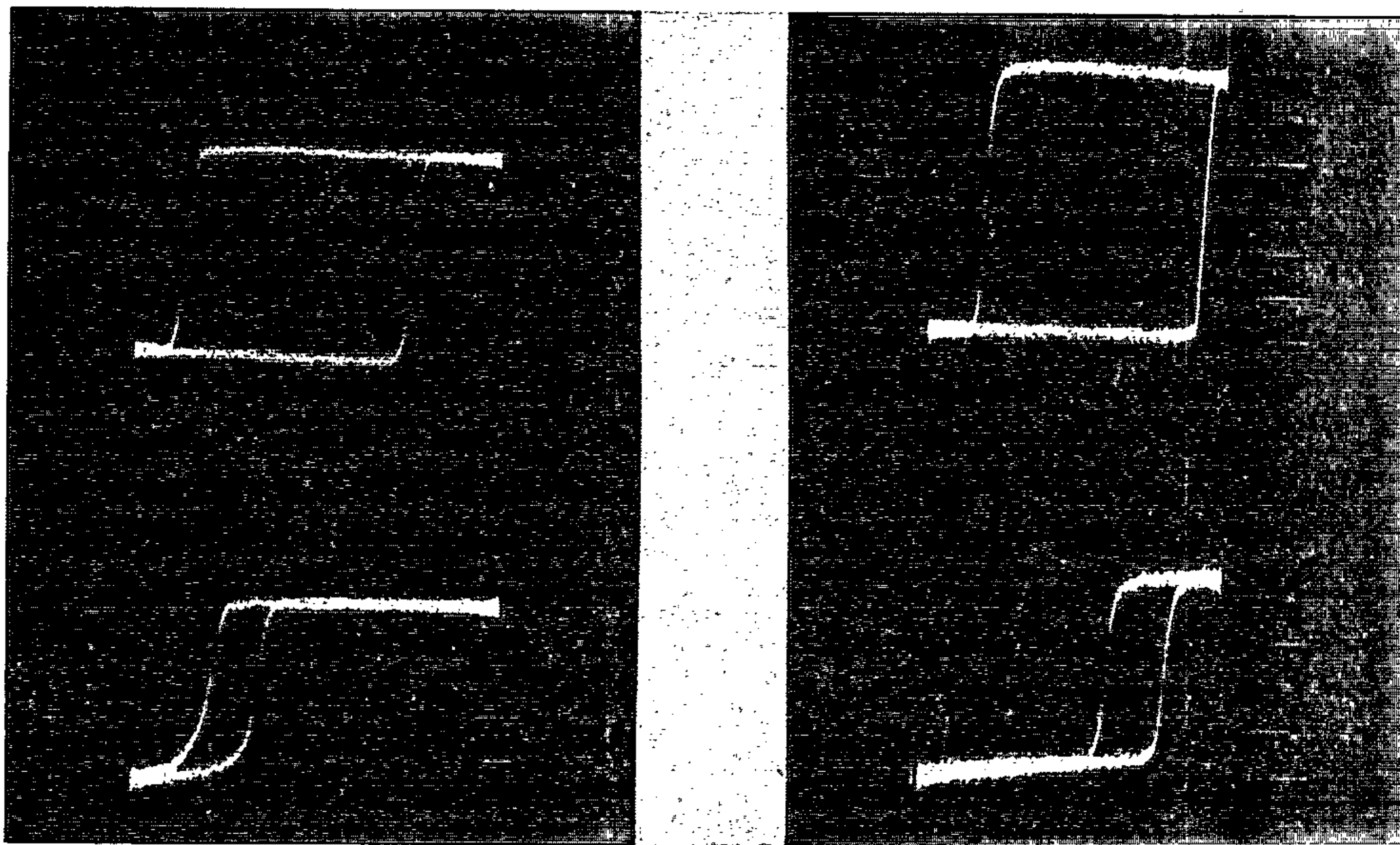


Fig. 2 *b* (1 carreau = 7 Oe). Fig. 2 *c* (1 carreau = 7 Oe).

On notera le fort accroissement du décalage après le premier recuit, qui passe de 6 à 25 Oe pour le cycle de NiFe et de 0 à 5 Oe pour celui du NiFeCO.

Le rôle important que jouent le temps et la température de recuit sur la valeur du décalage explique aisément les dispersions des résultats de la figure 1.

Dans une prochaine publication, nous rendrons compte de l'évolution du couplage en fonction de la température entre — 180 et + 300°C.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) J. C. Bruyère, O. Massenet, R. Montmory et L. Néel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 841.

(2) J. C. Bruyère, O. Massenet, R. Montmory et L. Néel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1423.

(3) W. H. Meiklejohn et C. P. Bean, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 904-913.

(4) J. S. Kouvel, *J. Phys. Chem. Solid.*, 24, 1963, p. 529.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Instabilités des systèmes stationnaires dues à un couplage entre deux modes normaux.* Note (*) de MM. **Guy Laval** et **René Pellat**, transmise par M. Francis Perrin.

On étudie, à l'aide d'une méthode de perturbation, la stabilité des systèmes voisins d'un système marginalement stable par dégénérescence. Les formules permettent le calcul explicite des taux de croissances et des fréquences en fonction des solutions d'ordre o.

Dans un travail précédent [1] on a étudié un critère pour qu'un mode normal d'un système lagrangien stationnaire soit marginalement stable. On a montré, en calculant la variation de fréquence consécutive à une perturbation du système, que ce critère est une condition nécessaire et suffisante pour qu'un mode change de stabilité si :

1° l'opérateur des petits mouvements est assez régulier pour que la variation de fréquence calculée soit définie et non nulle;

2° l'opérateur des petits mouvements possède un spectre complet de fonctions propres pour la valeur de la fréquence du mode marginal;

3° il n'existe jamais deux solutions linéairement indépendantes de l'équation des petits mouvements pour les mêmes valeurs des paramètres et de la fréquence.

Nous allons ici montrer que si la dernière condition n'est pas remplie, il est néanmoins facile de caractériser la stabilité des systèmes voisins.

Supposons, en effet, que l'équation des petits mouvements admette pour la même valeur réelle ω_0 de la fréquence ω deux solutions linéairement indépendantes $\overline{X}_1$ et $\overline{X}_2$. L'équation des petits mouvements s'écrit

$$H(\omega)\,\bar{\xi} = 0, \tag{1}$$

où $\bar{\xi}$ représente la perturbation et $H(\omega)$ est un opérateur linéaire hermitique pour les valeurs réelles de ω et agissant sur $\bar{\xi}$. Tout vecteur $\bar{\xi}_0 = \lambda\overline{X}_1 + \mu\overline{X}_2$, où λ et μ sont deux nombres complexes ou réels est solution de

$$H(\omega_0)\,\bar{\xi} = 0, \tag{2}$$

$H(\omega)$ dépend d'un paramètre α et l'on perturbe le système initial correspondant à α_0 en donnant à α la valeur $\alpha_0 + \Delta\alpha$. En posant les développements

$$\begin{cases} \bar{\xi} = \bar{\xi}_0 + \Delta\alpha\bar{\xi}_1 + \ldots, \\ \omega = \omega_0 + \Delta\alpha\omega_1 + \ldots, \end{cases} \tag{3}$$

on trouve que le système perturbé ne peut être instable que si l'on peut calculer λ et μ tels que

$$\left(\bar{\xi}_0^\star, \frac{\partial H}{\partial \omega_0}\bar{\xi}_0\right) = 0, \tag{4}$$

$$\left(\bar{\xi}_0^\star, \frac{\partial H}{\partial \alpha_0}\bar{\xi}_0\right) = 0, \tag{5}$$

où l'expression (U, V) désigne le produit scalaire correspondant à l'espace vectoriel auquel appartiennent les vecteurs $\bar{\xi}$. On pose

$$\left\{\begin{array}{lll} E_1 = \left(\bar{X}_1^\star, \dfrac{\partial H}{\partial \omega_0}\bar{X}_1\right); & \rho\, e^{i\varphi} = \left(\bar{X}_1^\star, \dfrac{\partial H}{\partial \omega_0}\bar{X}_2\right); & E_2 = \left(\bar{X}_2^\star, \dfrac{\partial H}{\partial \omega_0}\bar{X}_2\right); \\ A = \left(\bar{X}_1^\star, \dfrac{\partial H}{\partial \alpha_0}\bar{X}_1\right); & R\, e^{i\psi} = \left(\bar{X}_1^\star, \dfrac{\partial H}{\partial \alpha_0}\bar{X}_2\right); & B = \left(\bar{X}_2^\star, \dfrac{\partial H}{\partial \alpha_0}\bar{X}_2\right). \end{array}\right. \tag{6}$$

Les équations (4) et (5) ont des solutions en λ et μ si et seulement si pour m et θ réels on peut satisfaire aux deux égalités

$$\left.\begin{array}{ll} (7) & m^2 E_1 + 2m\,\rho\cos(\theta - \varphi) + E_2 = 0 \\ (8) & m^2 A + 2m R\cos(\theta - \psi) + B = 0 \end{array}\right\} \quad (\lambda = \mu m\, e^{i\theta}).$$

On obtient les deux conditions nécessaires :

$$E_1 E_2 < \rho^2, \tag{9}$$

$$AC < R^2. \tag{10}$$

On peut remarquer que E_1 et E_2 représentent les énergies des modes $\bar{X}_1$ et $\bar{X}_2$ au sens où on l'entend généralement [(2), (3), (4)]. Dans tous les cas particuliers envisagés ci-dessous, on aura $\rho = 0$; la condition (9) exprime alors que les énergies des deux modes $\bar{X}_1$ et $\bar{X}_2$ doivent être de signes contraires, ce qui généralise un résultat déjà obtenu par Haus et coll. (3). D'une façon générale, ni $\partial H/\partial \omega_0$, ni $\partial H/\partial \alpha_0$ ne doivent être des opérateurs définis.

Si les équations (7) et (8) ont une solution, m et θ déterminent les amplitudes et les phases des deux modes dont la somme est marginalement stable. On a alors

$$\omega_1 = -\frac{m^2 A + 2mi R\sin(\psi - \theta) - B}{m^2 E_1 + 2mi\rho\sin(\varphi - \theta) - E_2} = -\frac{mA + R\, e^{i(\psi - \theta)}}{mE_1 + \rho\, e^{i(\varphi - \theta)}}. \tag{11}$$

On notera qu'il y a changement de stabilité quel que soit le signe de $\Delta\alpha$; le système est instable pourvu que $\Delta\alpha \neq 0$. On remarquera surtout que le *calcul de la variation de fréquence et du taux de croissance nécessite seulement la résolution des équations à l'ordre* 0.

On a distingué trois classes de systèmes où ces modes dégénérés revêtent une importance particulière.

1. *Modes faiblement couplés d'un même système.* — Si H (ω) commute avec un opérateur S linéaire et hermitique qui peut être fortement dégénéré, on peut résoudre l'équation (1) en la restreignant successivement

à chacun des sous-espaces relatif aux valeurs propres de S. Chaque fois qu'il existera deux sous-espaces où, pour la même valeur de ω, l'équation (1) a une solution, on sera en présence d'un cas de dégénérescence. Si $\partial H/\partial\alpha$ ne commute pas avec S, le système peut être instable sous conditions déjà énoncées, compte tenu de ce que $\rho = 0$. La dégénérescence pour $\omega = 0$ des systèmes invariants par translation ou rotation a déjà été traitée [1].

2. *Systèmes faiblement couplés.* — Le système initial se décompose en deux systèmes découplés dont les équations des petits mouvements s'écrivent [5] :

$$(12)\qquad H_1(\omega)\,\overline{\eta}_1 = 0, \qquad \text{avec}\quad H_1^+(\omega) = H_1(\omega) \quad \text{pour } \omega \text{ réel},$$

$$(13)\qquad H_2(\omega)\,\overline{\eta}_2 = 0, \qquad \text{avec}\quad H_2^+(\omega) = H_2(\omega) \quad \text{pour } \omega \text{ réel}.$$

S'il existe pour la même valeur de ω une solution à (12) et (13), on est dans un cas de dégénérescence. Si l'on pose alors

$$\frac{\partial H}{\partial \alpha} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{12}^+ & K_{22} \end{pmatrix},$$

avec $K_{11}^+ = K_{11}$ pour ω réel et $K_{22}^+ = K_{22}$ pour ω réel, on a les égalités suivantes :

$$(14)\qquad E_1 = \left(\overline{\eta}_1^*, \frac{\partial H_1}{\partial \omega_0}\overline{\eta}_1\right); \qquad \rho = 0; \qquad E_2 = \left(\overline{\eta}_2^*, \frac{\partial H_2}{\partial \omega_0}\overline{\eta}_2\right);$$

$$(15)\qquad A = (\overline{\eta}_1^* K_{11}\overline{\eta}_1); \qquad R\,e^{i\psi} = (\overline{\eta}_1^*, K_{12}\overline{\eta}_2); \qquad B = (\overline{\eta}_2, K_{22}\overline{\eta}_2).$$

Les conditions d'instabilité s'écrivent

$$(16)\qquad E_1 E_2 < 0; \qquad -1 < \frac{m^2 A + B}{2mR} < 1$$

et ω_1 est donné par la formule (11), où $\rho = 0$. On remarque que si $K_{11} = 0$, $K_{22} = 0$ et $K_{12} \neq 0$, le système voisin est instable pourvu que, $E_1 E_2 < 0$.

3. *Opérateurs non hermitiques.* — Supposons que $H(\omega)$ soit un opérateur non hermitique pour ω réel. Les changements de stabilité se font pour des valeurs réelles de ω. Pour faire rentrer ce cas dans notre formalisme il suffit de considérer le système :

$$\mathcal{H}(\omega)\,\overline{X} = 0, \qquad \text{avec}\quad \mathcal{H} = \begin{pmatrix} 0 & H^+ \\ H & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{et} \qquad \overline{X} = \begin{pmatrix} \overline{\xi} \\ \overline{\eta} \end{pmatrix}.$$

$\mathcal{H}(\omega)$ est hermitique pour ω réel. Si $H(\omega)\,\overline{\xi} = 0$ a une solution pour ω réel, il en est de même simultanément pour $H^+(\omega)\,\overline{\eta} = 0$ et le système défini par $\mathcal{H}(\omega)\,\overline{X} = 0$ est dégénéré. En utilisant la méthode générale, on trouve que

$$(17)\qquad \omega_1 = -\frac{\left(\overline{\eta}_0^*, \dfrac{\partial H}{\partial \alpha_0}\overline{\xi}_0\right)}{\left(\overline{\eta}_0, \dfrac{\partial H}{\partial \omega_0}\overline{\xi}_0\right)}.$$

Cette formule permet de savoir si le mode à ω réel correspond bien à un changement de stabilité et dans quel sens change cette stabilité. Ces remarques s'appliquent aux systèmes dissipatifs ainsi qu'à certains systèmes non dissipatifs singuliers qui s'y ramènent (exemple : plasma étudié à l'aide de l'équation de Vlasov et équations différentielles singulières).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) G. LAVAL, R. PELLAT, M. COTSAFTIS et M. TROCHERIS, *The marginal stability condition for stationnary non dissipative motions* (à paraître dans *Fusion nucléaire*).

(2) F. E. LOW, *The Physics of Fluids*, 4, n° 7, juillet 1961.

(3) H. A. HAUS, *Small signal conservation theorems* (Conférence prononcée à l'École d'Été d'Orsay, septembre 1962).

(4) A. BERS, *I. R. E. Trans. Electron devices*, E-D-9, n° 1, janvier 1962.

(5) H^+ est l'adjoint hermitique de H.

PHYSIQUE DES GAZ IONISÉS. — *Mise en évidence d'un effet de température sur l'énergie moyenne d'ionisation dans les mélanges gazeux contenant des atomes métastables.* Note (*) de M. **Pierre Bristeau**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit des expériences sur l'ionisation dans les gaz par les particules α. On observe que l'énergie moyenne d'ionisation W ne varie pas avec la température T dans les gaz purs. Dans le néon ou l'hélium contenant en petites quantités un gaz ionisable par les atomes métastables, W est plus faible à 77 qu'à 300°K. La différence $\Delta W = W_{300} - W_{77}$ est étudiée en fonction de la concentration C de « l'impureté ».

1. On mesure le courant d'ionisation produit dans les gaz par les particules α du ^{239}Pu, relativement à celui obtenu dans l'argon qui est utilisé comme étalon. On détermine ensuite la valeur de l'énergie moyenne d'ionisation W pour créer une paire d'ions dans ces gaz. Pour effectuer les mesures, nous avons pris la valeur W = 26,3 eV dans l'argon pur [(1), (2)], qui a été adoptée internationalement. Les W dans les autres gaz se déduisent de la relation

$$W = W_A \frac{I_A}{I},$$

où I_A et I sont respectivement les courants d'ionisation dans l'argon et dans le gaz étudié. Cette relation est obtenue à partir de la relation fondamentale

$$WN = E_\alpha = \text{Cte},$$

où W est le travail pour créer une paire d'ions en électrons-volts, N le nombre de paires d'ions formées et E_α l'énergie de la particule α en électrons-volts.

La chambre d'ionisation, à électrodes cylindriques coaxiales distantes de 60 mm, est enfermée dans une enceinte de verre. L'ensemble est conçu de manière à pouvoir supporter des milliers de chocs thermiques entre 300 et 77°K, par immersion dans un liquide cryogénique approprié. L'électrode centrale collectrice de diamètre Ø = 10 mm porte la source de ^{239}Pu, dont les particules α émises ont leur énergie entièrement absorbée dans le gaz. Le néon et l'hélium sont spécialement purifiés avant leur introduction dans la chambre d'ionisation, par passage sur du charbon végétal activé maintenu à 77°K. On élimine ainsi les impuretés dont le potentiel de première ionisation est inférieur au potentiel métastable des atomes excités Ne* ou He*, et dont la présence altère le W (3), même à des concentrations de l'ordre de 1.10^{-5} mole/mole (4).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.

Les valeurs W_{300} de la deuxième colonne du tableau I sont en très bon accord avec celles de Jesse (2).

TABLEAU I.

Gaz purs.	W_{300} à 300°K (eV).	W_T à la température T (eV).	T (°K).	$\Delta W = W_{300} - W_T$ (eV).	E_α (MeV).
He	42,0	42,0	77	0	0,4
Ne	37,0	37,0	77	0	5,15
A	26,3	26,3	153 et 87	0	5,15
Kr	23,8	23,8	163	0	5,15
Xe	21,5	21,5	173	0	5,15
Air	35,2	35,2	77	0	5,15
N_2	36,7	36,7	77	0	5,15
O_2	32,5	32,5	77	0	5,15
CO_2	34,7.	34,7	183	0	5,15
CH_4	29,1	29,1	153	0	0,4
SF_6	35,4	35,4	223	0	5,15

En conclusion W = F (T) *est une constante, caractéristique du gaz pur,* dans les limites expérimentales 77 et 300°K.

2. Nous avons réalisé les mélanges suivants : Ne + A, Ne + Kr, Ne + H_2, Ne + N_2, Ne + CH_4 et He + A, où les gaz : A, Kr, H_2, N_2 et CH_4 sont dissous dans le constituant principal, à la concentration C en moles par mole.

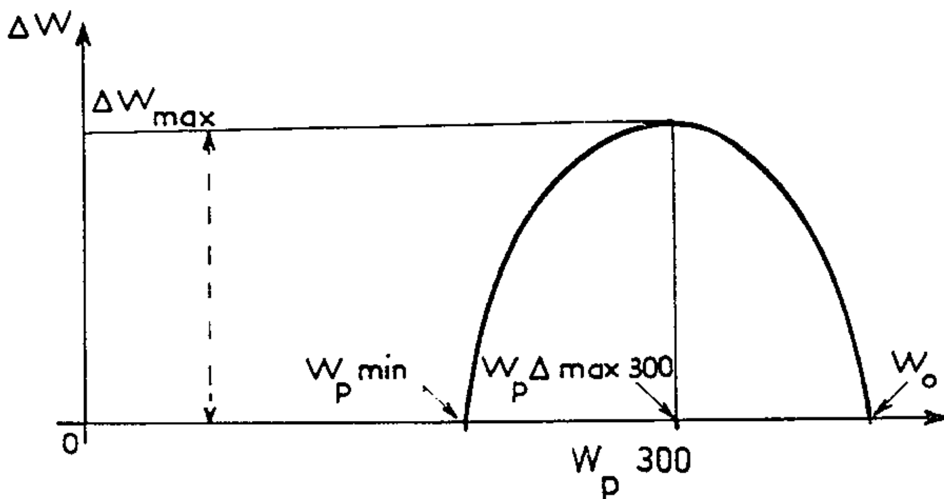


Fig. 1.

Nous désignons par W_{pT} le W résultant dans chaque mélange à la température T et pour une concentration C donnée. W_{p300} et W_{p77} diminuent quand la concentration C de « l'impureté » augmente. On observe qu'il faut moins d'énergie à 77 qu'à 300°K pour créer une paire d'ions dans de tels mélanges. La différence

$$\Delta W = W_{p300} - W_{p77}$$

varie avec la concentration C. La valeur de ΔW est indépendante de E/p (champ électrique spécifique).

La courbe I est représentative de la fonction

$$\Delta W = F(W_{p300}).$$

A la concentration $C = 0$ on a le W du gaz pur que nous désignons par W_0. Dans ce cas, $\Delta W = 0$.

Quand C croît, W_{p300} diminue et ΔW augmente jusqu'à une valeur maximale ΔW_{max}. Cette valeur est atteinte à des concentrations de l'ordre de 1.10^{-4} mole/mole, que nous désignons par $C_{\Delta max}$ et à laquelle correspond $W_{p\Delta max300}$.

Quand C continue à augmenter, ΔW diminue et W_p décroît jusqu'à une valeur fixe minimale W_{pmin}, pour des concentrations de l'ordre de 1.10^{-3} à 1.10^{-2}. Pour cette valeur caractéristique W_{pmin}, on a $\Delta W = 0$.

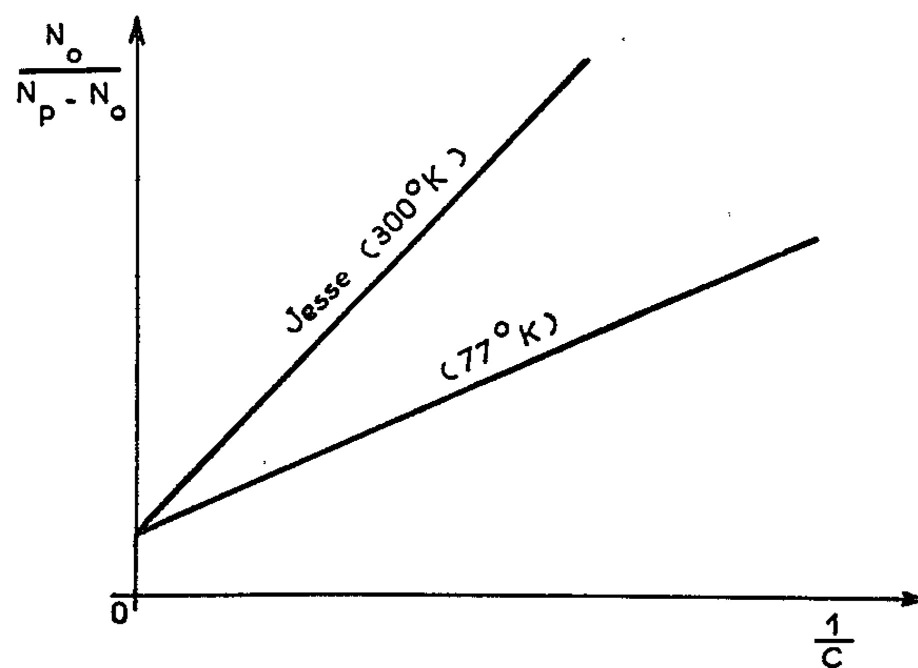


Fig. 2.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Gaz principal.	« Impureté ».	ΔW_{max} (eV).	$W_{p\Delta max300}$ (eV).	$W_{p min}$ (eV).
Ne	A	3,4	34	25
	Kr	1,9	34	25
	H_2	1,9	33,5	27
	N_2	2,1	34	29
	CH_4	~1,5	29	25,5
He	A	~2	37	29,5

Nous avons opéré de la façon suivante. A du néon ou de l'hélium préalablement purifiés, nous avons ajouté un excès du gaz pur à étudier, constituant ainsi « l'impureté » du mélange. Cette quantité de l'ordre de 1 % est suffisante pour obtenir le W_{pmin} de la courbe I. Il est très commode ensuite de retirer « l'impureté » à la vitesse désirée, en faisant varier le débit gazeux sur l'épurateur. On arrête l'épuration à une valeur convenable de W_{p300}. Après équilibre thermodynamique on effectue la mesure de W_{p77}.

Connaissant le W_{p300} du mélange, il est facile de déterminer la concentration de « l'impureté » en utilisant les résultats des travaux remarquables que Jesse a effectués sur les mélanges à 300°K.

Si l'on trace les courbes II représentatives de la fonction

$$\frac{N_0}{N_p - N_0} = F\left(\frac{1}{C}\right)$$

pour chaque température 300 et 77°K, où N_0 et N_p sont respectivement les nombres d'ions dans le gaz pur et dans le mélange, on obtient des droites de Stern-Volmer ([4]). Cela indique que le transfert d'énergie des atomes métastables à « l'impureté » est non radiatif. Pour un mélange donné, la droite (77°K) rejoint la droite (300°K) obtenue par Jesse en 1955 ([4]), pratiquement sur l'axe des ordonnées.

Les résultats obtenus à 300 et à 77°K satisfont l'équation

$$\frac{1}{N_p - N_0} = \left(\frac{K_d}{K_i}\frac{1}{\alpha_0}\right)\frac{1}{C} + \frac{1}{\alpha_0},$$

où respectivement K_d et K_i sont les probabilités de destruction des atomes métastables sans production et avec production d'ions, et α_0 le nombre d'atomes excités mis en évidence par « l'impureté ». Seul le rapport K_d/K_i est différent à 300 et à 77°K.

Une analyse mathématique des résultats, qui conduit à une expression finale très simple de ΔW_{max}, ainsi que l'esquisse d'une théorie sur la production et la destruction des atomes métastables, seront données dans une prochaine publication.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) M. Haïssinsky, *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 2e série, chap. de N. Miller, Masson, Paris, 1956, p. 149-211.
(2) W. P. Jesse et J. Sadauskis, *Phys. Rev.*, 90, n° 6, 1953, p. 1120-1121.
(3) R. L. Platzman, *Intern. Journ. of Applied Radiation and Isotopes*, 10, 1961, p. 116-127.
(4) W. P. Jesse et J. Sadauskis, *Phys. Rev.*, 100, n° 6, 1955, p. 1755-1762.

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Structure électronique et effet Faraday de quelques nitriles α-insaturés aliphatiques.* Note (*) de M. **Jean-François Labarre** et Mme **Renée Albarède**, présentée par M. Paul Pascal.

On sait qu'il existe deux relations linéaires distinctes entre l'exaltation de pouvoir rotatoire magnétique due à la conjugaison, E, (1) et la somme, $\sum I_r$, des indices de valence libre du système conjugué associé, suivant que ce système renferme simultanément ou non des atomes C_{sp} ou C_{sp} (2).

Nous avons pu récemment étendre le domaine d'utilisation de ces deux relations au cas de motifs conjugués aliphatiques comportant un ou plusieurs atomes d'oxygène [aldéhydes α-éthyléniques (3), cétones α-acétyléniques (4), esters de l'acide butyne-dioïque (5)] ainsi qu'à un système comportant deux atomes d'azote [dinitrile-acétylène (5)]. Il nous a paru souhaitable de compléter ce travail en étudiant de manière parallèle le comportement des nitriles α-éthyléniques et α-acétyléniques dont les motifs conjugués sont respectivement



(I) $C{=}C{-}C{\equiv}N$

et



(II) $C{\equiv}C{-}C{\equiv}N.$

A. *Nitriles α-éthyléniques.* — Nous avons étudié des échantillons commerciaux de pureté soigneusement contrôlée de l'acrylonitrile et de ses dérivés méthylés en positions 1 et 2. Leur structure électronique a été calculée par la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques dans l'hypothèse d'un recouvrement nul. Nous avons utilisé comme intégrales coulombiennes pour les atomes de carbone non substitués une valeur uniforme (α). Pour intégrales d'échange entre ces mêmes atomes, nous avons adopté : 0,97 β pour la liaison « double » et 0,7 β pour la liaison « simple ». En ce qui concerne la liaison (C≡N) enfin, nous avons pris

$$\alpha_N = \alpha + 1{,}5\beta \quad \text{et} \quad \beta_{C\equiv N} = 2\beta \quad (6).$$

Afin de rendre compte de l'effet perturbateur des groupements méthyle, plutôt que d'introduire le traitement classique connu sous le nom d'hyperconjugaison, nous avons préféré faire appel au procédé plus logique décrit (7) et utilisé avec succès [(6), (8)] par Julg : celui-ci consiste, comme il a déjà été exposé antérieurement (9), à adopter pour valeurs des intégrales coulombiennes correspondant aux atomes de carbone substitués les quantités

$$\alpha_i = \alpha + \delta_i \beta$$

(avec $\delta_i = -0{,}1$ par méthyle porté par l'atome considéré) et d'autre part à modifier l'intégrale d'échange entre les atomes i et j porteurs d'électrons π

en la multipliant par le facteur $[1 + (\delta_i + \delta_j)/2]$ pour les liaisons « doubles ». Pour la liaison « simple », si β' est l'intégrale d'échange correspondant à la molécule non substituée, nous avons adopté pour tenir compte de la décroissance de la perturbation, le facteur

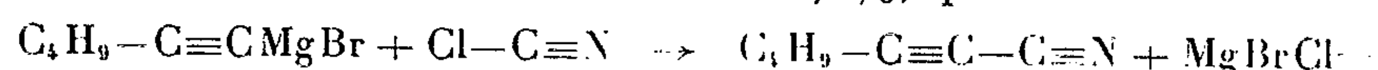
$$1 - \frac{\delta_i + \delta_j}{2}\,\frac{\beta'}{\beta}.$$

Tous les calculs ont été effectués dans l'hypothèse de la planéité des molécules étudiées. Le tableau I rassemble les résultats obtenus dans ces conditions quant aux charges (q_r), aux indices de liaison mobile (l_{rs}) et aux indices de valence libre (I_r). Signalons que I_N a été calculé à partir de la valeur $N_N = 2,00$ [10].

TABLEAU I.

Molécule								
$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$ (1 2 3 4)	l_{12}	l_{23}	l_{34}		q_1	q_2	q_3	q_4
	0,965	0,255	1,838		0,928	1,024	0,676	1,372
	I_1	I_2	I_3	I_4				
	0,767	0,512	0,639	0,162	$\sum I_r = 2,080$			
$CH_3{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}N$ (1 2 3 4)	l_{12}	l_{23}	l_{34}		q_1	q_2	q_3	q_4
	0,957	0,270	1,834		0,867	1,076	0,679	1,378
	I_1	I_2	I_3	I_4				
	0,775	0,505	0,628	0,166	$\sum I_r = 2,074$			
$CH_2{=}C(CH_3){-}C{\equiv}N$ (1 2 3 4)	l_{12}	l_{23}	l_{34}		q_1	q_2	q_3	q_4
	0,976	0,210	1,849		1,000	0,967	0,668	1,365
	I_1	I_2	I_3	I_4				
	0,756	0,546	0,673	0,151	$\sum I_r = 2,126$			
$C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N$ (1 2 3 4)	l_{12}	l_{23}	l_{34}		q_1	q_2	q_3	q_4
	1,891	0,458	1,829		0,930	0,989	0,674	1,407
	I_1	I_2	I_3	I_4				
	0,841	0,383	0,445	0,171	$\sum I_r = 1,840$			

B. *Nitrile α-acétylénique.* — Le cyano-1 hexyne-1, $C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N$, a été préparé, avec un rendement de 57 %, par la réaction suivante :



$$C_4H_9{-}C{\equiv}CMgBr + Cl{-}C{\equiv}N \rightarrow C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N + MgBrCl$$

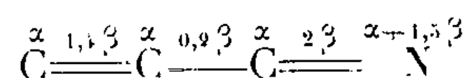
Analyse : calculé %, C 78,46; H 8,47; N 13,07; trouvé %, C 78,06; H 8,43; N 13,20. Les constantes physiques observées : $É_{13}$ 57°C; d_4^{20}, 8447; n_D^{20} 1,4486 sont en bon accord avec celles dues à Zoss et Hennion [11], soit : $É_{25}$ 70°C; d_4^{25} 0,8412; n_D^{25} 1,4467.

D'autre part, l'analyse spectrographique infrarouge de l'échantillon obtenu nous a permis de déterminer avec précision la position des bandes de vibration fondamentale des liaisons (C≡C) et (C≡N), soit

$$\nu(C{\equiv}C) : 2\,268\ \text{cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu(C{\equiv}N) : 2\,315\ \text{cm}^{-1}.$$

Enfin, la bande d'absorption ultraviolette la plus rapprochée du visible est centrée sur la longueur d'onde 236 mμ.

Le calcul de la structure électronique de ce composé a été effectué dans les mêmes approximations que celles indiquées à propos des nitriles α-éthyléniques. Les paramètres qui nous ont permis d'écrire l'équation séculaire de la molécule sont les suivants :



On trouvera les résultats essentiels du calcul dans le tableau I.

Structure électronique et effet Faraday. — Nous avons fait figurer dans le tableau II les rotations magnétiques moléculaires expérimentales (A) et calculées (B) des quatre molécules étudiées. Les quantités (B) ont été calculées à l'aide de la systématique de rotations magnétiques de liaisons de Gallais et coll. [([12]), ([13])]; le module de la liaison (C≡N) localisée (65,0 μrad) a été déduit de l'étude d'une dizaine de nitriles et dinitriles non conjugués de la série aliphatique [([14]), ([15])]. La différence E = (A) —(B) représente ce que nous avons appelé l' « exaltation de conjugaison ».

TABLEAU II.

Composé.	A (μrad).	B (μrad).	E (μrad).
$CH_2=CH-C\equiv N$	340	300	+40
$CH_3-CH=CH-C\equiv N$	402	362	+40
$CH_2=C(CH_3)-C\equiv N$	403	362	+41
		MOYENNE	+40
$C_4H_9-C\equiv C-C\equiv N$	616	576	+40

Si nous portons alors sur un graphique en E et $\sum I_r$ les points représentatifs des motifs conjugués (I) et (II), nous constatons qu'ils satisfont bien *respectivement* chacun à l'une des relations $E = a\sum I_r + b$ évoquées au début de cet article : Les nitriles α-éthyléniques appartiennent à la famille de composés dont la molécule renferme à la fois des atomes C_{sp^2} et des atomes C_{sp}, tandis que c'est l'équation valable pour les dérivés dont la molécule ne renferme qu'un seul de ces deux types d'atomes qui permet d'interpréter les propriétés du nitrile α-acétylénique étudié.

En conclusion, il s'avère donc que les deux relations linéaires obtenues présentent, en série aliphatique, un caractère de grande généralité et que leur domaine de validité s'étend à l'ensemble des motifs conjugués, que ceux-ci soient purement carbonés ou qu'ils fassent intervenir des liaisons (C=O) ou (C≡N).

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) J.-F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.
([2]) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 299.
([3]) J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2579.

([4]) Mme P. CASTAN et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1715.
([5]) J.-F. LABARRE, A. TURPIN et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2173.
([6]) A. JULG et C. FOURNON, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 597.
([7]) A. JULG, *Cours de Chimie théorique*, C. P. R., Aix-en-Provence, 1959, p. 179.
([8]) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.
([9]) A. JULG et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4001.
([10]) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 1964 (sous presse).
([11]) A. O. ZOSS et G. F. HENNION, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1152.
([12]) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.
([13]) F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2157.
([14]) F. GALLAIS et D. VOIGT, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 56.
([15]) Mme R. ALBARÈDE, *Diplôme d'Études supérieures*, Toulouse, 1963.

(*Laboratoires de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-six Ponts, Toulouse.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés photovoltaïques présentées par des couches minces d'arséniure de gallium évaporées obliquement.* Note (*) de M. **Santo Martinuzzi**, transmise par M. Louis Royer.

Une série de travaux récents [(1) à (4)] a montré que les couches minces de Si, Ge, Cd Te, et Hg Te évaporées à partir d'un creuset incliné par rapport à la normale au support, présentent à leurs extrémités, lorsqu'elles sont éclairées, des tensions électriques élevées d'origine photovoltaïque. Nous avons retrouvé un phénomène semblable pour Ga As.

Préparation des couches minces. — La méthode de préparation des couches de Ga As à partir de l'évaporation des éléments constituants a déjà été décrite (5). Seul le creuset contenant le gallium est incliné par rapport à la normale au support, puisque l'évaporation de l'arsenic ne peut pas être dirigée. Les évaporations ont été faites sous atmosphère résiduelle ordinaire ou après de nombreux balayages d'argon sous une pression de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure.

Le dispositif de mesure des propriétés photovoltaïques a été décrit dans une récente publication (4).

Résultats. — Les figures 1 et 3 donnent les caractéristiques tension-éclairement et courant-éclairement, pour des couches de Ga As préparées sous atmosphère résiduelle d'argon et définies comme suit (tableau I) :

TABLEAU I.

Nomenclature.	Nature du support.	Épaisseur moyenne (μ).	Longueur (cm).	Largeur (cm).	Température du support (préparation) (°C).	Angle d'inclinaison du creuset.	Résistance à l'obscurité et température ordinaire (Ω).
4 *h* 1	Mica	0.430	1.50	1,70	270	33°	2.10^{9}
5 *h* 1	Silice	0.400	1.15	1.80	300	25	8, 2.10^{7}
5 *h* 2	Mica	0.410	0.95	1.10	300	28	$6.13.10^{9}$
5 *h* 3	Verre	0.400	2.30	2.30	300	30	1.10^{10}
7 *h* 1	Mica	0.450	0,95	1.30	410	30	$8,75.10^{8}$

A la fin de leur préparation ces couches ne présentent pratiquement pas de propriétés photovoltaïques, tant qu'elles sont maintenues sous vide. Les propriétés n'apparaissent que lorsque les couches ont été exposées à l'air.

Les figures 2 et 3 représentent les mêmes caractéristiques pour des couches préparées sous atmosphère résiduelle normale et définies comme suit (tableau II):

TABLEAU II.

Nomenclature.	Nature du support.	Épaisseur moyenne (μ).	Longueur (cm).	Largeur (cm).	Température du support (préparation) (°C).	Angle d'inclinaison du creuset.	Résistance à l'obscurité et température ordinaire (Ω).
6*h*1...........	Verre	0,90	1,46	2,20	345	33°	$1.90.10^{8}$
6*h*2...........	Mica	0,95	0,98	2,20	350	33	$1,30.10^{9}$
8*h*1...........	Silice	0,250	0,95	1,10	385	33	$6,80.10^{10}$
9*h*1...........	Verre	0,95	1,50	1,50	365	35	9.10^{9}
10*h*3...........	Verre	1,01	1,50	1,50	320	45	$1,2.10^{10}$

Si l'on refroidit énergiquement ces couches minces sous vide, les valeurs des tensions électriques augmentent fortement, tandis que les courants débités varient très peu. Les valeurs plus élevées des tensions obtenues pour la deuxième série, et le fait que sous atmosphère d'argon, il n'y a pratiquement pas d'effet photovoltaïque, désignent l'oxygène comme principal responsable de ce phénomène. Par contre, la vapeur d'eau semble jouer un rôle inhibiteur important, puisque les mêmes couches replacées sous vide et éclairées présentent des tensions plus élevées que dans l'air ambiant.

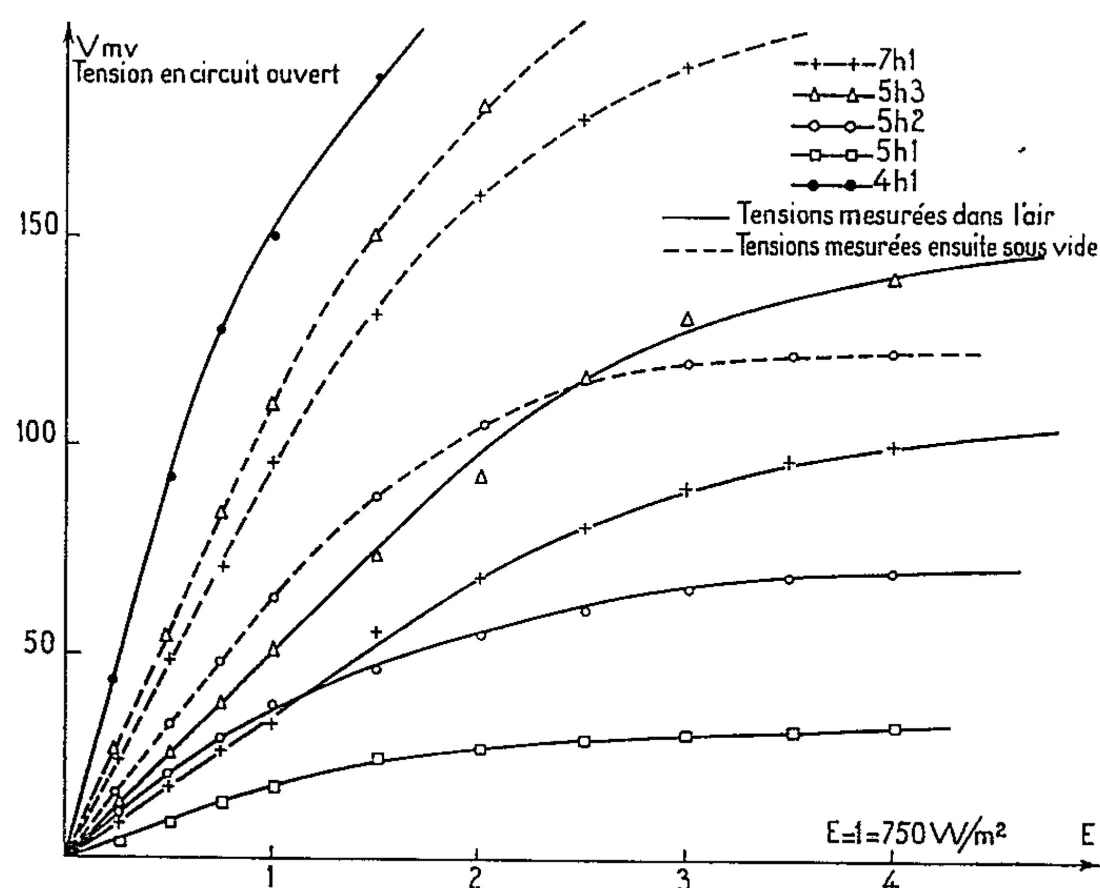


Fig. 1.

Tentative d'explication du phénomène. — Goldstein et Nikaï ont relié ce phénomène à la structure microcristalline des couches, en supposant que les valeurs élevées des tensions étaient dues à l'addition de tensions photoélectriques provenant des cristallites constituant la couche et se comportant comme des cellules photovoltaïques. Goldstein attribue ces propriétés des cristallites à une anisotropie directionnelle de croissance, Nakaï à une adsorption superficielle d'oxygène différente le long du cristallite lorsque la couche est exposée à l'air.

Ces deux hypothèses ne donnent pas entièrement satisfaction, car la première ignore l'action des gaz résiduels et la seconde ne considère que la surface extérieure de la couche mince. Or la nature du support intervient, Goldstein admet l'existence d'une épaisseur optimale pour Cd Te, et l'action de l'oxygène est prépondérante.

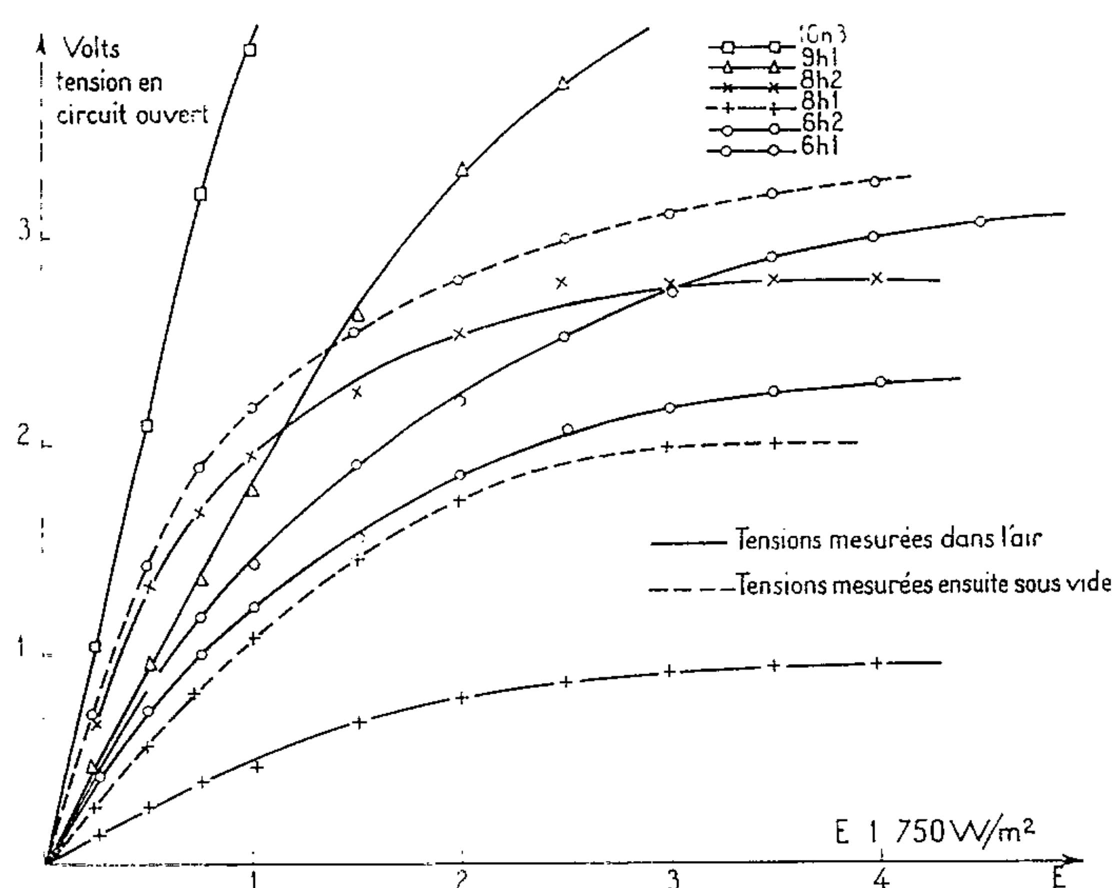


Fig. 2.

Aussi faut-il chercher un modèle qui tienne compte des observations précédentes et de l'accroissement de la tension avec la longueur des couches et l'inclinaison du creuset.

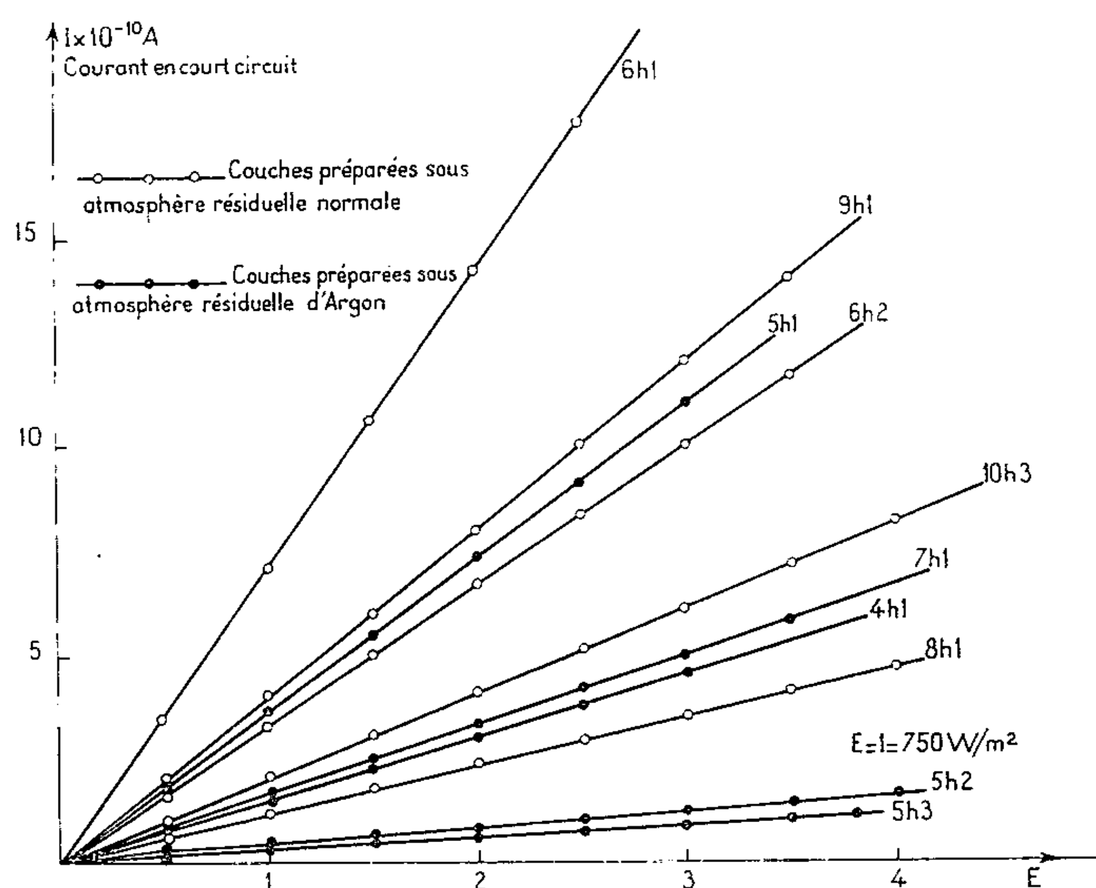


Fig. 3.

Considérons la figure 4. Au départ, la couche est granulaire, les îlots de Ga As étant séparés. Mais le support reçoit aussi des particules de gaz résiduels dont une certaine quantité est adsorbée par le support, et par les îlots de Ga As, puis, plus ou moins réémise. De ces gaz résiduels,

nous ne considérerons que l'oxygène, dont les particules retenues sont surtout celles recouvertes par la condensation du matériau évaporé.

Or la forme des îlots est dissymétrique, car une face est alimentée plus que l'autre, et non seulement la quantité d'oxygène adsorbé sur la face A dirigée vers l'évaporateur est plus importante que sur l'autre face (B) (les aires ne sont pas les mêmes), mais encore la quantité d'oxygène définitivement retenue est plus grande sur la face A puisque la condensation du matériau évaporé est plus élevée que sur la face B.

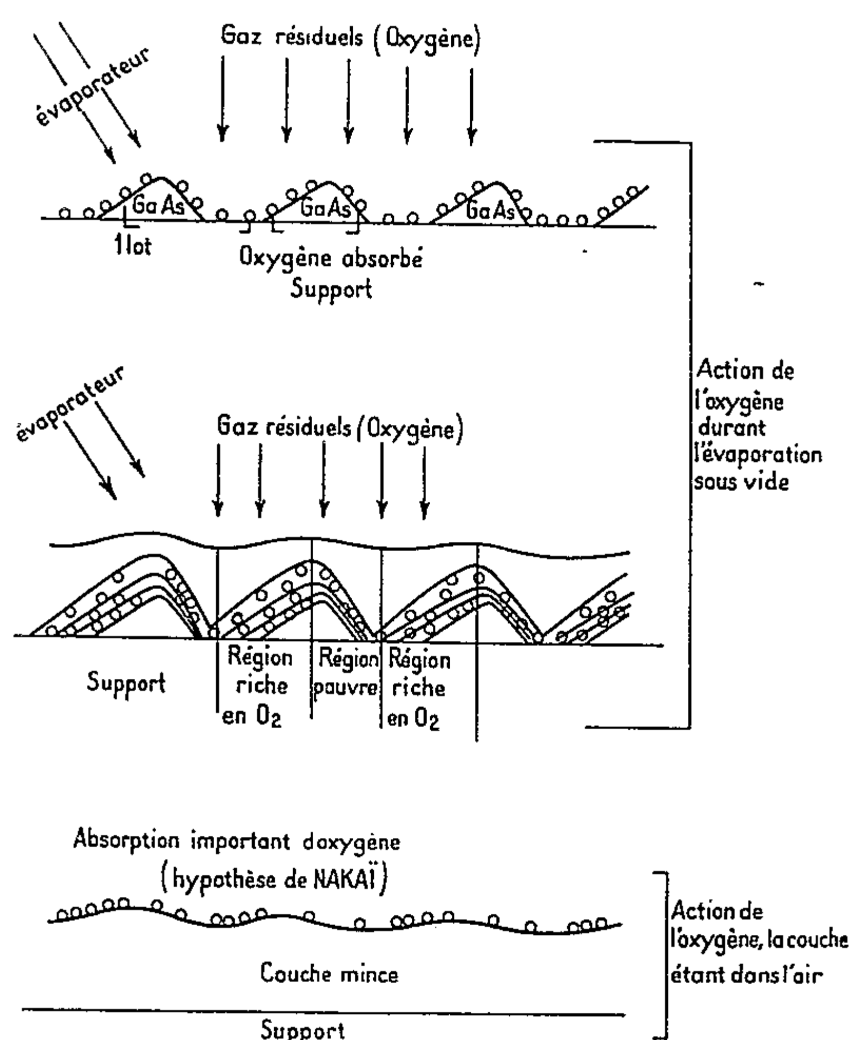


Fig. 4.

Au cours de l'évaporation, les îlots jouent le rôle de germes de cristallisation et donnent naissance à des cristallites. Ces cristallites se soudant les uns aux autres constituent une couche mince où apparaissent des zones alternativement riches et pauvres en oxygène, donc plus ou moins dopées par cette impureté, qui peuvent se comporter comme des jonctions. Évidemment une fois dans l'air, la couche peut s'oxyder suivant l'hypothèse de Nakaï.

Ce modèle expliquerait les résultats obtenus en justifiant l'influence de la nature du support agissant par sa capacité d'adsorption d'oxygène, l'influence de l'angle d'inclinaison qui accentue le dopage à l'oxygène et la proportionnalité entre les tensions mesurées et la longueur de la couche.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) B. Goldstein et L. Pensak, *J. App. Phys.*, 30, n° 2, 1959, p. 155 et 161.
(2) H. Kallmann et coll., *J. Elec. Chem. Soc.*, 108, 1961, p. 247.
(3) J. Nakaï, *Oyo Buturi*, 31, n° 4, 1962.
(4) S. Martinuzzi et J. Fourny, *Bulletin d'information du C.O.M.P.L.E.S.*, n° 5, 1963.
(5) S. Martinuzzi, *P. S. U. A.*, Alger (Sciences physiques), 8, n° 1, 1962.

POLARISATION NUCLÉAIRE. — *Mesure absolue de la polarisation dynamique nucléaire dans les cibles de grande dimension.* Note (*) de M. **Anatole Abragam**, transmise par M. Francis Perrin.

On mesure l'aimantation nucléaire de la cible par le champ qu'elle produit à l'emplacement d'une petite sonde à résonance nucléaire dont la raie de résonance est déplacée.

Dans une Note précédente [1] on avait exposé une méthode de mesure de la polarisation nucléaire, applicable à des cibles polarisées très minces, d'un volume total de l'ordre de quelques millimètres cubes. L'intérêt de cette méthode résidait dans le fait que le procédé classique où l'on mesure le rapport de signaux de résonance nucléaire dus à la polarisation naturelle des noyaux et à leur polarisation dynamique augmentée était difficilement applicable par suite de la faiblesse du signal naturel, et aussi dans le fait qu'un signal de résonance électronique intense et relativement étroit pouvait être observé. La polarisation nucléaire augmentée était alors déduite directement de la mesure du déplacement de la raie de résonance électronique, dû au champ de Lorentz, produit par les noyaux polarisés dynamiquement et « vu » par les spins électroniques. Cette méthode a été effectivement utilisée dans la première expérience de diffusion nucléaire sur cible polarisée [2].

Dans le cas des grandes cibles d'un volume de quelques centimètres cubes utilisées dans les expériences de physique à très haute énergie, il est facile d'obtenir des signaux de polarisation naturelle exploitables. Deux difficultés se présentent cependant : la première, d'ordre instrumental, et qui pourrait être palliée par une électronique appropriée, est que si le signal de polarisation naturelle est bon, le signal de polarisation augmenté, qui peut être jusqu'à 500 fois plus grand, risque de sortir du domaine de linéarité des appareils de détection; par exemple dans la détection du signal nucléaire au moyen d'un Q-mètre, cette condition de linéarité peut s'écrire

$$(1) \qquad \frac{2\pi M \eta}{\Delta H} < \frac{1}{Q},$$

où M est l'aimantation nucléaire par unité de volume, η le coefficient de remplissage de la bobine de détection, ΔH la demi-largeur de la raie de protons en gauss et Q le coefficient de surtension de la bobine. Pour le double nitrate de lanthane et de magnésium couramment utilisé pour la construction des cibles, une polarisation nucléaire de 70 % correspond à une valeur de M de 0,4 gauss, ce qui, pour un ΔH de l'ordre de 5 gauss, donne dans le premier membre de (1) une valeur de l'ordre de 0,5 η. Des coefficients de remplissage extrêmement faibles ou des coefficients

de surtension médiocres sont nécessaires pour respecter la condition (1), ce qui compromet la qualité du signal naturel.

Une deuxième complication plus fondamentale est le changement important de la forme de la raie de résonance nucléaire lorsque la polarisation nucléaire atteint des valeurs de 50 % ou plus [3]. Il ne suffit plus alors de comparer les hauteurs des signaux naturels et augmentés à une fréquence donnée mais il faut comparer les aires totales de deux courbes d'absorption correspondantes, ce qui allonge et complique la mesure.

Enfin, la méthode classique ne fournit aucun renseignement sur les inhomogénéités éventuelles de la polarisation nucléaire au sein de l'échantillon.

La méthode du champ de Lorentz est, elle aussi difficilement applicable. En effet les grandes cavités multimodes utilisées pour les cibles de grandes dimensions fournissent des signaux de résonance électronique de forme complexe et malaisément interprétables. De plus la suppression brusque par saturation de la polarisation nucléaire requise dans la méthode du champ de Lorentz [1] peut, elle aussi, être malaisée pour de grandes cibles.

La méthode proposée ici est basée sur la remarque que les grandes cibles, par suite à la fois de leur grande polarisation et de leurs grandes dimensions, possèdent des moments macroscopiques nucléaires de l'ordre de quelques unités C. G. S qui produisent dans leur voisinage immédiat des champs magnétiques de l'ordre de quelques gauss et même à quelques centimètres de l'échantillon des champs de l'ordre de la centaine de milligauss. Pour donner un exemple précis, la cible actuellement en préparation à Saclay pour une expérience de physique de haute énergie est un cylindre de double nitrate dont la longueur $2h$ est de 5 cm et le diamètre $2a$ est de 1 cm. Son axe Ox est horizontal et le champ magnétique directeur de 18 kgauss est dirigé le long de la verticale Oz. Si nous prenons comme plan yOz le plan médian du cylindre l'aimantation nucléaire M du cylindre produit au point A $(00a)$ sur la surface du cylindre un champ vertical donné avec une bonne approximation par $H_A \simeq 2\pi M[1 + (a^2/2h^2)]$. De même au point A' $(0a0)$ le champ nucléaire est donné par $H_{A'} \cong -2\pi M[1 - (a^2/2h^2)]$ de sorte que lorsque la polarisation nucléaire s'établit, il apparaît entre les champs vus par les points A et A' une différence égale à $4\pi M$.

Le principe d'une mesure absolue de la polarisation nucléaire en découle. Plaçons en A et A' deux échantillons d'une même substance possédant des raies de résonance nucléaire étroites. Si le champ de l'aimant n'est pas parfaitement homogène ou si, comme c'est du reste le cas, la cible contient des impuretés paramagnétiques qui, elles aussi, possèdent une aimantation M_e, les deux raies de résonance peuvent ne pas coïncider. Si l'on observe leur écartement avant et après l'établissement de la polarisation dynamique, la modification de cet écart donne en valeur absolue $4\pi M$ et donc la polarisation nucléaire. Il n'est pas exclu que la saturation des

transitions interdites $\omega = \omega_e \pm \omega_n$, requise par la polarisation dynamique modifie légèrement l'aimantation des spins électroniques mais comme le temps de relaxation électronique T_e est une fraction de seconde alors que le temps nucléaire T_n est de plusieurs minutes, il suffit pour s'affranchir de cet effet de couper la source d'hyperfréquence polarisatrice pendant qu'on fait la mesure. En principe on pourrait utiliser deux marqueurs donnant une raie de résonance *électronique* étroite, DPPH, silicium très dopé, lithium métallique, mais comme leur facteur g est 2 (au lieu de 2,7 pour le double nitrate de néodyme) ceci exigerait un spectromètre électronique indépendant de fréquence très différente, branché sur la même cavité, ce qui est une source de complications.

Si l'on utilise la résonance nucléaire, bien que très voisins de la cible, les échantillons d'épreuve peuvent être placés à l'extérieur de la cavité d'hyperfréquence la renfermant, ce qui simplifie considérablement la détection. Toutefois ils seront toujours à la température de l'hélium liquide et, dans ces conditions, la seule substance donnant une raie étroite est ^3He. Bien qu'il n'y ait aucune impossibilité de principe à constituer les échantillons d'épreuve par deux petits bulbes de ^3He, l'avantage de cette substance est plus apparent que réel. Par suite de l'inhomogénéité du champ produit par le moment nucléaire macroscopique de la cible, les champs aux points A et A′ diffèrent de 5 gauss environ (pour une polarisation nucléaire de 70 %) et comme ces points ne sont distants que de quelques millimètres, il en résultera pour des échantillons de dimensions linéaires de l'ordre de 1 mm une largeur d'inhomogénéité de l'ordre du gauss, de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la largeur naturelle de la résonance de ^3He. Pour cette raison et aussi à cause des complications cryogéniques que comporte l'usage de ^3He, on pourrait utiliser un échantillon fluoré comme F_2Ca qui, si le champ magnétique est orienté parallèlement à l'axe cristallin (111), possède une demi-largeur à mi-hauteur de l'ordre de 1,5 gauss seulement. Pour une polarisation nucléaire de 60 % les deux raies sont complètement séparées mais même si la polarisation est moindre on peut apprécier avec précision le déplacement des deux raies si un dispositif électronique convenable exhibe ces deux raies séparément sur un oscillographe ou un enregistreur. L'avantage d'utiliser deux échantillons dont les bobines sont alimentées par le même générateur est qu'on s'affranchit ainsi des instabilités possibles de champ et de fréquence.

Les corps d'épreuve peuvent aussi être placés à l'extérieur du cryostat en des points tels que B (0, 0, d) et B′ (0, d, 0) où $d \gg a$. Les avantages en sont les suivants : *a.* possibilité d'utiliser une sonde liquide comme l'eau dopée donnant une raie plus étroite et donc des raies bien séparées pour les échantillons B et B′, avec un bon signal sur bruit; *b.* possibilité de modifier ou dépanner les sondes sans démonter le cryostat. Naturellement la différence $H - H'$ décroît en gros dans le rapport $(OA/OB)^2$. Si l'on suppose

pour simplifier le calcul que l'aimantation M, au lieu d'être uniformément répartie sur le cylindre, est concentrée sur son axe avec une densité linéaire $\lambda = \pi a^2 M$, on calcule pour les champs magnétiques en B et B',

$$H_B = \frac{2\pi M a^2}{4 d^2} \left\{ \sin 3\varphi + 5 \sin\varphi \right\}; \qquad H_{B'} = -\frac{2\pi M a^2}{d^2} \sin\varphi \qquad \text{où} \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{h}{d}.$$

Par exemple pour $d = h$, $\varphi = \pi/4$:

$$H_B \simeq 2\pi M \left(\frac{a}{h}\right)^2 \frac{3\sqrt{2}}{4}, \qquad H_{B'} = -\frac{2}{3} H_B.$$

Pour M = 0,4 gauss,

$$\frac{a}{h} = \frac{1}{5}, \qquad H_B - H_{B'} \simeq 170 \text{ mgauss}$$

Les champs magnétiques H_B et $H_{B'}$ peuvent être modifiés par la proximité des faces polaires de l'aimant d'une façon difficilement prévisible par le calcul. Il convient toutefois de remarquer que, dans tout ce qui précède, les valeurs calculées ne servent qu'à fournir un ordre de grandeur et qu'une calibration absolue est toujours possible comme suit : après avoir préparé une solution titrée d'un sel paramagnétique, de manganèse par exemple, dont la susceptibilité et par conséquent l'aimantation sont connues avec précision, on remplace la cible par un échantillon de cette solution de forme et de volume identiques à ceux de la cible et l'on mesure $H_B - H_{B'}$ avec la même géométrie. Une solution de 1 mol-g de sel de Mn^{++} par litre donne à la température ordinaire $M_e \simeq 0,3$ gauss dans un champ de 18 kgauss.

Homogénéité de la polarisation. — La distribution de la polarisation dynamique au sein de l'échantillon est un problème préoccupant. Remarquons qu'elle peut être contrôlée comme suit. Revenant aux échantillons A et A' voisins de l'échantillon, il suffira de les déplacer le long de la surface de la cible et d'étudier la différence $H_A - H_{A'}$ en fonction de la position des échantillons en calibrant chaque fois par rapport à la solution paramagnétique d'épreuve, dont on *sait* que la polarisation est homogène.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) A. Abragam, M. Borghini et M. Chapellier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1343.

(2) A. Abragam, M. Borghini, P. Catillon, J. Coustham, P. Roubeau et J. Thirion, *Physics Letters*, 2, 1962, p. 310.

(3) C. D. Jeffries, *Dynamic Nuclear Orientation*, Interscience, 1963.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Enregistrement des traces individuelles de particules α de faible énergie dans des films de nitrate de cellulose.* Note (*) de Mme **Monique Debeauvais** et M. **Pierre Cüer**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que l'enregistrement des traces individuelles de particules dans des films de nitrate de cellulose est possible. Ces traces sont visibles au microscope optique après attaque à une solution de NaOH, lorsque l'angle d'incidence est compris entre 90 et 35°. L'efficacité d'enregistrement est totale pour des α dont l'énergie est $\leq$ 3 MeV.

On sait depuis quelques années, enregistrer et observer au microscope électronique les altérations dues aux traces de fission d'uranium dans certains solides cristallins ou non ([1]). Les dégâts permanents créés sur le passage des fragments chargés peuvent être agrandis chimiquement et deviennent visibles et mesurables comme en photographie corpusculaire au microscope optique ([1]). La méthode est avantageuse et très prometteuse, surtout en raison de son excellente discrimination entre les radiations et les pertes d'énergie spécifique et de la stabilité de certains solides envers les conditions extérieures (mica). En outre, la possibilité d'observation au microscope électronique permet des mesures de très petits parcours et par conséquent, peut laisser espérer la détermination de faibles temps de désintégration en physique corpusculaire et en physique des hyperfragments ($T < 10^{-13}$ s).

Commencée à être exploitée, surtout comme dosimètre neutronique par la fission en raison de sa souplesse, et pour l'enregistrement des ions lourds, l'avenir de la méthode paraît handicapé par la faible sensibilité intrinsèque de tous les milieux solides. Nous n'avons actuellement aucun élément expérimental ni théorique qui nous permette de préciser *a priori* que l'énergie cédée par les électrons dans les réseaux solides soit suffisante pour déclencher le seuil d'une déformation continue irréversible. En fait, même après attaque vigoureuse à l'acide fluorhydrique, les micas ne sont pas sensibles aux fins de fragments de fission, le macrolon étant plus sensible. Nous nous sommes donc efforcés dans une étude systématique, de déterminer les matériaux les plus sensibles et après de nombreux essais infructueux, nous nous sommes orientés vers les composés de nitrate de cellulose. L'enregistrement global de particules α avait déjà été obtenu en particulier par cellophane teintée ([2]), mais à notre connaissance, aucune trace α n'a été jusqu'ici présentée ([3]). Pour des raisons de commodité et des mesures d'efficacité d'enregistrement, nous avons adopté un développement des traces à une solution de soude à 20 % (52°C) durant des temps variables de quelques minutes pour le collodion et de quelques dizaines de minutes pour le celluloïd et le nitrate de cellulose et nous

avons comparé le taux d'enregistrement des particules α d'énergie variable à celui bien connu des émulsions ionographiques. Pour ces composés, le taux d'enregistrement des particules α de 3 MeV est de 100 % pour toutes les traces dont l'angle est compris entre la normale et 35° par rapport à l'horizontale. Pour des particules α de plus grande énergie, l'attaque chimique est vraisemblablement moins favorable en raison de l'absence de défauts suffisants ou continus. Pour les traces tangentielles, la pénétrabilité de la soude n'est certainement pas assez grande pour que l'attaque suffise. Des études sont encore en cours pour élucider ces points. Dans ces structures amorphes, les traces α ressemblent aux traces de fission obtenues dans les verres (4). Elles sont assez disparates et semblent dépendre de la structure et même de l'épaisseur des couches.

L'observation directe en cours des traces de particules α au microscope électronique techniquement difficile dans ces matériaux, permettra de mieux comprendre le mécanisme de la formation des traces et d'étendre le domaine des applications corpusculaires.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) R. Walker, Article d'ensemble donnant toutes les références se rapportant à ce sujet dans le *Compte Rendu de la Réunion de travail de Strasbourg sur l'enregistrement de particules chargées dans les cristaux* (13-14 mai 1963) (qu'on peut obtenir sur demande aux éditeurs P. Cüer et R. Schmitt).

(2) A. Charlesby et R. J. Woods, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 14, n° 18, septembre 1963.

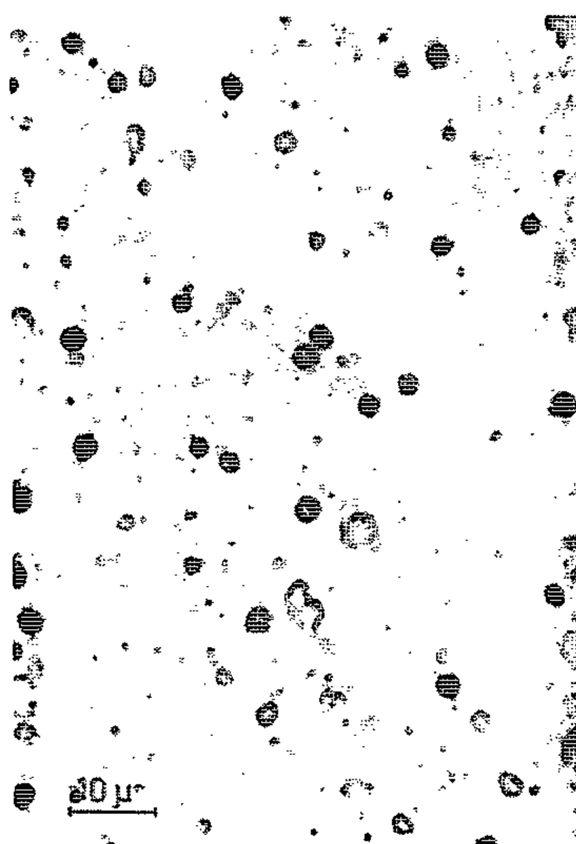
(3) Signalée par P. B. Price, Communication personnelle de R. W. Walker.

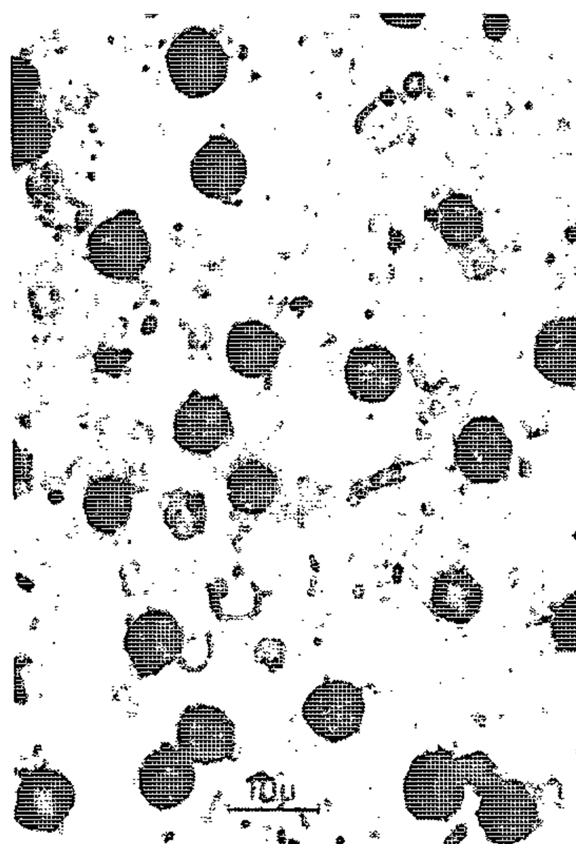
(4) R. L. Fleischer et P. B. Price, *J. Appl. Phys.*, 34, n° 9, septembre 1963.

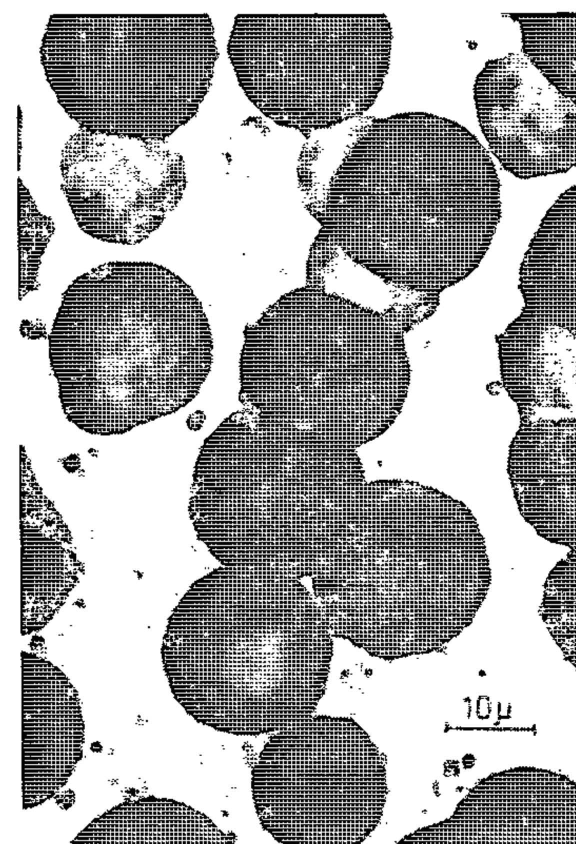
(Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg, Cronenbourg.)

TRACES α DE FAIBLE ENERGIE DANS LES NITRATES DE CELLULOSE

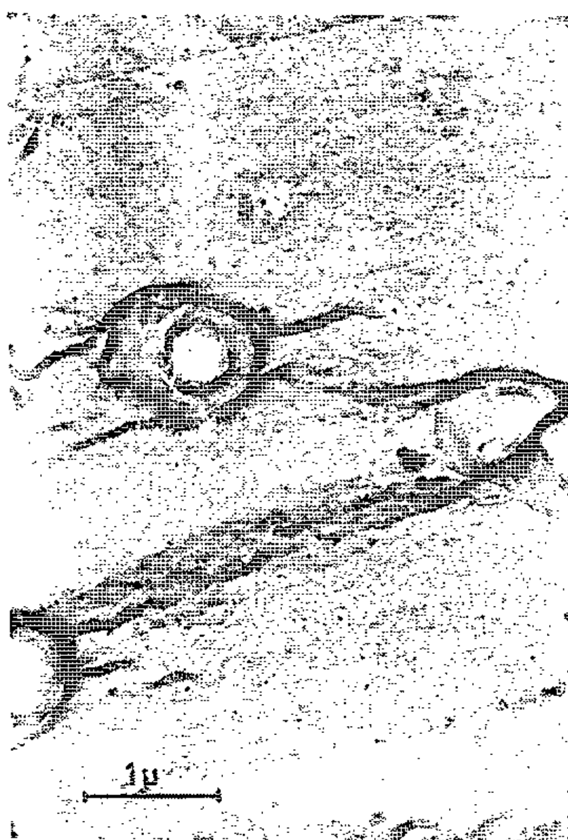
APRÈS ATTAQUE







Observation au microscope optique d'α (E ∼ 3MeV) sous angle d'incidence 85° avec l'horizontale après différents temps d'attaque (NaOH , 20 % , 52°C) 10mn , 30mn , 100mn

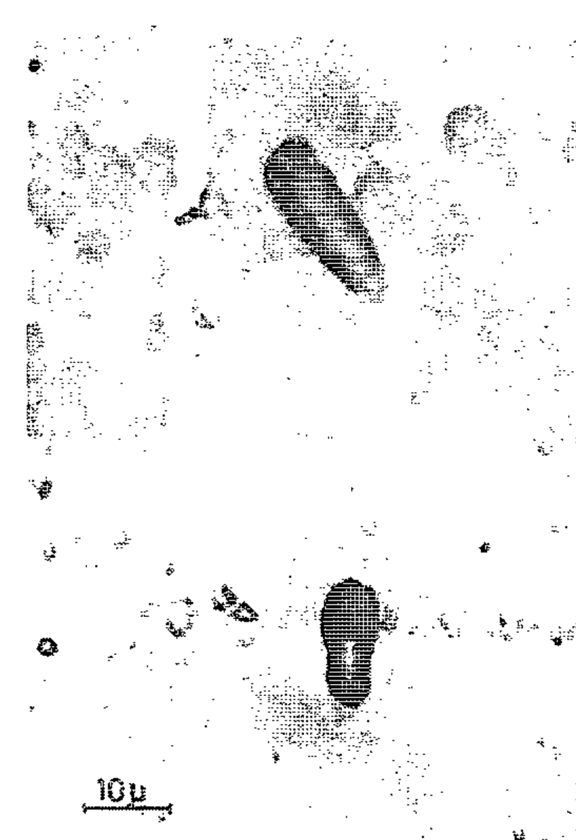


Observation au microscope électronique d'α sous angle d'incidence de 85°

(préparation ombrée au carbone)



Observation au microscope optique d'α sous angle d'incidence de 35°



Observation au microscope optique de traces de fission de l'U 235

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évolutions chimiques et structurales de catalyseurs au nickel durant leur emploi comme électrode à hydrogène d'une pile à combustible.* Note (*) de M. **Jean Bezaudun**, Mme **Gisèle Dalmai**, MM. **Boris Imelik** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

L'utilisation du nickel Raney comme électrode négative dans les piles à hydrogène a été récemment préconisée par Justi ([1]). Cet auteur a en effet obtenu des résultats très satisfaisants avec une électrode constituée d'un squelette de nickel ex-carbonyle dans lequel il a inclus des grains de nickel Raney. A 90°C, en utilisant l'argent comme électrode à oxygène, la pile débite 540 mA/cm² sous 0,7 V.

Comme on le sait, le nickel Raney est un excellent catalyseur d'hydrogénation, utilisé depuis longtemps, mais son mode d'action reste encore mal connu malgré de nombreuses études. En particulier, le mécanisme de l'adsorption chimique de l'hydrogène et la nature de l'hydrogène contenu dans le catalyseur n'ont pas encore reçu d'explication définitive. Il est établi que le nickel Raney fixe au cours de sa préparation une quantité importante d'hydrogène. Pour certains auteurs tels que Kokes et Emmett ([2]), tout l'hydrogène fixé doit pouvoir être désorbé par un traitement thermique sous vide, tandis que pour d'autres tels que Zwietering ([3]), la plus grande partie de l'hydrogène est irréversiblement fixée sur le métal et seule une faible fraction est désorbable par une action thermique.

Le nickel Raney étudié au laboratoire par Ménard, Trambouze et l'un de nous ([4]) a un comportement semblable à celui décrit par Zwietering. La controverse n'est pas encore terminée, mais il semble nécessaire de distinguer deux types d'hydrogène fixé par le catalyseur : un hydrogène adsorbé chimiquement qu'on peut désorber par un traitement thermique sous vide et un deuxième type d'hydrogène plus solidement lié au métal et qui ne peut être éliminé que par une réaction chimique ou électrochimique consommant cet hydrogène. Raney ([5]) et Vandael ([6]) admettent même la formation d'un ou plusieurs hydrures de nickel. Ménard, Trambouze et l'un de nous ([4]) ont envisagé l'existence d'une solution solide d'insertion impliquant une liaison du type $Ni^{-}H^{+}$.

L'étude d'une électrode de nickel Raney dans les conditions de fonctionnement d'une pile à combustible peut apporter des renseignements nouveaux sur ce problème. Il est possible de faire fonctionner durant un temps limité une pile à hydrogène, sans apport extérieur de ce gaz, si l'électrode négative est en nickel Raney. L'énergie est obtenue par oxydation de l'hydrogène fixé au préalable par le nickel au cours de l'attaque alcaline de l'alliage. Nous avons constaté que si la quantité d'hydrogène ainsi consommé dépasse une certaine valeur, l'électrode

s'empoisonne rapidement de manière irréversible. La réaction électrochimique provoque donc une altération du catalyseur, dont nous nous sommes proposés d'élucider la nature en étudiant d'une part la cinétique de désorption électrochimique de l'hydrogène dans les conditions de fonctionnement de la pile, résultats qui feront l'objet d'un autre Mémoire, et d'autre part, la structure superficielle de l'électrode par la diffraction d'électrons, objet de la présente Note.

Le nickel Raney utilisé a été préparé à partir d'un alliage Raney de composition AlNi. L'alliage a été traité par de la potasse 5 N d'abord à froid, puis à 80°C, comme indiqué par Ménard ([7]). Par compression à 300 kg/cm^2, on obtient des disques susceptibles d'être utilisés comme électrodes à hydrogène d'une pile à combustible que nous avons construite en plexiglass en nous inspirant de celle décrite par Verrez ([8]). L'électrode désorbée à 100°C sous vide a une surface spécifique de 68 m^2/g et contient des pores dont le rayon moyen est de l'ordre de 30 Å.

Quelques expériences ont été également faites avec une électrode constituée d'un nickel obtenu par la décomposition thermique du formiate de nickel sous vide, à 190°C suivant les indications de l'un de nous et Bachelard ([9]). Sa surface spécifique est du même ordre de grandeur que pour l'électrode précédente, 59 m^2/g, le rayon moyen des pores étant un peu plus grand, 40 Å environ. La pile fonctionne avec une électrode à oxygène en charbon actif, l'électrolyte étant une solution concentrée de potasse. Les clichés de diffraction d'électrons ont été pris par la méthode de réflexion, en désorbant sous vide, *in situ* dans l'appareil de diffraction, les électrodes lavées au préalable dans de l'eau distillée. La reprise de l'hydrogène par les électrodes qui ont fonctionné dans la pile, a été également étudiée à l'aide du montage décrit par Kagan, Bonnemay, Ménard et Trambouze ([10]).

Une électrode en nickel Raney n'ayant subi aucun traitement électrochimique adsorbe relativement peu d'hydrogène, 5 à 7 cm^3/g. Par diffraction des électrons on obtient un diagramme qui est celui du nickel métallique cubique à faces centrées. Toutefois, on observe la présence d'une raie de diffraction très faible à 1,55 Å qui peut indiquer la présence d'une autre phase, probablement une très faible quantité d'hydroxyde ou de carbonate basique de nickel.

Si l'on fait fonctionner la pile sans apport d'hydrogène jusqu'à ce que 60 cm^3/g d'hydrogène soient consommés, on trouve par diffraction des électrons que la surface de l'électrode est toujours caractérisée par la présence de nickel métallique, mais on constate de plus la présence de raies de diffraction qui s'identifient à celles de l'hydroxyde ou du carbonate basique de nickel mal cristallisé. En effet, dans les conditions où nous avons opéré, il est pratiquement impossible de distinguer ces deux composés à cause de leurs analogies structurales ([11]) et de l'inaccessibilité des petits angles de diffraction avec l'appareil que nous utilisons,

et c'est à de tels angles que se trouvent les raies caractéristiques des carbonates basiques de nickel. C'est pour cette raison que nous avons effectué par spectrographie de masse, l'analyse des gaz désorbés au cours d'un traitement thermique de l'électrode à 200°C. L'eau étant éliminée par condensation, nous avons décelé la présence d'hydrogène et de gaz carbonique. Il est donc probable que le nickel Raney contient sur sa surface non seulement de l'hydroxyde mais aussi un carbonate basique de nickel, ce qui ne saurait surprendre, l'électrolyte absorbant toujours un peu de CO_2.

Si l'on fait fonctionner la pile en consommant jusqu'à 120 cm³/g d'hydrogène, le nickel métallique a pratiquement disparu de la surface des électrodes et l'on obtient un cliché de diffraction caractéristique de l'hydroxyde ou du carbonate basique de nickel. Cependant, si l'on pulvérise la pastille et si on la remet en forme pour la soumettre à une nouvelle diffraction d'électrons par réflexion, on trouve un mélange de nickel métallique et d'hydroxyde ou carbonate basique en quantités à peu près égales. Une telle électrode est très active et réadsorbe une grande quantité d'hydrogène, 50 cm³/g environ. D'autres expériences ont d'ailleurs montré que la reprise de ce gaz est maximale pour une électrode dont 120-130 cm³/g d'hydrogène ont été consommés. Au-delà de cette limite, le volume réadsorbé décroît assez rapidement et devient pratiquement nul pour une électrode dont 160 cm³/g d'hydrogène ont été consommés au cours du fonctionnement de la pile. Le catalyseur s'empoisonne donc rapidement durant la fin de ce traitement et l'étude au diffracteur d'électrons ne permet plus de déceler que très peu de phase métallique et cela uniquement pour les électrodes pulvérisées. Enfin, les gaz recueillis par désorption sous vide à 200°C d'une telle électrode ne contiennent plus d'hydrogène, mais seulement du gaz carbonique. Il est cependant possible de provoquer une faible reprise d'hydrogène, 15 cm³/g environ, mais uniquement après que l'électrode ait été traitée sous vide à 200°C. La diffraction d'électrons permet de constater, qu'un tel traitement a entraîné la décomposition de l'hydroxyde et du carbonate basique de nickel et que l'électrode est alors constituée superficiellement d'oxyde de nickel.

L'étude des électrodes de nickel obtenu par décomposition du formiate de ce métal a apporté des renseignements complémentaires intéressants. Un tel catalyseur ne contient pas d'hydrogène en fin d'élaboration et sa surface est caractérisée par du nickel métallique sans qu'on puisse déceler la présence d'autres phases. Après mise en contact avec de l'eau, la diffraction d'électrons révèle, à côté du nickel métallique, l'apparition d'une certaine quantité d'hydroxyde de nickel. Ce catalyseur adsorbe moins d'hydrogène que le nickel Raney, 9 à 10 cm³/g. Si l'on fait des expériences analogues à celles décrites précédemment pour le nickel Raney, on obtient des résultats tout à fait comparables, compte tenu évidemment

de la faible quantité d'hydrogène fixé par ce catalyseur. En particulier, comme celles en nickel Raney, ces électrodes s'empoisonnent et cela entraîne la formation de l'hydroxyde ou du carbonate basique de nickel. Mais la transformation demeure limitée alors qu'elle est presque totale dans le cas du nickel Raney.

On peut conclure de ces expériences que le nickel Raney contient deux types d'hydrogène : un hydrogène qui est adsorbé chimiquement de manière réversible, et un autre hydrogène qu'on pourrait appeler hydrogène structural. La désorption électrochimique de l'hydrogène structural n'est pas possible sans une altération profonde du nickel Raney puisqu'elle entraîne la disparition du nickel métallique et la formation d'hydroxyde ou de carbonate basique de nickel à la surface de l'électrode. Ces observations expliquent l'empoisonnement d'une telle électrode qui ne peut plus être régénérée par une simple réadsorption d'hydrogène. En effet, la régénération thermique à 200°C sous vide qui a été proposée [12], mène à un catalyseur qui est constitué superficiellement d'oxyde de nickel et non plus de nickel métallique.

Le catalyseur obtenu par décomposition du formiate de nickel est moins actif que le nickel Raney à cause de la quantité d'hydrogène beaucoup plus limitée qu'il peut adsorber chimiquement bien que sa surface spécifique soit du même ordre de grandeur. Il est cependant intéressant de signaler que lorsque ce catalyseur est mis en contact avec l'eau il y a formation superficielle d'hydroxyde de nickel.

Il est alors probable qu'aussi bien pour le nickel Raney que pour le nickel obtenu à partir du formiate, les centres d'adsorption chimique réversible de l'hydrogène sont constitués par les atomes de nickel métallique liés à l'hydrogène structural. La nature exacte de cet hydrogène structural et son mode de liaison avec le métal restent à déterminer.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) E. Justi, *Jahrb. Akad. Wiss. Lit. Mainz*, 1955; E. Justi et A. W. Winsel, *J. Electrochem. Soc.*, novembre 1961, p. 1073 à 1079.
(2) R. J. Kokes et P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, n° 7, 1959, p. 5032.
(3) P. Zwietering, *Actes du 2e Congrès international de Catalyse*, Paris, 1, 1960, p. 1245.
(4) Ménard, Trambouze et Prettre, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 401.
(5) M. Raney, *Ind. Eng. Chem.*, 32, septembre 1940. p. 1199.
(6) C. Vandael, *Ind. Chim. Belg.*, 17, 1952, p. 581.
(7) Ménard, *Thèse*, Lyon, octobre 1962.
(8) P. Verrez, *Thèse*, C. N. A. M., Paris, juin 1960.
(9) M. Prettre et R. Bachelard, *Rev. Chim. Acad. Sc. Rép. Pop. Roumaine*, 7, 1962, p. 386-403.
(10) H. Kagan, M. Bonnemay, J. Menard et Y. Trambouze, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 931 à 933.
(11) J. Francois Rossetti et B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, 51 ,n° 9, 1954, p. 451-459.
(12) Sassoulas, *Thèse*, Lyon, novembre 1963.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
30, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Un théorème relatif à l'interprétation des diagrammes thermo-dynamiques tension*-pH. Note (*) de M. **Jean-Pierre Chevillot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le cas est envisagé de composés présentant divers degrés d'hydratation : on relie les domaines de stabilité des hydrates correspondant, dans leurs diagrammes tension-pH respectifs, à leurs stabilités thermodynamiques relatives.

On considère deux formes condensées X et Y ne différant l'une de l'autre que par leur degré d'hydratation, présentant donc le même degré d'oxydation. Dans tout ce qui suit (*fig.* 1), nous supposerons que X est la forme la plus hydratée et l'on étudie l'équilibre



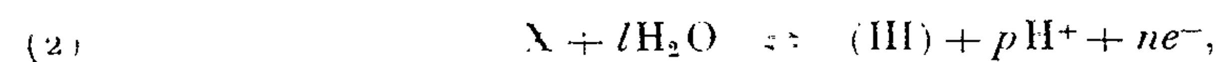
$$(1)\qquad X \rightleftharpoons Y + xH_2O,$$

X et Y donnent lieu en milieu aqueux à des équilibres électrochimiques avec les espèces (I), (II), (III), ... et l'on peut construire leurs diagrammes tension-pH respectifs [1]. On sait que les deux composés X et Y ne peuvent figurer sur le même diagramme, la réaction (1) étant purement chimique, sans caractère électro-ionique.

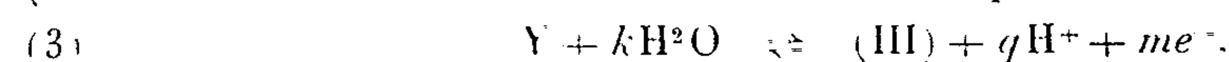
On compare alors les domaines de stabilité présentés par les composés X et Y dans chacun de ces diagrammes, schématisés sur la figure 1.

Théorème. — 1° *Les deux domaines de stabilité sont limités par des droites parallèles entre elles respectivement dans les deux diagrammes. Les deux domaines sont géométriquement semblables.*

En effet, les deux équations représentant l'équilibre des composés X et Y avec une même espèce, (III) par exemple, correspondant respectivement aux droites (2) et (3), s'écrivent



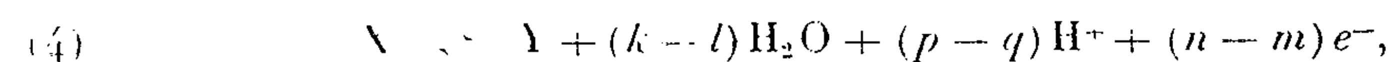
$$(2)\qquad X + lH_2O \rightleftharpoons (III) + pH^+ + ne^-,$$



$$(3)\qquad Y + kH^2O \rightleftharpoons (III) + qH^+ + me^-.$$

avec $k > l$ par hypothèse.

D'où



$$(4)\qquad X \rightleftharpoons Y + (k-l)H_2O + (p-q)H^+ + (n-m)e^-,$$

équation, qui rapprochée de (1), entraîne

$$(5)\qquad k-l=x;\quad p-q=0;\quad n-m=0;\quad p=q;\quad n=m.$$

Les droites (2) et (3) ont donc la même pente égale au rapport p/n dans les deux diagrammes.

Corollaire. — *L'un des deux domaines est géométriquement égal à l'autre ou bien l'enveloppe nécessairement, à l'exception de tout recouvrement partiel.*

Ceci résulte de ce qui précède ainsi que du fait suivant. Appelons U_{02} et U_{03} les ordonnées à l'origine des droites (2) et (3) (*fig.* 1). Celles-ci correspondent à l'oxydation des formes X et Y en l'espèce (III).

Par contre, les droites (2') et (3') représentent un équilibre où les formes X et Y sont réduites en l'espèce (I). Les droites de type (2) se situent « au-dessus » des droites de type (2'). Soient $U_{02'}$ et $U_{03'}$ les ordonnées à l'origine de ces dernières dans les deux diagrammes. On montre facilement en utilisant les raisonnements des 2° et 3° que l'inégalité

(6) $$U_{02} > U_{03} \quad \text{entraîne l'inégalité} \quad U_{02'} < U_{03'}$$

ce qui démontre le corollaire.

2° *Lorsque les deux domaines sont géométriquement égaux (superposables) les deux formes* X *et* Y *sont en équilibre thermodynamique dans les conditions considérées.*

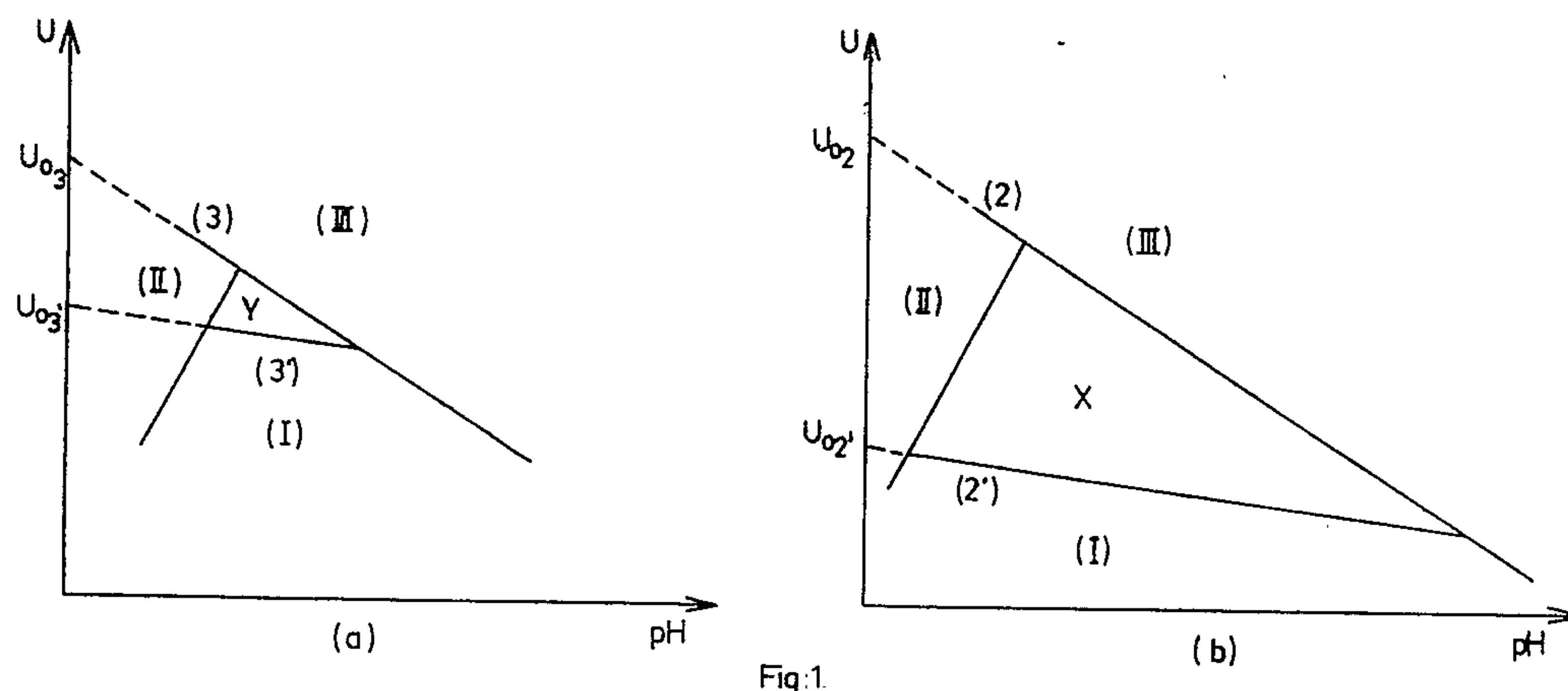


Fig. 1.

Il résulte du corollaire précédent que les droites (2) et (3) sont nécessairement, dans ce cas, confondues. On a dès lors

$$U_{02} > U_{03}$$

or,

$$U_{02} = \frac{\mu_0(\text{III}) - \mu_0(\text{X}) - l\mu_0(\text{H}_2\text{O})}{23\,060\,n},$$

$$U_{03} = \frac{\mu_0(\text{III}) - \mu_0(\text{Y}) - k\mu_0(\text{H}_2\text{O})}{23\,060\,n},$$

μ_0 désignant les enthalpies libres molaires partielles standard des composés (III), X, Y, H_2O. Il vient l'égalité

(7) $$\mu_0(\text{X}) = \mu_0(\text{Y}) + (k - l)\,\mu_0(\text{H}_2\text{O})$$

qui exprime précisément la condition thermodynamique d'équilibre de la réaction (1), où $x = k - l$, $dG = 0$ (les constituants X et Y sont des phases condensées). Les phases X et Y sont en équilibre thermodynamique l'une en présence de l'autre.

3° *Lorsque les deux domaines ne sont pas géométriquement égaux, la forme qui a le domaine de stabilité le plus grand est la forme stable en présence de celle ayant le plus petit domaine, qui est la forme instable.*

On suppose le domaine de la forme X enveloppant celui de la forme Y, dans leurs diagrammes respectifs. On a dès lors

$$U_{02} = U_{03},$$

soit

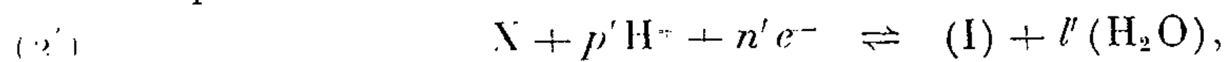
$$\mu_0(\mathrm{III}) - \mu_0(\mathrm{X}) - l\mu_0(\mathrm{H_2O}) > \mu_0(\mathrm{III}) - \mu_0(\mathrm{Y}) - k\mu_0(\mathrm{H_2O}).$$

Il vient l'inégalité

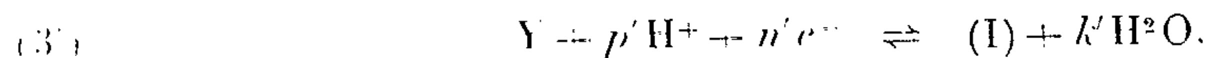
(8) $$\mu_0(\mathrm{X}) < \mu_0(\mathrm{Y}) + (k - l)\mu_0(\mathrm{H_2O})$$

qui correspond, pour l'équation (1), à dG supérieur à zéro. La réaction se fera spontanément de la droite vers la gauche, c'est-à-dire avec la transformation spontanée de la forme Y (domaine le plus petit) en la forme X (domaine le plus grand) qui est donc la forme stable thermodynamiquement dans les conditions considérées.

On remarque que les raisonnements précédents faits sur une réaction impliquant l'oxydation des formes X et Y en une espèce (III) se transposent au cas où il y a réduction en une espèce I. Ces réactions sont représentées par les droites du type (2') et (3') et les équations s'écrivent



(2') $$\mathrm{X} + p'\mathrm{H^+} + n'e^- \rightleftharpoons (\mathrm{I}) + l'(\mathrm{H_2O}),$$



(3') $$\mathrm{Y} + p'\mathrm{H^+} + n'e^- \rightleftharpoons (\mathrm{I}) + k'\mathrm{H^2O}.$$

avec

$$l' > k' \quad \text{et} \quad l' - k' = k - l.$$

Les ordonnées à l'origine des droites correspondantes sont respectivement

$$U_{02'} = \frac{\mu_0(\mathrm{X}) - l'\mu_0(\mathrm{H_2O}) - \mu_0(\mathrm{I})}{23\,060\,n'},$$

$$U_{03'} = \frac{\mu_0(\mathrm{Y}) - k'\mu_0(\mathrm{H_2O}) - \mu_0(\mathrm{I})}{23\,060\,n'}.$$

Les conditions précédentes deviennent

$$U_{02'} = U_{03'} \quad \text{et} \quad U_{02'} < U_{03'}$$

et elles conduisent aux relations (7) et (8). On vérifie bien sur ces expressions les inégalités (6). Les réciproques des énoncés découlent des raisonnements effectués.

Cette application thermodynamique des diagrammes tension-pH permet, par comparaison des diagrammes homologues de phases diversement hydratées et de même état d'oxydation, de déduire immédiatement quelle est la forme stable : naturellement cette stabilité ne dépend pas des variables pH et tension mais seulement des variables thermodynamiques usuelles.

(*) Séance du 3 février 1964.

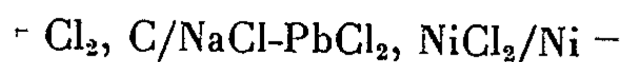
(1) M. Pourbaix, *Thermodynamique des solutions aqueuses diluées* (*Thèse*, Delft, 1945).

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et Électrochimie, Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Étude thermodynamique du chlorure de nickel dissous dans l'eutectique* $NaCl\text{-}PbCl_2$ *fondu*. Note (*) de MM. **Saul Ziolkiewicz**, **Michel Bruneaux** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons effectué l'étude thermodynamique du chlorure de nickel dissous dans l'eutectique $NaCl\text{-}PbCl_2$ fondu [1], par voie électrochimique, dans un domaine de températures compris entre 450 et 550°C.

L'étude de la chaîne galvanique suivante :



se fait à l'aide d'une cellule et d'une électrode de référence décrites précédemment [2], les dispositifs de chauffage et de mesures étant les mêmes que ceux utilisés dans l'étude antérieure.

Nous relevons trois différences de potentiel, la première entre l'électrode de référence à chlore et l'électrode de nickel ($E_{R/Ni}$), la deuxième entre une électrode de graphite et l'électrode de nickel ($E_{G/Ni}$) et la troisième entre l'électrode de référence et l'électrode de graphite ($E_{R/G}$). Nous constatons, comme dans l'étude précédente, que nous avons rigoureusement en chaque point, $E_{R/Ni} = E_{R/G} + E_{G/Ni}$, mais là encore, l'électrode de graphite n'est pas réversible et seule la différence de potentiel mesurée entre l'électrode de référence et l'électrode métallique peut être utilisée. Les mesures sont faites avec une stabilité parfaite de la f. é. m. et de la température (moins de 1 mV et de 1° de variation pour des temps allant de 30 mn à 1 h). On obtient une reproductibilité absolue des mesures à plusieurs jours d'intervalle.

Le dosage du chlorure de plomb et du chlorure de nickel nécessite une séparation de ces deux corps par fusion prolongée à 800°C avec du persulfate de potassium, on peut alors les doser séparément. Ce travail est très délicat et entraîne une assez forte incertitude sur les concentrations qui sont exprimées en fractions molaires.

La figure 1 représente les courbes obtenues pour diverses concentrations. Les équations des droites obtenues figurent dans le tableau I :

TABLEAU I.

X.	E.
0,067	$1037 - 0,40\ (t - 450)$
0,074	$1040 - 0,70\ (t - 450)$
0,098	$1025 - 0,60\ (t - 450)$
0,110	$1017 - 0,80\ (t - 450)$

Dans la figure 2, nous avons porté la valeur de la f. é. m. en fonction du logarithme de la concentration pour une température de 500°C. La dernière concentration s'éloigne de la droite, ce qu'on peut expliquer par sa valeur plus forte. La pente de cette droite diffère sensiblement de la valeur théorique de RT/2F, mais l'incertitude sur la détermination

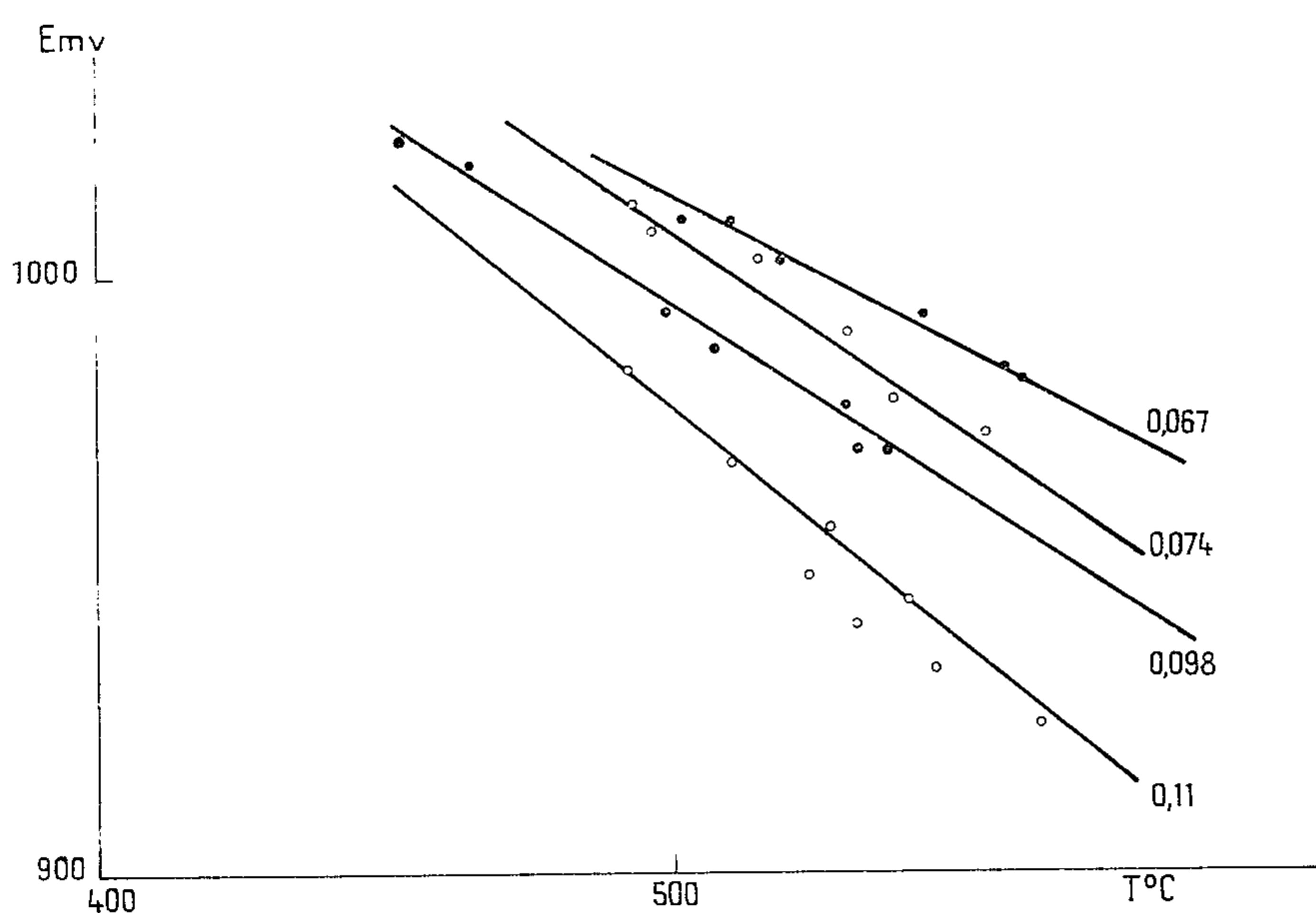


Fig. 1. — Courbes E = f(T) pour diverses concentrations.

des concentrations est très forte et peut être la cause de cet écart. Nous ne pouvons donc pas conclure.

H. J. Blickslager ([3]), pour $NiCl_2$ dissous dans KCl-NaCl et dans KCl-NaCl-LiCl a conclu à la formation d'ions complexes $NiCl_3^-$ et $NiCl_4^{=}$.

Nous pouvons calculer les valeurs des fonctions thermodynamiques de $NiCl_2$, dans lesquelles les concentrations n'interviennent pas. Ces

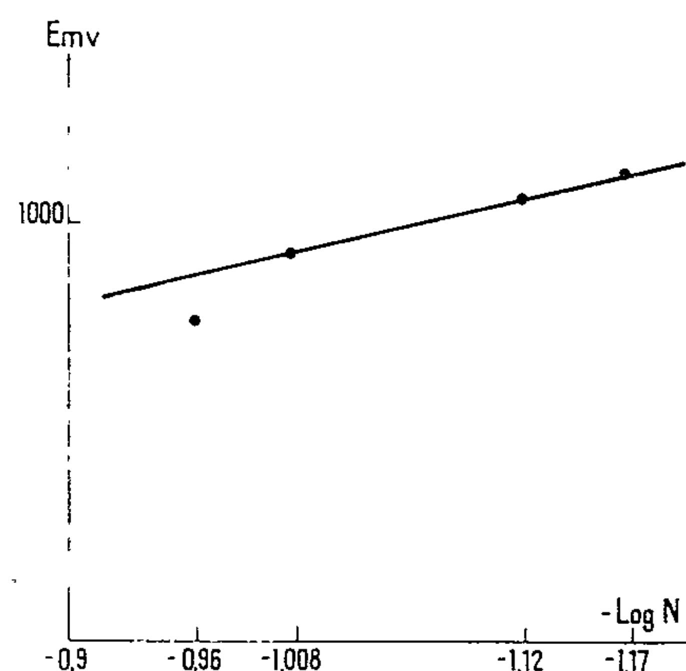


Fig. 2. — Courbe E = f(Log N).

fonctions nous donnerons des renseignements sur le comportement du bain.

Le tableau II indique les valeurs des fonctions thermodynamiques standards pour $NiCl_2$ calculées à partir des valeurs données par K. K. Kelley (4). H_0 est l'enthalpie molaire standard, S_0 l'entropie molaire standard et G_0 l'énergie libre molaire standard.

TABLEAU II.

Fonction.	Température (°C).	Tableau des fonctions.	Valeur moyenne.
H_0	450	−73,860 k/cal/mole	−73,530 kcal/mole
	500	−73,505 »	
	550	−73,220 »	
S_0	450	−32,13 cal/mole/deg	−31,51 cal/mole/deg
	500	−31,20 »	
	550	−30,71 »	
G_0	450	−50,26 k/cal/mole	−48,89 kcal/mole
	500	−49,40 »	
	550	−47,02 »	

Le tableau III indique les valeurs des fonctions thermodynamiques de $NiCl_2$ calculées à partir de nos résultats expérimentaux (H_1, S_1, G_1) et les valeurs des fonctions thermodynamiques molaires partielles ($\overline{H}_1 = H_1 - H_0$, $\overline{S}_1 = S_1 - S_0$, et $\overline{G}_1 = G_1 - G_0$).

TABLEAU III.

Température (°C).		N_1. 0,067.	0,074.	0,098.	0,110.
	H_1 (kcal).....	−61 ±4	−73 ±5	−67 ±5	−74 ±5
	$\overline{H}_1$ »	12	0,5	6,1	−0,5
	S_1 (cal/deg)..	−18,5±2	−34 ±5	−27 ±4	−37 ±2
	$\overline{S}_1$ »	13	3,5	4,5	−5,5
A 450.	G_1 (kcal).....	−47,9±0,5	−48,0±0,5	−47,3±0,5	−47,0±0,5
	$\overline{G}_1$ »	2,3	2,2	2,9	3,2
A 500.	G_1 »	−46,8	−46,5	−45,8	−45,1
	$\overline{G}_1$ »	2,6	2,9	3,6	4,3
A 550.	G_1 »	−45,6	−44,9	−44,4	−43,3
	$\overline{G}_1$ »	1,4	2,1	2,6	3,7

On voit, d'après ces résultats, que les valeurs des fonctions thermodynamiques de $NiCl_2$ sont très proches des valeurs standards, les fonctions molaires partielles étant très faibles.

L'écart entre la valeur moyenne de l'énergie libre et la valeur standard est de 5 %. Pour l'enthalpie il est de 7 % et pour l'entropie de 12 %.

Ces écarts sont dans les marges d'incertitude.

La réaction de la cellule est donc dans les sens de la formation de $NiCl_2$ et l'on peut écrire la réaction chimique classique



$$Ni + PbCl_2 \rightarrow NiCl_2 + Pb.$$

Cette réaction est couramment employée pour obtenir des chlorures métalliques anhydres.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) J. Timmermans, *The physical constant of binary system in concentrated solutions*, 3, p. 34.

(2) M. Bruneaux, S. Ziolkiewicz et G. Morand, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3591.

(3) H. J. Blikslager, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas*, 46, 1927, p. 305.

(4) K. K. Kellog, *Unit. Stat. dept. of the Bureau of mines*, Bull. 476.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la capacité différentielle d'une électrode de platine lisse au contact d'un mélange de sels fondus.* Note (*) de M. **Roger Pineaux**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la capacité différentielle et de la résistance d'une micro-électrode de platine au contact d'un sel fondu doit permettre de mieux comprendre la structure de l'interface en l'absence de molécules dipolaires telles que les molécules d'eau. Ces dernières sont en général tenues pour partiellement responsables de la dispersion de la capacité et de la résistance avec la fréquence dans les mesures sur les électrodes solides. Il est intéressant d'étudier ces électrodes au contact d'un milieu sans solvant.

L'électrolyte utilisé est un mélange de nitrates alcalins fondant à 120° et contenant 54,54 % KNO_3, 18,18 % $NaNO_3$ et 27,28 % $LiNO_3$.

— La microélectrode de platine est obtenue et mesurée par la méthode de J. Clavilier ([1]).

La cellule de mesure (*fig.* 1) est constituée par un cylindre en téflon de 70 mm de diamètre. Ce matériau présente plusieurs avantages :

— Son pouvoir isolant lui donne une grande inertie thermique, ce qui permet de maintenir la température constante à ± 0,°2 près pendant les 8 à 15 jours d'une expérience.

— Il n'est pas altéré dans les conditions de l'expérience pendant plus de six mois.

— Il est relativement facile à travailler ce qui permet un centrage précis de la microélectrode.

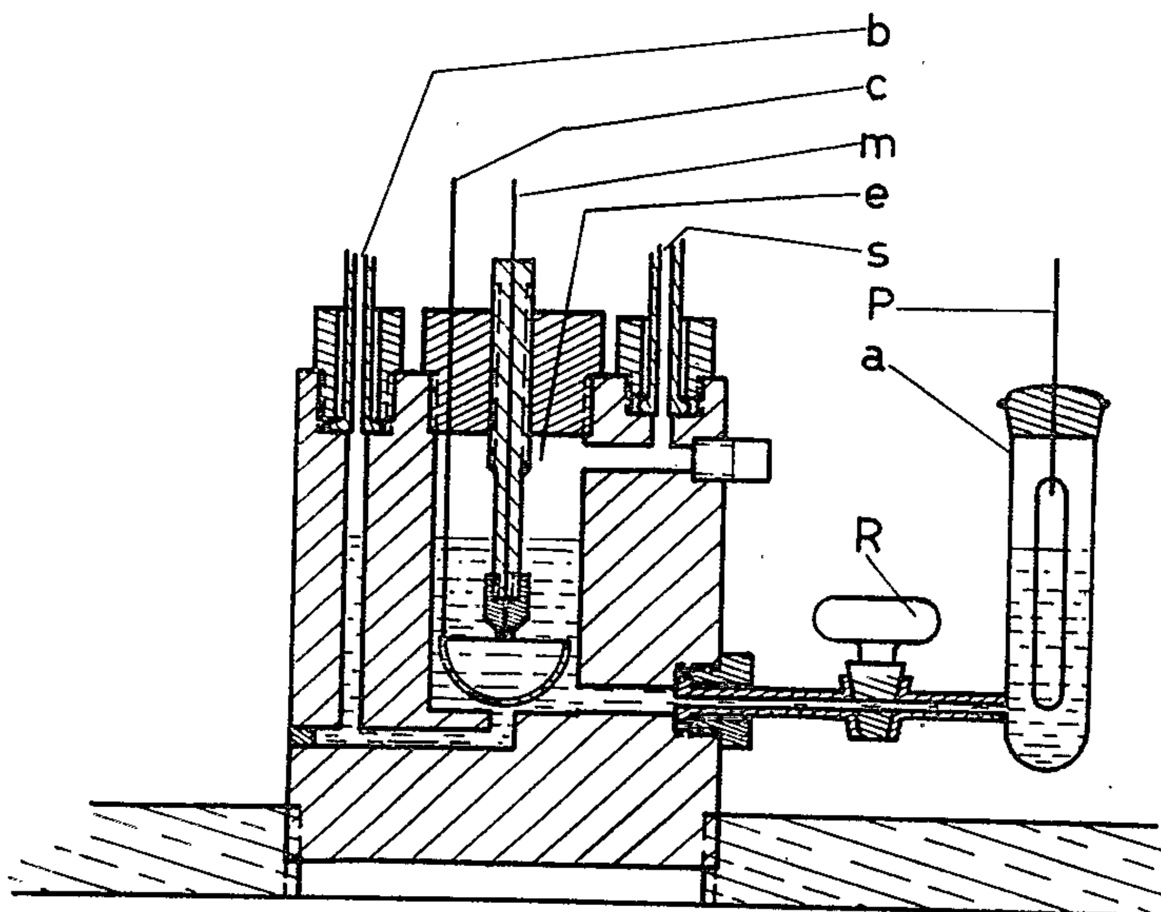


Fig. 1.

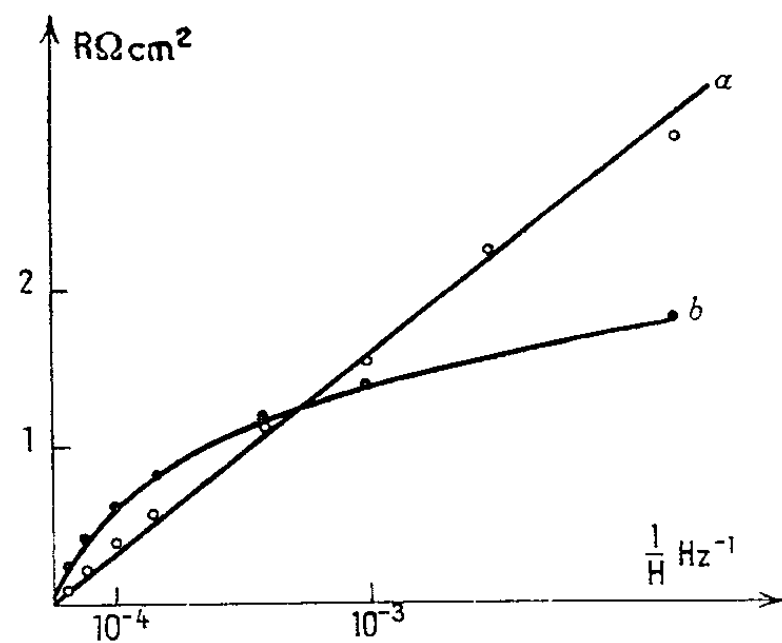


Fig. 2.

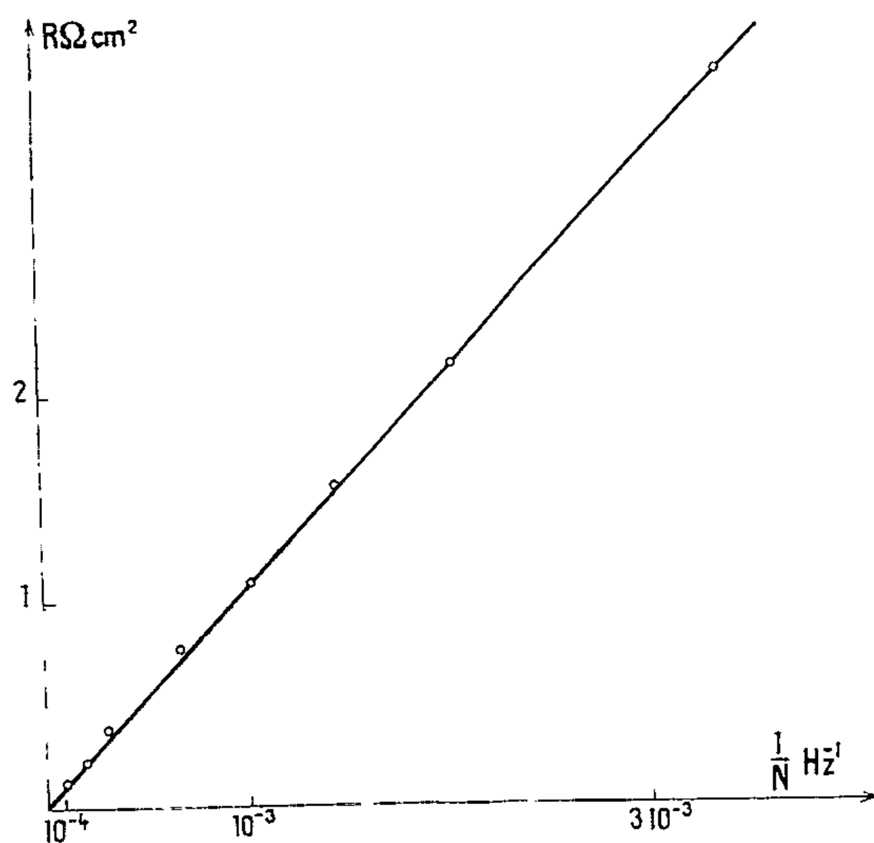


Fig. 3.

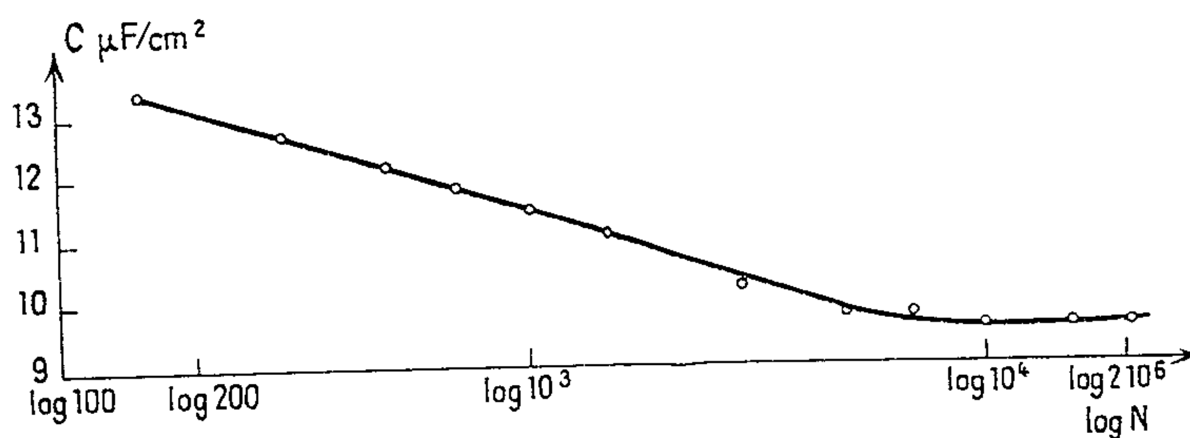


Fig. 4.

Fig. 1 à 4. — Une autre entrée de gaz semblable à (*s*), un autre compartiment en pyrex semblable à (*a*) et un compartiment pour la mesure de la température ne figurent pas sur ce schéma.

— Son utilisation évite les risques de rupture, constatés au cours de solidifications fortuites dans des récipients en verre « pyrex ».

Au centre du cylindre en téflon est creusé le compartiment d'étude (*e*) qui contient la microélectrode de platine (*m*) et une contre-électrode

de mesure (c). Cette dernière est constituée par une grille hémisphérique de platine platiné ayant 20 mm de diamètre.

— Le compartiment de mesure communique avec deux compartiments en verre « pyrex » (a) contenant chacun une électrode Ag/AgCl (P) plongée dans le même eutectique additionné de 1 % de KCl. Cette électrode Ag/AgCl a été étudiée auparavant dans ce même milieu ([2]). Une de ces électrodes est utilisée comme contre-électrode de polarisation de la microélectrode, l'autre sert de référence. La diffusion des ions (Cl^-) vers le compartiment central est évitée grâce à deux robinets (R) en verre pyrex. L'expérience montre que ces robinets résistent à la solidification du sel.

Pendant chaque expérience un lent courant d'argon, préalablement chauffé et désséché balaye la surface de l'électrolyte. On peut également faire barbotter l'argon au sein de l'eutectique grâce à l'arrivée (b).

— La mesure de l'impédance de la cellule s'effectue à l'aide d'un pont dans lequel la résistance et la capacité variables sont montées en série. Le signal alternatif est d'une amplitude telle qu'il ne perturbe pas l'équilibre du pont.

— Les résultats indiqués dans cette Note sont relatifs au système platine/eutectique fondu, étudié uniquement au potentiel d'équilibre à une température de 135°.

— L'étude de la variation de la résistance, déduction faite de la résistance à fréquence infinie en fonction de la fréquence montre la grande importance de la purification des sels.

La courbe (a) (*fig.* 2) est obtenue au début de l'expérience dès que l'équilibre thermique est atteint, soit environ 10 mn après la mise de l'eutectique dans la cellule. La courbe (b) est obtenue 2 h plus tard. Cette courbe montre que la résistance devient proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la fréquence. C'est ce résultat qui est le plus généralement admis lorsque la variation de la résistance avec la fréquence est indiquée avec précision [([3]), ([4])]. La courbe de la figure 3 est obtenue avec des sels purifiés de la façon suivante. Chaque sel est dissous à chaud dans de l'eau tridistillée. La solution est filtrée au début de la recristallisation sur un verre fritté. Le sel recristallisé est ensuite desséché à 150°. Le mélange eutectique est fondu vers 150° pour éviter un début de décomposition. Dans ces conditions les résultats obtenus sont identiques pendant plus de 8 jours et la résistance reste bien proportionnelle à l'inverse de la fréquence entre 150 et 20 000 Hz. A très basse fréquence, un léger écart entre la courbe expérimentale et la droite, montre que la résistance devient proportionnelle à $1/N^2$.

— La courbe de la figure 4 indique la variation de la capacité avec le logarithme de la fréquence entre 150 et 20 000 Hz. La relation est linéaire de 150 à 7 000 Hz; à partir de cette valeur la capacité reste constante à la précision des mesures.

Cette série d'expériences montre bien que pour l'eutectique étudié, comme pour les solutions aqueuses ([2]) au potentiel d'équilibre, la résistance est proportionnelle à la période. La proportionnalité à la racine carrée de la période étant due aux impuretés. D'autre part toujours comme pour les solutions aqueuses la capacité différentielle est proportionnelle au logarithme de la fréquence.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) CLAVILIER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3889.

([2]) M. BONNEMAY et R. PINEAUX, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1774.

([3]) BUKYN, UKSHE et LEYKIS, *Dok. Akad. Nauk.*, 135, n° 5, 1960, p. 1183-1186.

([4]) O. L. HILL, G. J. HILLO, L. YOUNG et J. O. M. BOCKRIS, *J. Electroanalytical Chem.*, 1, 1959, p. 79.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude comparée des transformations allotropiques de l'uranium fritté et de l'uranium massif.* Note (*) de MM. **Bernard Pinteau**, et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude comparée des transformations allotropiques de l'uranium fritté et de l'uranium massif a permis de constater l'influence de la porosité associée à la présence d'un faible pourcentage d'oxyde aussi bien sur l'amplitude des anomalies dilatométriques liées aux transformations allotropiques α/β et β/γ que sur les températures de ces anomalies, étudiées conjointement par analyse thermique.

Lors d'études précédentes portant sur des agglomérés de poudre d'uranium d'origine calciothermique (1), nous avons déterminé par dilatométrie isotherme la cinétique de densification par frittage des trois phases α, β, γ [(2), (3)]. L'étude dilatométrique de la courbe de chauffe à 150°/h, jusque dans le domaine γ, sous vide secondaire ($\leq 5.10^{-6}$) d'un comprimé (poids 6 g; pression : 6 t/cm²), nous a permis de constater les phénomènes suivants (*fig.* 1) :

— lors du chauffage, la valeur de l'amplitude de la transformation α/β est anormalement faible et celle de β/γ n'est pas observée du fait que le retrait rapide dû au frittage en phase γ la masque totalement;

— au refroidissement, les amplitudes augmentent mais sont toujours plus faibles que celles observées sur l'uranium massif, surtout pour γ/β;

— les températures des débuts de transformation sont notablement élevées au chauffage et abaissées au refroidissement, les transformations étant par ailleurs très étalées en température.

Si ces phénomènes peuvent être reliés à la présence de la porosité au sein de chaque fritté, on doit donc observer leur évolution lorsqu'on examine des échantillons frittés différemment.

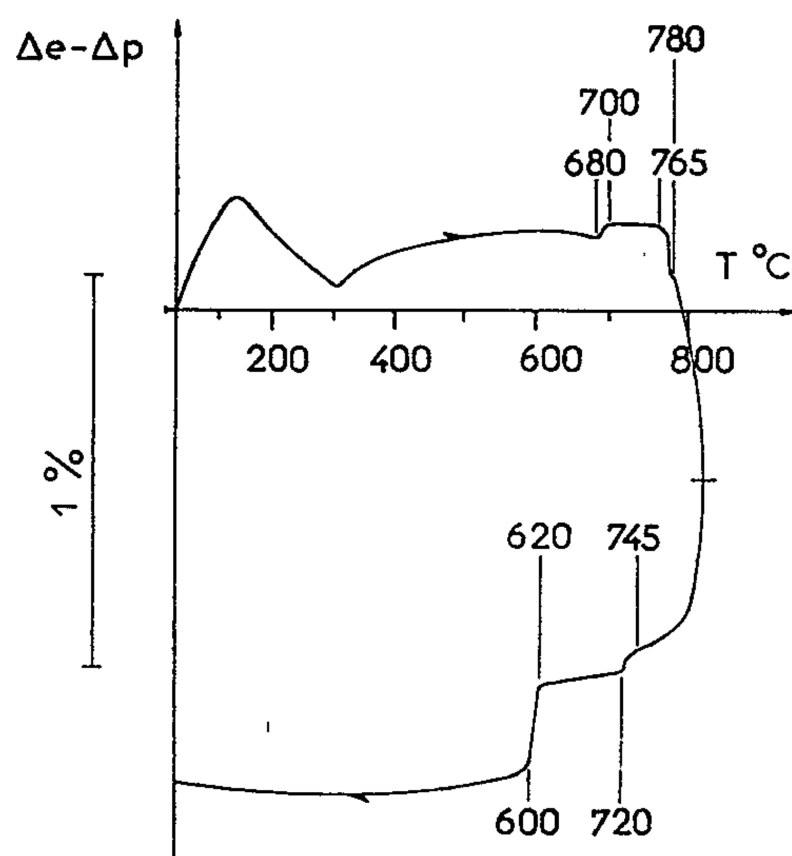


Fig. 1. — Courbe de dilatométrie différentielle d'un comprimé (6 g, 6 t/cm²).

Nous avons effectué une étude dilatométrique comparative entre produits frittés et produits massifs. Les divers matériaux ainsi comparés étaient :

— des échantillons comprimés à 6 t/cm² et frittés 2 h à 800°C (densité finale : 14,30 g.cm^{-3});

— des échantillons comprimés à 6 t/cm² et frittés 96 h à 1000°C (densité finale : 17,40 g.cm^{-3});

— des échantillons massifs (élaborés suivant le procédé classique de réduction de UF_4 par le calcium ou d'origine électrolytique) (densité : 18,90 g.cm^{-3}).

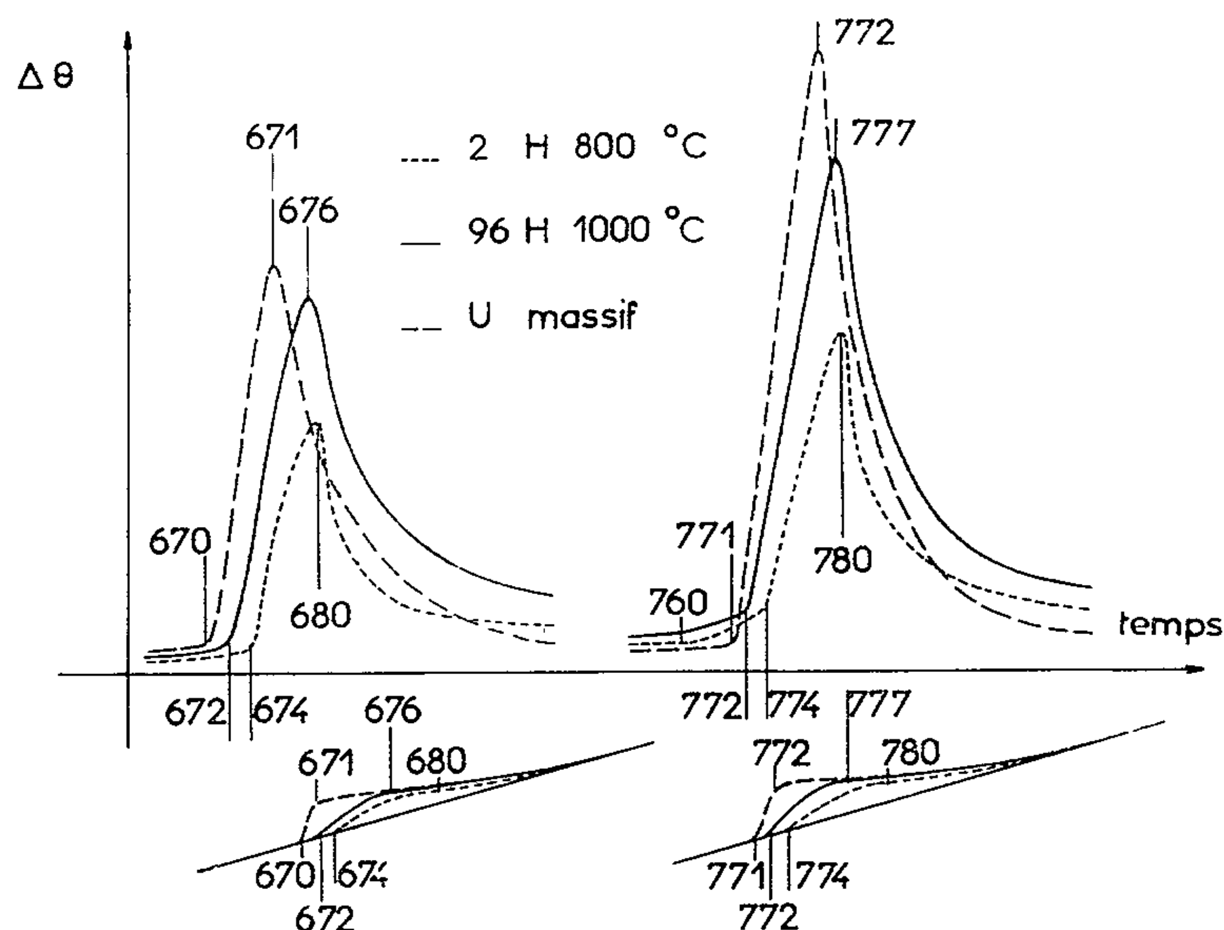


Fig. 2. — Courbes d'analyse thermique simple et différentielle.

Du fait de l'anisotropie de dilatation très importante de l'uranium on sait que d'un cycle dilatométrique à l'autre, les valeurs des amplitudes des transformations allotropiques peuvent être différentes; c'est pourquoi, pour chaque échantillon étudié, nous avons effectué 15 cycles dilatométriques successifs de façon à obtenir un ordre de grandeur moyen de ces amplitudes. La figure 3 rassemble les résultats observés. On constate en premier lieu que les moyennes arithmétiques des amplitudes de transformation (aussi bien pour α/β que pour β/γ) sont plus importantes lorsqu'on considère les échantillons les plus frittés, donc les plus denses. Par ailleurs ces valeurs demeurent inférieures à celles observées pour l'uranium massif, quelle que soit son origine. Enfin, les valeurs mesurées pour les échantillons massifs sont elles-mêmes légèrement inférieures aux valeurs théoriques calculées ([4]) qui sont respectivement :

$$\left.\begin{array}{ll}\alpha/\beta : & -0,36\ \% \\ \beta/\gamma : & +0,23\ \%\end{array}\right\}\ \text{(variation de longueur)}.$$

Pour tenter d'expliquer ces phénomènes, nous pensons que la présence d'une porosité d'autant plus importante que l'échantillon est moins bien fritté (porosité totale de 24 % pour un échantillon fritté 2 h à 800°C, et de 8 % pour un échantillon fritté 96 h à 1000°C) puisse absorber une partie notable des déformations produites lors du passage des points de transformation. D'autre part, les températures de début et fin de transformation ont été mesurées à partir des courbes dilatométriques (*fig.* 3),

ESSAIS	DENSITÉS	AMPLITUDES TRANSFORMATIONS %				TEMPÉRATURES TRANSFORMATIONS °C							
						DILATOMÉTRIE				ANALYSE THERMIQUE			
		$\alpha \to \beta$	$\beta \to \alpha$	$\beta \to \gamma$	$\gamma \to \beta$	$\alpha \to \beta$	$\beta \to \alpha$	$\beta \to \gamma$	$\gamma \to \beta$	$\alpha \to \beta$	$\beta \to \alpha$	$\beta \to \gamma$	$\gamma \to \beta$
2 H		0.065	-0.075			665	631	763	760	674	634	774	748
	14.30	moy: 0.18	moy: -0.20	moy: 0.021	moy: -0.053								
800 °C		0.24	-0.28			676	621	780	749	680	630	780	750
96 H		0.19	-0.115	0.045	-0.08	662	635	761	759	672	639	772	754
	17.40	moy: 0.25	moy: -0.26	moy: 0.056	moy: -0.115								
1000 °C		0.295	-0.30	0.068	-0.145	672	624	779	745	676	637	777	759
U massif		0.20	-0.15	0.060	-0.125	662	640	768	756	669	646	767	757
	18.86	moy: 0.30	moy: -0.28	moy: 0.070	moy: -0.165								
(technique)		0.335	-0.31	0.087	-0.20	670	630	778	740	670	648	769	754
U massif		0.30	-0.16	0.10	-0.145	660	645	770	760	670	650	771	758
	18.90	moy: 0.33	moy: -0.29	moy: 0.164	moy: -0.17								
(electro.)		0.40	-0.35	0.22	-0.20	670	635	778	750	671	656	772	766

Fig. 3. — Tableau récapitulatif des valeurs des amplitudes et des températures des transformations.

ainsi que par analyse thermique. La figure 2 représente conjointement les courbes d'analyse thermique simple et différentielle, enregistrées sous vide secondaire avec une vitesse de chauffe de 300°/h. On peut constater que pour les échantillons frittés, les débuts de transformation sont plus

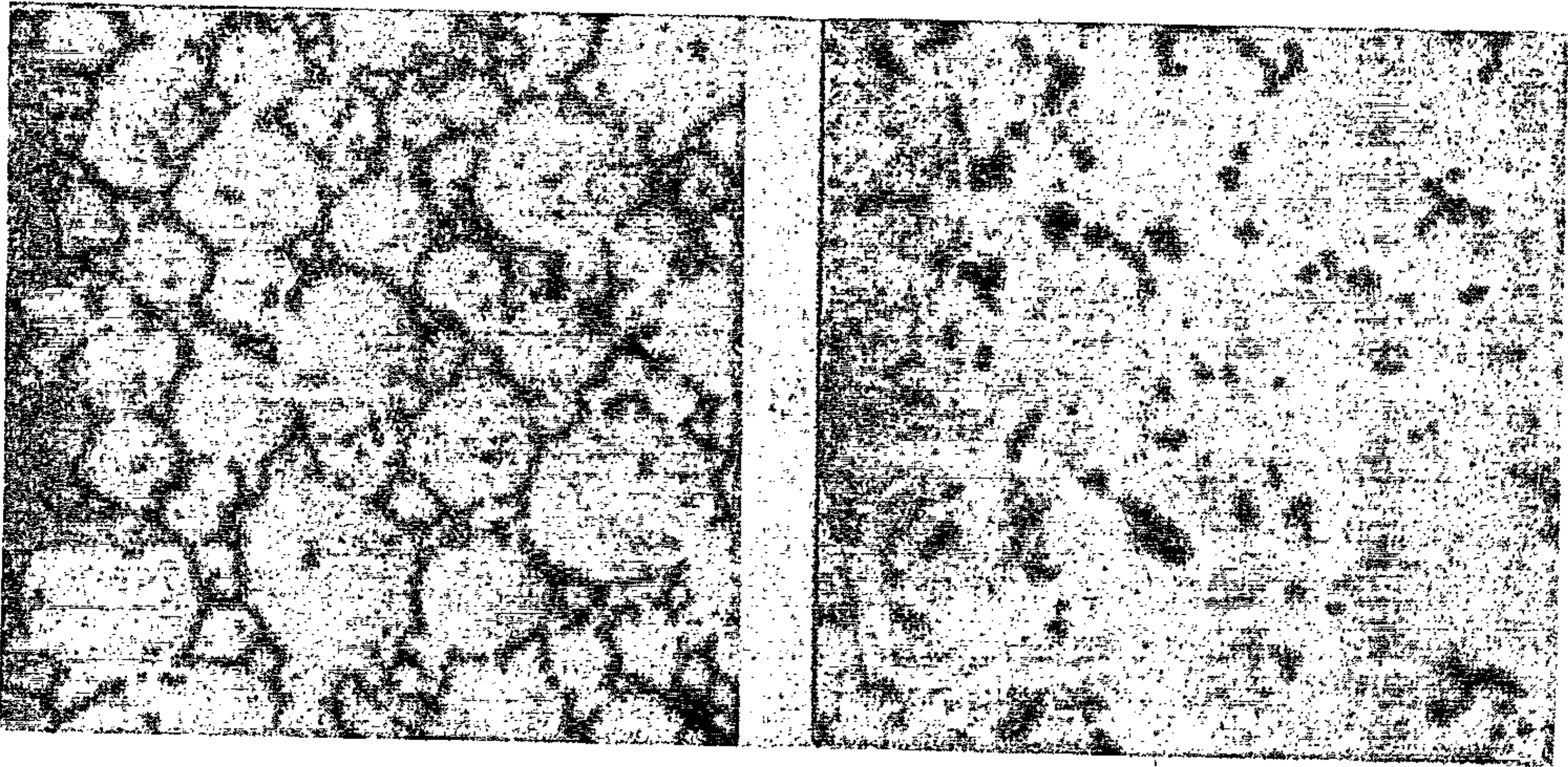


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Micrographie d'un échantillon fritté 2 h à 800°C (G × 1500).
Fig. 5. — Micrographie d'un échantillon fritté 96 h à 1000°C (G × 1500).

progressifs et les pics étalés; par contre pour un uranium massif les transformations débutent brutalement et s'étalent sur un intervalle de température moindre (*voir* également *fig.* 3).

Nous pouvons ainsi constater par étude dilatométrique et par essai d'analyse thermique, que plus l'uranium fritté est poreux, plus ces températures sont élevées au chauffage et abaissées au refroidissement.

Nous pensons que le phénomène observé doit être relié à la présence d'une certaine quantité d'oxyde (0,2 à 0,5 % en poids) au sein des frittés. Pour des durées de frittage relativement peu importantes à 800°C, les pellicules d'oxyde recouvrant initialement chaque granule de la poudre de départ ne sont pas sensiblement perturbées (*fig.* 4). Par contre, pour des durées de frittage assez longues à température plus élevée (1000°C par exemple) on observe un changement notable dans la répartition de l'oxyde qui a tendance à coalescer (*fig.* 5). Dans ces conditions, la conductibilité thermique des deux types de frittés étudiés doit être très différente selon la distribution de l'oxyde présent. En outre, la diminution de la porosité qui a lieu parallèlement à la coalescence de l'oxyde doit contribuer également à améliorer les échanges thermiques.

En conclusion, on peut donc penser que l'existence d'une certaine porosité au sein de chaque fritté est responsable des faibles valeurs des amplitudes de transformation observées. En outre la répartition de l'oxyde associé à la présence de la porosité plus ou moins importante, affecte les températures des transformations allotropiques. Ces phénomènes d'isolement thermique ont déjà été constatés par Adda [5]; en effet, lors de son étude de la cinétique de l'oxydation de l'uranium dans l'air, cet auteur a pu constater la formation d'une couche d'oxyde isolant l'échantillon et provoquant une élévation de température pouvant atteindre 200°C, par suite de la non-évacuation de la quantité de chaleur produite par la réaction d'oxydation.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) J. Dubuisson, E. Le Boulbin et C. Moranville, Rapport intérieur C. E. A. n° 406.
(2) B. Pinteau, G. Cizeron et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1149.
(3) B. Pinteau et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3903.
(4) P. Chiotti, H. H. Klepfer et P. W. White, *Trans. A. S. M.*, 1959.
(5) Y. Adda, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1955.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Rôle de la pureté du métal dans la sulfuration du fer.*

Note (*) de M. **François Jamin-Changeart** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des observations micrographiques effectuées après sulfuration nous permettent de mettre en évidence le comportement variable du fer suivant son degré de pureté, vis-à-vis du phénomène de corrosion par l'hydrogène sulfuré. Parallèlement l'étude des interfaces métal-sulfure révèle une relation entre l'aspect des interfaces et la pureté du métal.

Les essais de sulfuration sont réalisés par les mêmes méthodes et sur les mêmes catégories de fer que dans les travaux précédents [1]. Après trempe ou refroidissement lent les échantillons sont enrobés dans une résine. Un polissage mécanique des sections planes permet de révéler la structure du métal et du sulfure. L'examen micrographique des échantillons de fer met en évidence deux couches successives de cristaux (*fig.* 1) :

— une couche externe, peu adhérente, massive qui est constituée de grands cristaux;

— une couche interne formée de cristallites très fins fortement adhérents au métal. Son épaisseur est variable et dépend du degré de pureté du métal.

Ces deux couches sont séparées par de nombreuses petites fissures qui prennent vraisemblablement naissance au cours de la sulfuration par suite des contraintes compressives et thermiques qui existent entre les deux couches.

L'analyse aux rayons X de la pellicule peu adhérente indique qu'il s'agit de sulfure de fer FeS; quelques raies supplémentaires peuvent être

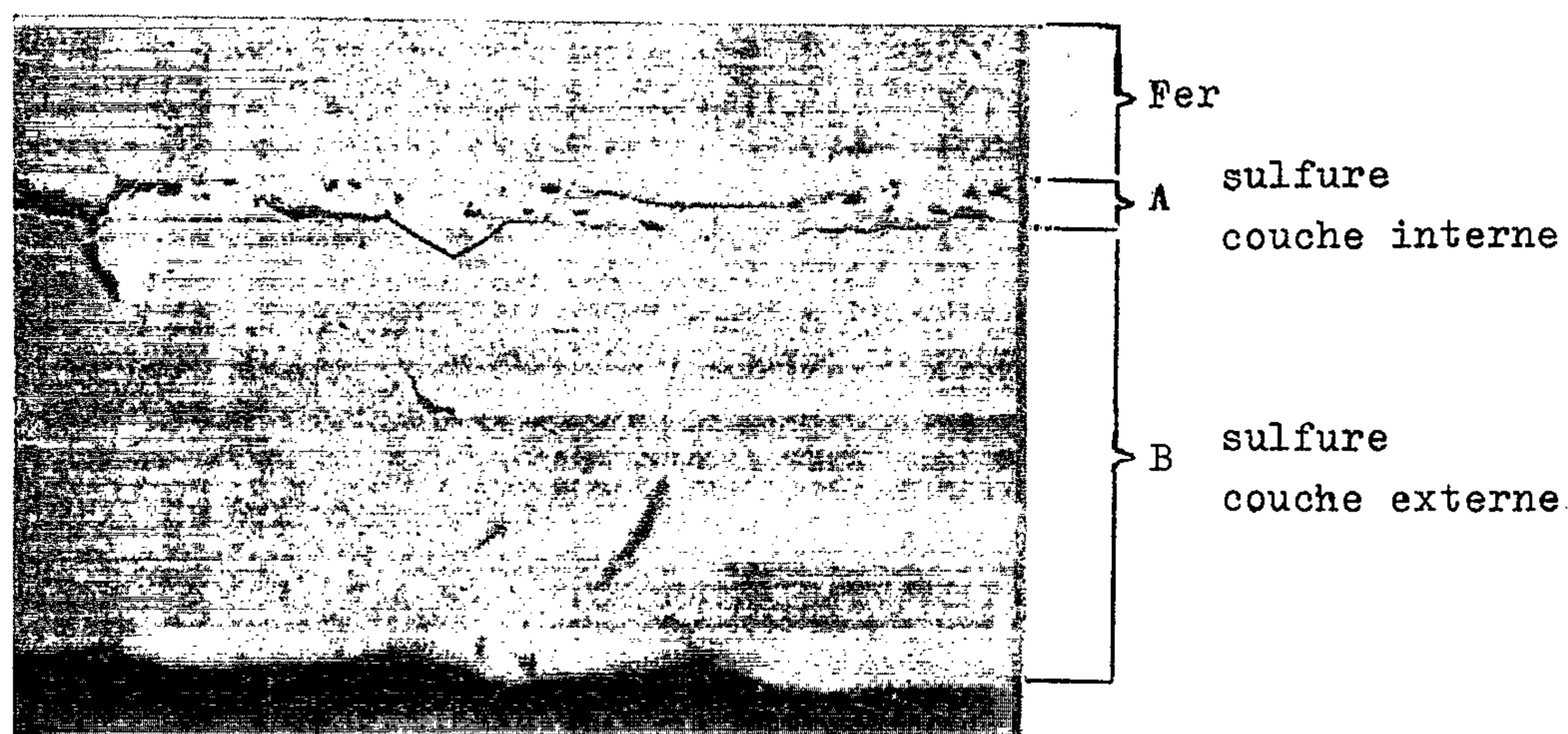


Fig. 1. — Structure de la section plane d'un fer de zone fondue sulfuré (G × 240). On distingue deux couches de sulfure : en A : couche interne à grains fins; en B : couche externe à cristaux grossiers et massifs; l'interface métal-sulfure est régulier.

attribuées au réseau hexagonal de la pyrrhotine Fe_7S_8 dont les paramètres sont 6,87 et 22,7 Å ([2]).

Dans certains cas, pour des sulfurations importantes et rapides, nous constatons l'apparition d'une troisième couche de sulfure, irrégulière et à grains très fins, phénomène déjà constaté au cours de la corrosion du fer par la vapeur de soufre ([3]). Cette dernière couche, de très faible épaisseur, se situe au contact du fer auquel elle adhère fortement.

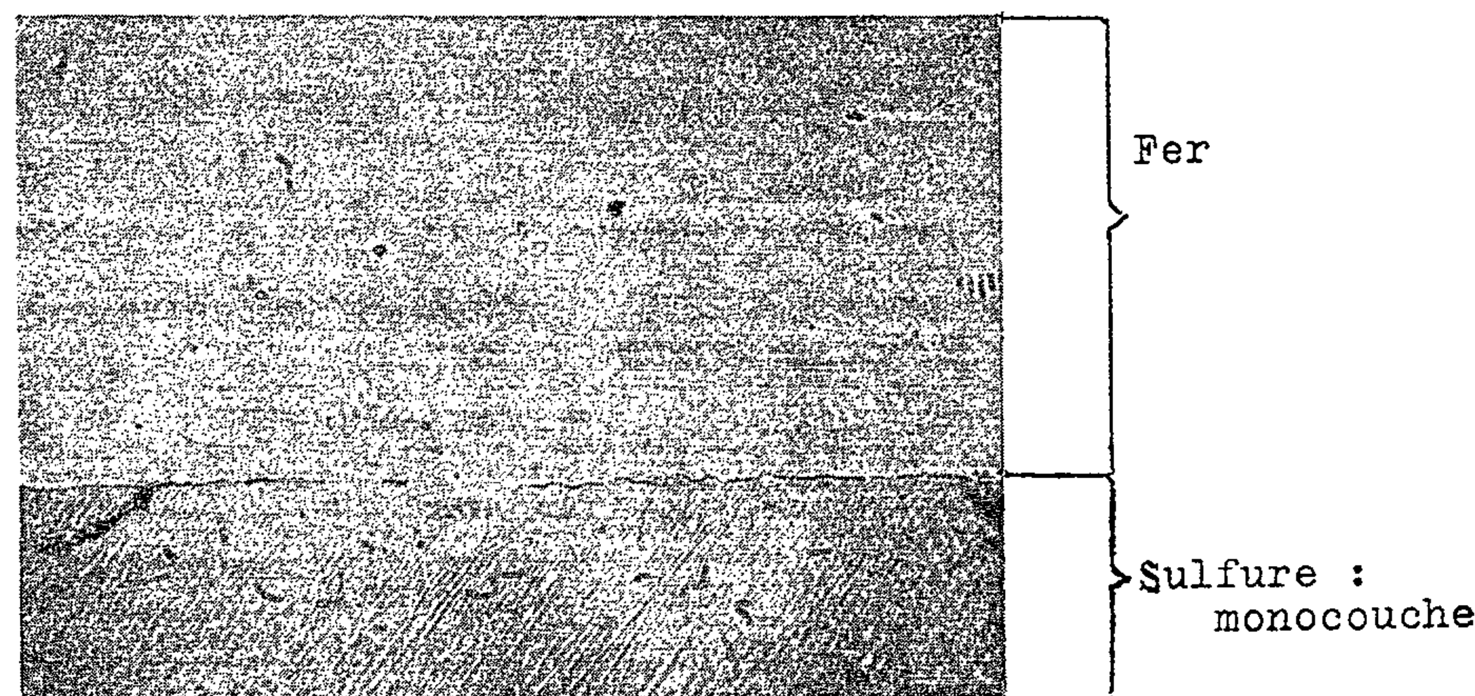


Fig. 2. — Structure de la section plane d'un fer pur fondu sous hydrogène (G × 600). Nous n'observons ici aux premiers stades de la sulfuration qu'une seule couche. La couche interne est absente. L'interface est linéaire.

La couche interne ne prend pas naissance aux premiers stades de la réaction. Sur quelques échantillons, en effet, nous n'observons pas cette couche (*fig.* 2). Son apparition, liée probablement aux contraintes, s'effectue d'abord aux extrémités de l'échantillon, puis gagne peu à peu toute la surface du métal pour se développer ultérieurement en épaisseur.

L'étude comparative des différentes catégories de fer aboutit aux constatations suivantes :

Dans les mêmes conditions de sulfuration (teneur en hydrogène sulfuré, température et temps) les vitesses d'attaque sont d'autant plus faibles que le fer est plus pur. La vitesse d'attaque est donc liée à la pureté du métal. Des mesures d'épaisseur de pellicule de sulfure montrent que si les deux couches sont présentes sur les différentes catégories de fer, la couche interne est moins épaisse pour un fer pur. Les résultats suivants donnent un ordre de grandeur des épaisseurs de couches de sulfure observées.

	Épaisseur (μ).		
Métal.	du fer consommé.	de la couche interne.	de la couche externe.
Fer Armco	600	80	720
Fer de zone fondue	430	50	520

Comme cela avait été constaté au cours de l'oxydation du fer [(4), (5), (6)], il se crée un interface métal-sulfure sinueux et très irrégulier sur le fer Armco et rectiligne sur le fer pur. Ces irrégularités peuvent être liées à la présence des impuretés dans le métal (*fig.* 1-3). Cependant pour des sulfurations rapides et importantes nous obtenons dans tous les cas des interfaces sinueux; les amplitudes des anomalies restant tout de même beaucoup plus faibles sur un fer pur.



Fig. 3. — Structure de la section plane d'un fer Armco sulfuré (G × 240). On note ici un interface métal-sulfure très irrégulier avec de nombreuses indentations de sulfure dans le métal.

Les indentations profondes du sulfure dans le métal impur, correspondent vraisemblablement à des variations dans la cinétique de sulfuration, variations attribuées aux impuretés du métal. Une étude plus approfondie de ce phénomène est actuellement en cours au laboratoire.

Ainsi le degré de pureté du fer semble jouer un rôle important non seulement sur la vitesse de corrosion du métal par l'hydrogène sulfuré mais aussi sur la structure des couches de sulfure et des interfaces métal-sulfure.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) F. JAMIN-CHANGEART et S. TALBOT-BESNARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2604.
(2) J. M. BUERGER, cité dans *Structure reports*, 11, p. 246; *Amer. Miner.*, 32, 1957, p. 411.
(3) R. A. MENSSNER et C. E. BIRCHENALL, *Corrosion*, 13, 1957, p. 79-85.
(4) R. COLLONGUES et G. CHAUDRON, *Rev. Met.*, 45, 1952, p. 699.
(5) R. SIFFERLEN, *Thèse*, Paris, 1958; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2167.
(6) J. MALDY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1500.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur les propriétés du zirconium de zone fondue.* Note (*) de M. **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les analyses et les mesures de résistivité électrique à basse température nous ont permis de mettre en évidence l'influence des dernières traces d'impureté sur la valeur du rapport de résistivité ainsi que sur la température de recristallisation du zirconium. Nous indiquerons également le processus d'élimination des diverses impuretés lors de la fusion de zone sous ultra-vide statique.

Les résultats présentés ici sont relatifs à un zirconium ayant subi quatre passages de zone fondue sous ultra-vide statique dans les conditions indiquées précédemment [(1), (2)].

Le barreau est sectionné et chaque tronçon laminé à 92 % [$100(e_0 - e)/e_0$]. Le rapport des résistivités électriques mesurées à la température de l'hydrogène liquide (20,4°K) et à la température ambiante (293,6°K) a été déterminé pour chaque éprouvette, à l'état brut de laminage, puis après des recuits cumulatifs de 15 h à des températures croissantes. Les résultats relatifs à trois éprouvettes sont portés sur la figure 1 : D correspond au métal de départ (zirconium Van Arkel de haute pureté : HP 19), T à une portion prélevée au milieu du barreau et Z à l'extrémité de queue. Nous voyons que la recristallisation se traduit par une chute brusque du rapport de résistivité. Cette recristallisation a été confirmée par micrographie et par rayons X. Les rayons X ont de plus montré l'absence de restauration du réseau avant l'apparition des germes pour le métal de zone fondue : la ponctuation des anneaux sur les diagrammes de Debye-Scherrer en retour se fait avant la séparation des doublets $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$. Dans le cas du métal de départ, la séparation des doublets se produit, par contre, avant la ponctuation. Après recristallisation, le rapport de résistivité reste constant, ce qui caractérise un métal déjà très pur [(3), (4)]. La courbe donnant la valeur de ce rapport, en fonction de la distance de prélèvement en tête du barreau a été publiée précédemment [*fig.* 2 (2)].

Nous avons porté dans un tableau les analyses de différentes éprouvettes : J, M, P, T, Y, Z qui ont été découpées respectivement à 1, 4, 7, 11,5, 15,5 et 16,5 cm de la tête du barreau (longueur utile : 17 cm) ainsi que celles relatives au métal de départ. L'azote a été dosé par colorimétrie et les autres éléments par irradiation.

Nous pouvons essayer de mettre en évidence l'influence relative des diverses impuretés :

a. Rapport de résistivité. — Nous avions préalablement montré le rôle de l'oxygène et de l'azote et nous avions même calculé leurs coefficients d'influence respectifs (4).

Le soufre et le hafnium ne semblent avoir, par contre, qu'une très faible influence. C'est en effet la portion Z qui a le rapport le plus bas : 60.10^{-4}, bien qu'elle renferme 66.10^{-6} de soufre et 60.10^{-6} de hafnium; alors que la

Analyse du zirconium avant et après zone fondue (*en* 10^{-6}).

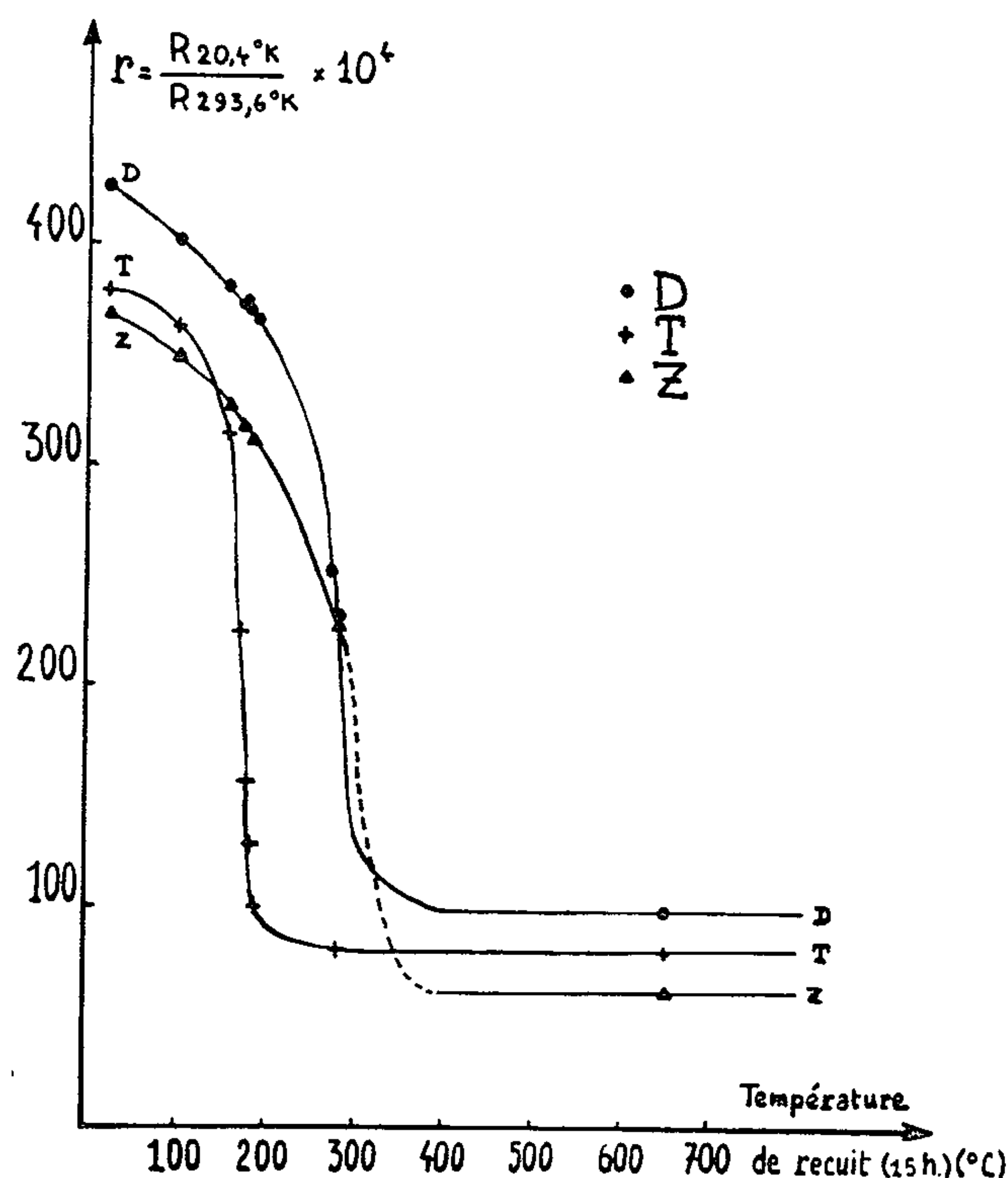
	Départ.	J.	M.	P.	T.	Y.	Z.	Coefficient de partage.	Tension de vapeur (τ/τ_{Zr}).
S..........	10,4	3,9	-	2,8	-	-	66	-	-
N_2.........	32	35	28	14	22	26	18	1,14	-
P..........	0,04	0,02	-	$\leqq$0,01	-	-	0,03	-	-
As.........	$\leqq$0,001	$\leqq$0,001	-	0,01	-	-	0,002	-	-
Sb.........	$\leqq$0,004	$\leqq$0,003	-	0,004	-	-	0,007	-	$>10^8$
Zn.........	$\leqq$0,02	0,04	-	-	-	-	$\leqq$0,03	-	$>10^8$
Cd.........	$\leqq$0,06	0,06	-	-	-	-	0,5	-	$>10^8$
Hg.........	0,002	0,04	-	-	-	-	0,002	>1	$>10^8$
Cu.........	0,41	0,1	-	0,04	-	-	0,02	0,19	10^6
Ag.........	0,68	0,13	-	-	-	-	2,5	0,62	10^7
Au.........	0,85	0,035	-	-	-	-	0,92	-	4.10^5
Ni.........	0,35	$\leqq$0,3	-	0,16	-	-	2,9	0,11	10^5
Co.........	$\leqq$0,3	$\leqq$0,4	-	-	-	-	0,35	-	6.10^4
Fe.........	5,1	$\leqq$1	-	0,77	-	-	2,7	0,34	10^5
Mn.........	0,03	0,007	-	0,004	-	-	0,01	0,28	3.10^7
Cr.........	0,86	0,061	-	0,12	-	-	0,3	0,25	4.10^5
Mo.........	0,06	0,1	-	-	-	-	0,26	0,71	$<10^{-1}$
W.........	0,01	0,015	-	-	-	-	0,002	0,45	$<10^{-3}$
V..........	$\leqq$0,01	$\leqq$0,01	$\leqq$0,01	$\leqq$0,01	$\leqq$0,01	$\leqq$0,01	$\leqq$0,01	0,33	10^2
Hf.........	66	65	65	34	53	57	60	>1	-
Al.........	4	0,24	0,78	0,16	0,8	0,14	0,94	0,82	2.10^6
Sc.........	0,006	0,002	-	-	-	-	0,002	-	-
Alcalins....	0,06	0,04	-	-	-	-	-	-	$>10^8$
Total sauf S, N_2, Hf....	12,8	$\leqq$2,6	-	-	-	-	11,5	-	-
θ recrist....	280	170	170	170	170	180	300	-	-

portion P qui ne contient que $2,8.10^{-6}$ de soufre et 34.10^{-6} de hafnium a un rapport de 83.10^{-4}. Ceci est normal dans le cas du hafnium, car il a le même réseau que le zirconium et des paramètres très voisins. Dans le cas du soufre, ceci semble indiquer une solubilité extrêmement faible de cet élément dans le zirconium.

b. Température de recristallisation. — Elle semble liée à la teneur en impuretés métalliques ou tout au moins à un certain nombre d'entre elles. Lors de nos essais antérieurs [(5), (6)], une purification en fer de 880 à 8.10^{-6} nous avait permis d'abaisser la température de recristallisation de 450 à 270°C. Température voisine de celle du zirconium Van Arkel de haute pureté qui a servi de matériau de départ dans nos essais actuels (280°C). Si l'on fait la somme de toutes les impuretés dosées dans ce métal (sauf le soufre, l'azote et le hafnium), on trouve un total de $12,8.10^{-6}$. Après purification par zone fondue, la somme de ces impuretés devient inférieure ou égale à $2,6.10^{-6}$ en tête du barreau. La température de recristallisation y est abaissée à 170°C.

Cette température reste constante tout le long du barreau, sauf pour les deux derniers centimètres : 180 et 300°C. Pour la portion Z la somme des impuretés considérée et la température de recristallisation sont voisines de celles du métal de départ.

L'oxygène et l'azote semblent, par contre, n'avoir qu'une influence extrêmement faible, car bien que le zirconium purifié par fusion de zone sous vide classique et le zirconium Van Arkel de haute pureté aient la même température de recristallisation (270 et 280°C), leurs rapports de résistivité sont extrêmement différents (703 et 96.10^{-4}).



Variation du rapport de résistivité en fonction de la température de recuit.

L'influence du hafnium est également très faible puisqu'une variation de 31.10^{-6} entre les portions J et P ne modifie pas la température de recristallisation. Bien plus, le zirconium de zone fondue qui recristallisait à 270°C renfermait 2 % de hafnium.

c. Mécanismes d'élimination des impuretés. — Les dosages et la température de recristallisation prouvent que nous avions effectué une purification très poussée en impuretés métalliques sur toute la longueur du barreau, sauf sur le dernier centimètre de queue. Cette purification est due à la ségrégation du cadmium, de l'argent, de l'or, du nickel, du fer et du chrome. On constate cependant une légère ségrégation inverse du mercure (ce qui est conforme au diagramme d'équilibre) et du cuivre (ce qui est anormal et demanderait à être vérifié). A la ségrégation se superpose une élimination

par distillation particulièrement visible dans le cas du cuivre, de l'or, du fer, du manganèse, du chrome et de l'aluminium.

Le soufre qui est une impureté importante du zirconium migre bien par ségrégation en queue du barreau, mais il semble assez mal éliminé par distillation.

Nous avions signalé préalablement (²), la ségrégation inverse de l'azote et de l'oxygène en tête du barreau, ainsi qu'une volatilisation de l'oxygène sous forme du sous-oxyde ZrO.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(¹) J.-P. Langeron, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4436.
(²) J.-P. Langeron, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5570.
(³) L. Renucci, J.-P. Langeron et P. Lehr, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1113.
(⁴) L. Renucci, J.-P. Langeron et P. Lehr, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 699.
(⁵) J.-P. Langeron, P. Lehr, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 35.
(⁶) J.-P. Langeron, *Colloque sur les nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, Paris, 12 et 14 octobre 1959, C. N. R. S., 1960, p. 229.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique du paraquinodiméthane (méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée).* Note (*) de MM. **Jean-Claude Béry** et **Maurice Bonnet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques [1] améliorée est utilisée pour étudier la structure électronique du paraquinodiméthane. En l'absence de données expérimentales précises, nous avons adopté les caractéristiques géométriques suivantes : molécule plane (les atomes de carbone extrêmes sont numérotés 1 et 6, les atomes de carbone du cycle 2, 3, 4, 5, 7, 8). Les distances postulées sont :

$$d_{12} = d_{56} = 1,34\ \text{Å}, \quad d_{23} = d_{28} = d_{45} = d_{57} = 1,48\ \text{Å}, \quad d_{34} = d_{78} = 1,34\ \text{Å},$$
$$d_{13} = 2,48\ \text{Å}, \quad d_{14} = 3,68\ \text{Å}.$$

Pour orbitales atomiques π de base, nous avons utilisé les orbitales hydrogénoïdes de Slater correspondant à la charge nucléaire effective 3,25.

Le calcul conduit aux fonctions d'onde moléculaires et aux énergies associées suivantes (au terme W près) :

$$\varphi_1 = 0,236487(\chi_1+\chi_6) + 0,420446(\chi_2+\chi_5) + 0,365581(\chi_3+\chi_4+\chi_7+\chi_8), \quad e_1 = -\ 3,318\ \text{eV};$$
$$\varphi_2 = 0,436405(\chi_1-\chi_6) + 0,520625(\chi_2-\chi_5) + 0,138745(\chi_3-\chi_4-\chi_7+\chi_8), \quad e_2 = -\ 1,991\ \text{»}$$
$$\varphi_3 = +0,500000(\chi_3+\chi_4-\chi_7-\chi_8), \quad e_3 = -\ 1,386\ \text{»}$$
$$\varphi_4 = -0,493167(\chi_1+\chi_6) - 0,258385(\chi_2+\chi_5) + 0,308177(\chi_3+\chi_4+\chi_7+\chi_8), \quad e_4 = +\ 0,503\ \text{»}$$
$$\varphi_5 = -0,499422(\chi_1-\chi_6) + 0,256657(\chi_2-\chi_5) + 0,303895(\chi_3-\chi_4-\chi_7+\chi_8), \quad e_5 = +\ 8,694\ \text{»}$$
$$\varphi_6 = +0,500000(\chi_3-\chi_4+\chi_7-\chi_8), \quad e_6 = 11,524\ \text{»}$$

les χ_i désignant les orbitales atomiques orthogonalisées par le procédé de Löwdin [2].

Les charges π calculées sont respectivement

$$q_1 = q_6 = 0,978, \quad q_2 = q_5 = 1,031, \quad q_3 = q_4 = q_7 = q_8 = 0,995.$$

Les indices de liaisons $l_{12} = 0,908$; $l_{23} = 0,293$; $l_{34} = 0,919$ conduisent, en appliquant la formule proposée par Julg [3], aux distances interatomiques suivantes :

$$d_{12} = 1,347\ \text{Å}, \quad d_{23} = 1,464\ \text{Å}, \quad d_{34} = 1,345\ \text{Å}$$

qui sont peu différentes des distances postulées.

La première transition N → V qui est de symétrie $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$ est à 4,6 eV. Le calcul par la méthode du champ moléculaire *self-consistent* classique conduisait à la valeur de 6,3 eV [4]. Le calcul semi-empirique

selon la méthode de Parr et Pariser situe cette transition à 4,4 eV (5). Expérimentalement, on observe une bande diffuse vers 2 740-2 770 Å, soit 4,5 eV (5). L'énergie calculée est donc en bon accord avec l'expérience.

(*) Séance du 3 février 1964.
(1) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.
(2) P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.
(3) A. Julg, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.
(4) I. Tanaka, *J. Chem. Soc. Jap.*, 75, 1954, p. 218.
(5) I. Tanaka, *J. Chem. Soc. Jap.*, 75, 1954, p. 320.

(*Laboratoire de Chimie théorique
de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude cinétique de la sulfuration de l'oxyde de nickel.* Note (*) de M. **Jean-Claude Colson**, Mme **Denise Delafosse** et M. **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

En régime d'attaque uniforme la sulfuration de l'oxyde de nickel suit la loi parabolique d'oxydation des métaux transformée dans un système à symétrie sphérique. L'énergie d'activation de la réaction est de 19,6 kcal.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde de nickel pulvérulent conduit à la formation du monosulfure de nickel [1] avec départ d'eau. L'étude cinétique de ce mécanisme a été effectuée en balance à hélice de quartz à enregistrement système Barret [2]. Dans le domaine de température utilisé compris entre 340 et 480°C, les réactions sont suffisamment lentes pour se dérouler en régime d'attaque uniforme par suite de la faible épaisseur du lit réactionnel; la marche de la réaction est en effet indépendante de la masse initiale de l'échantillon. Chaque série d'expériences a porté sur 12 mg d'oxyde de nickel de surface spécifique 4 m^2/g réparti uniformément sur le plateau d'une nacelle de 15 mm de diamètre environ. La poudre était préalablement passée entre deux tamis de mailles comprises entre 0,050 et 0,060 mm pour limiter le diamètre des grains à une valeur aussi bien définie que possible.

On a enregistré les courbes exprimant la marche de la réaction dans le domaine de température indiqué et sous une pression d'hydrogène sulfuré de 12 mm de mercure. La loi de vitesse par rapport à la masse ne suit pas l'ordre 2/3; par ailleurs, l'allure de ces courbes est comparable à celle des courbes obtenues par L. C. Dufour [3] pour l'oxydation du tungstène α, et récemment interprétées par P. Barret [4]. Nous avons donc tenté d'expliquer la marche globale de la réaction en admettant :

1° que la couche de sulfure formée est protectrice;

2° que l'écoulement de la vapeur d'eau ne limite pas la marche globale du processus, puisque nous sommes en régime d'attaque uniforme;

3° que les réactions interfaciales sont rapides et que la diffusion à travers la couche de sulfure formé est seule régulatrice. En appliquant à notre cas particulier un raisonnement analogue à celui que G. Valensi [5] a développé dans le cas de l'oxydation des sphérules métalliques, on obtient une expression de la forme

$$F(x) = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - x)^{\frac{2}{3}} - \frac{[1 + x(\Delta - 1)]^{\frac{2}{3}}}{\Delta - 1} = 2 k_D \frac{M}{\nu \rho} \frac{t}{r_0^2},$$

dans laquelle

x représente le rapport du nombre d'équivalents d'oxyde consommé au nombre d'équivalents primitifs;

Δ le coefficient d'expansion (c'est-à-dire le rapport du volume de sulfure formé au volume d'oxyde qui lui a donné naissance);

M la masse moléculaire de l'oxyde;

ρ sa masse volumique;

r_0 le rayon initial des particules d'oxyde;

k_D est la constante de diffusion du sulfure formé;

ν est le nombre d'équivalents de nickel par mole de sulfure ($\nu = 2$).

La figure 1 représente le faisceau de droites exprimant l'équation précédente à partir de nos résultats expérimentaux à différentes températures. Le coefficient d'expansion Δ est pris égal à 1,4 d'après le rapport des volumes $\rho M'/M\rho'$, du sulfure et de l'oxyde.

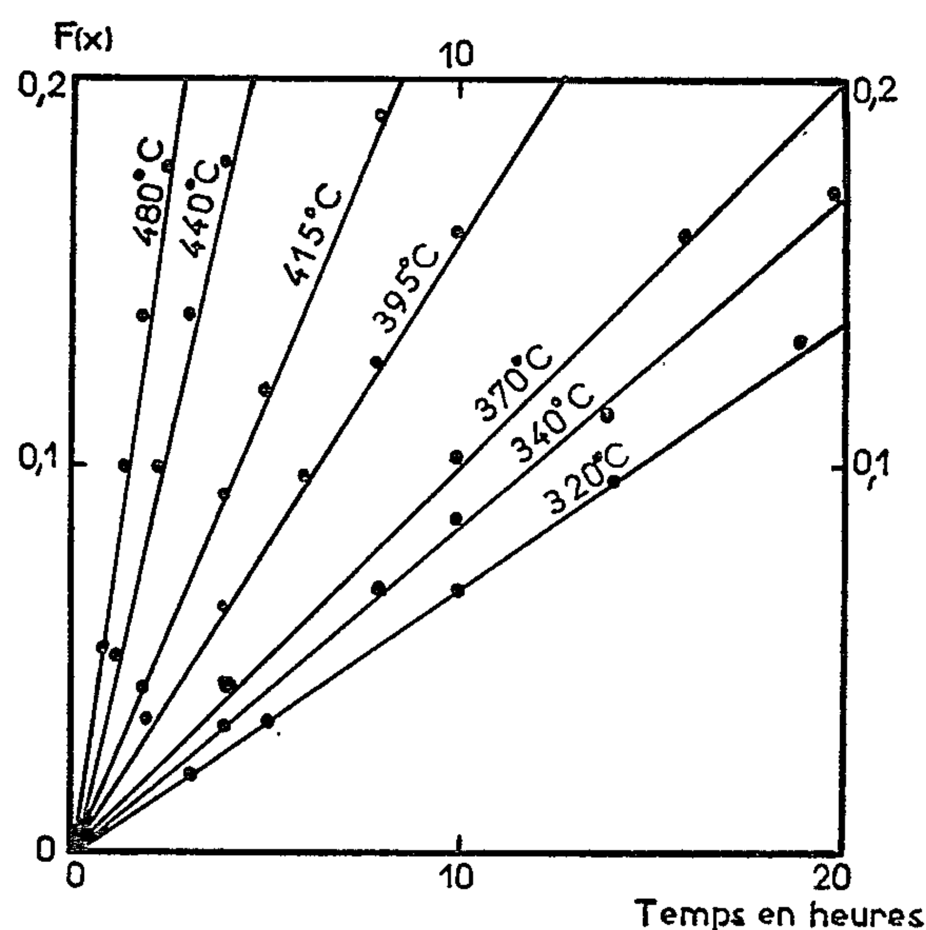


Fig. 1.

On voit que l'accord entre les résultats et la théorie est très satisfaisant. En outre, la valeur de l'énergie d'activation E_1 obtenue à partir du logarithme des pentes de la fonction $F(x) = kt$ est égale à celle, E_2 obtenue directement à partir des courbes $x = f(t)$ pour un degré d'avancement donné (*fig.* 2).

On obtient

$$E_1 = 20\,200 \text{ cal}, \qquad E_2 = 19\,100 \text{ cal},$$
$$E = 19\,600 \pm 600 \text{ cal}.$$

Il est donc remarquable d'obtenir pour une telle réaction une loi cinétique de même type que la loi parabolique ordinaire d'oxydation des métaux, transformée dans un système à symétrie sphérique.

Examinons quel mécanisme, à l'échelle du grain, peut expliquer une telle loi (*fig.* 3). Comme nous avons supposé que l'écoulement de la vapeur d'eau n'est pas régulateur, nous devons admettre qu'elle se forme à

l'extérieur de la couche de sulfure, ce qui suppose une diffusion des atomes d'oxygène sous forme de $O^{=}$ depuis l'interface NiO-NiS jusqu'à l'interface NiS-gaz, dans le gradient de concentration créé par la consommation des atomes d'oxygène. Ceci suppose en outre, que l'hydrogène sulfuré s'adsorbe chimiquement à la surface de NiS, ce qui est vraisemblable par suite de l'activité catalytique du monosulfure vis-à-vis de la réaction d'oxydation de H_2S (7).

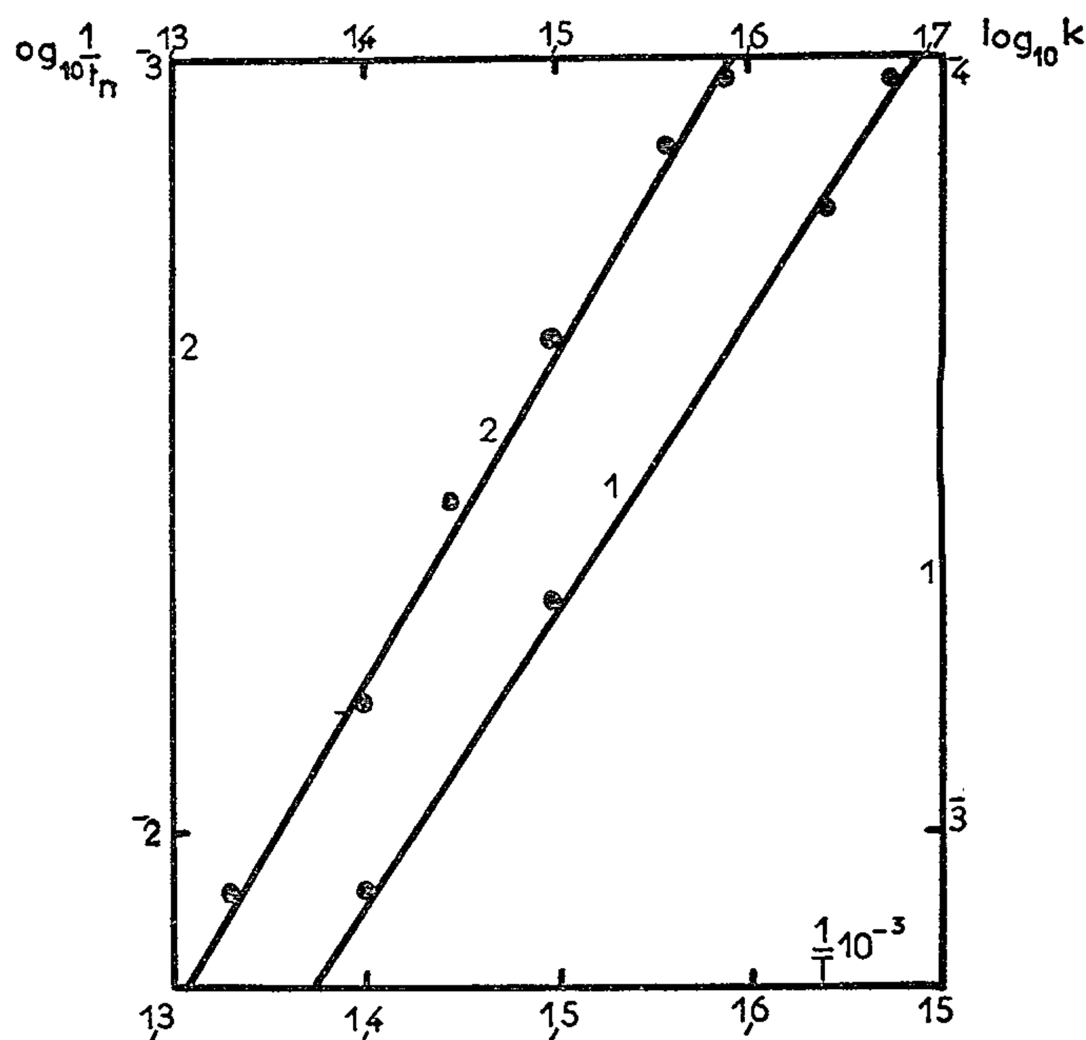
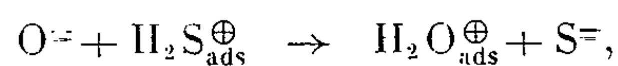


Fig. 2.

Les ions oxygène libèrent alors des ions soufre à l'interface NiS-gaz par la réaction



$$O^{=} + H_2S^{\oplus}_{ads} \rightarrow H_2O^{\oplus}_{ads} + S^{=},$$

créant ainsi un gradient de concentration des ions $S^{=}$ qui migrent depuis l'interface NiS-gaz jusqu'à l'interface NiO-NiS et remplacent les atomes d'oxygène dans le réseau de l'oxyde.

Il convient de remarquer que dans notre interprétation les atomes de nickel ne se déplacent qu'à courte distance et sans diffuser, pour réor-

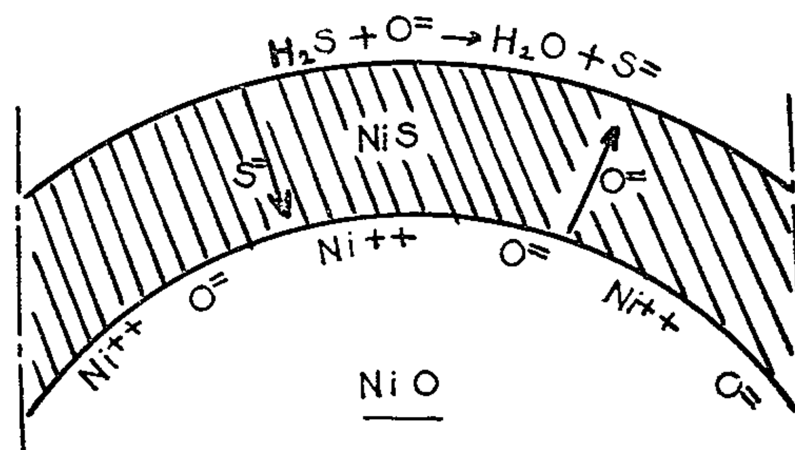


Fig. 3.

ganiser le réseau, qui passe d'une structure cubique (NiO) à une structure hexagonale (NiS).

La sulfuration s'effectue par une diffusion simultanée et de sens contraire des atomes d'oxygène et de soufre dans la couche de sulfure. Cette diffusion apparaît donc comme seule régulatrice en raison de la rapidité des réactions interfaciales.

(*) Séance du 3 février 1964.

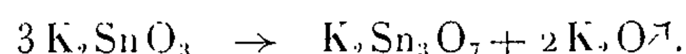
(1) D. Delafosse et P. Barret, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2964.
(2) P. Barret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 58, 1958, p. 376.
(3) L. C. Dufour, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2074.
(4) P. Barret, L. C. Dufour, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1516.
(5) G. Valensi, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 309.
(6) N. G. Pilling et R. E. Bedworth, *J. Inst.*, 29, 1923, p. 529.
(7) D. Delafosse, P. Barret, M. Abon et A. Lavier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3250.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le tristannate de potassium.* Note (*) de
MM. Michel Tournoux et Antoine Hardy, présentée par M. Paul Pascal.

Un tristannate inédit $K_2Sn_3O_7$ a été préparé par diverses méthodes. Une étude sur monocristal montre qu'il appartient au système orthorhombique. (a = 16,807 Å, b = 12,751 Å, c = 3,136 Å); la maille comporte quatre motifs $K_2Sn_3O_7$.

Nous avons préparé antérieurement et isolé par action du nitrate de potassium en excès sur l'oxyde stannique SnO_2 un orthostannate K_4SnO_4. Lorsque ce composé était soumis à un courant d'azote sec au-delà de 800°C, il se dissociait avec départ de K_2O et formation d'un métastannate K_2SnO_3 [(1), (2)]. Celui-ci est le terme final de la dégradation jusqu'à 830°C. A température plus élevée il se dégrade à son tour avec apparition d'une nouvelle phase. L'analyse chimique montre que celle-ci est un tristannate $K_2Sn_3O_7$. La réaction s'écrit

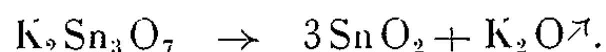


$$3\,K_2SnO_3 \rightarrow K_2Sn_3O_7 + 2\,K_2O\nearrow.$$

La transformation de 2 g K_2SnO_3 exige 1 h à 1 400°C, 17 h à 1340°C ou 500 h à 850°C. Le tristannate obtenu se présente sous forme d'aiguilles incolores, très fines, d'aspect velouté. La préparation à basse température favorise la croissance des cristaux; leur longueur peut atteindre 10 mm, alors que les deux autres dimensions sont de l'ordre de quelques centièmes de millimètre, ce qui rend leur étude cristallographique particulièrement délicate.

Le tristannate de potassium peut s'obtenir directement à partir de SnO_2. L'action du nitrate de potassium avec un excès de 5 % par rapport aux proportions stœchiométriques conduit à $K_2Sn_3O_7$ après 2 h de chauffe à 1000°C pour 16 g SnO_2 utilisés. Le carbonate à 1050°C ou la potasse à 800°C donnent un résultat analogue, pourvu qu'ils soient en léger excès par rapport à SnO_2 engagé.

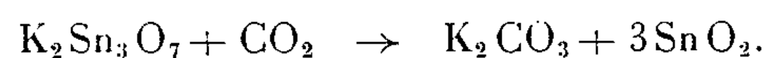
Au-delà de 900°C $K_2Sn_3O_7$ se dissocie très lentement en oxyde stannique et en K_2O :



$$K_2Sn_3O_7 \rightarrow 3\,SnO_2 + K_2O\nearrow.$$

Pour 1 g $K_2Sn_3O_7$ la réaction est terminée au bout de 14 h à 1400°C.

Le tristannate est moins hygroscopique que l'orthostannate ou le métastannate. L'action de l'anhydride carbonique sur $K_2Sn_3O_7$ ne débute qu'à 890°C. La réaction est lente et incomplète :



$$K_2Sn_3O_7 + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + 3\,SnO_2.$$

Cette réaction diffère de l'action de CO_2 sur K_4SnO_4 ou K_2SnO_3 marquée par la formation intermédiaire d'un tétrastannate $K_2Sn_4O_9$.

TABLEAU I.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*hkl*.
9,82	39	110
6,25	35	020
5,83	87	120
5,01	71	220
4,14	13	030, 130, 320, 400
3,35	16	330, 500
3,23	62	040
3,15	19	140
3,09	45	101
3,02	6	011, 111
2,944	100	201, 240, 520
2,848	29	211
2,775	8	121, 340
2,716	61	610
2,696	28	221, 311
2,610	27	620, 530
2,501	81	131, 401, 321
2,399	3	700
2,290	32	331, 501
2,241	8	041
2,202	30	141, 450
2,149	37	241, 431, 521
2,065	34	260, 611
1,959	23	151
1,874	44	631
1,845	7	721, 910
1,783	14	270
1,762	9	061
1,739	77	370, 641, 731
1,720	40	261
1,694	14	660
1,676	11	361, 470
1,654	6	741, 10 1 0
1,625	3	461, 10 2 0
1,606	5	901
1,587	21	180
1,564	26	002, 102, 171, 280, 10 3 0
1,552	31	012, 112, 561, 921
1,518	24	022, 122, 371, 11 1 0
1,496	19	222, 860
1,482	25	10 0 1
1,466	24	132, 322, 402
1,439	14	530, 851, 11 3 0
1,424	19	571
1,409	20	042
1,398	33	281, 290, 10 3 1
1,386	14	242, 522, 680
1,367	13	342, 602, 11 1 1, 12 2 0
1,361	16	612

Le tristannate appartient au système orthorhombique. Les paramètres ont été déterminés par la méthode du cristal oscillant :

$$a = 16,807 \pm 0,009 \text{ Å},$$
$$b = 12,751 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$c = 3,136 \pm 0,002 \text{ Å}.$$

La densité mesurée picnométriquement ($d = 5,35 \pm 0,006$) correspond à quatre motifs $K_2Sn_3O_7$ par maille ($d_X = 5,39$). Le spectre de poudre a été indexé. Les intensités des raies ont été mesurées au microdensitomètre Vassy CD 3 (tableau I).

Dans un travail antérieur, nous avons montré que le métastannate et le métazirconate de potassium étaient isotypes ([3]). Il n'en est pas de même pour le tristannate et le trizirconate.

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) P. Hagenmuller et M. Tournoux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 154.

([2]) M. Tournoux et A. Hardy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 907.

([3]) M. Tournoux et J. Leroy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1291.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux uranates et hypo-uranate de thallium monovalent.* Note (*) de MM. **Jacques Prigent** et **Bernard Grislain**, transmise par M. Georges Chaudron.

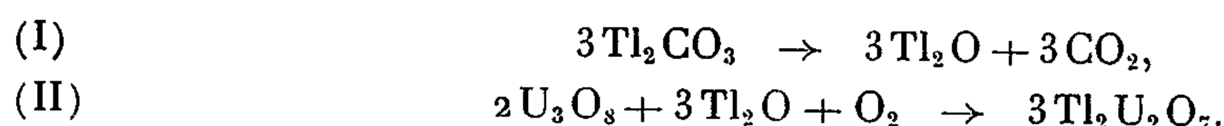
Les uranates de thallium monovalent ont été isolés par voie sèche. L'étude thermogravimétrique des réactions permet de préciser le mécanisme de formation de ces uranates. La réduction du di-uranate conduit à un nouveau composé de l'uranium pentavalent, l'hypo-uranate $TlUO_3$.

Par chauffage à l'air de mélanges stœchiométriques d'oxyde U_3O_8 et de carbonate Tl_2CO_3, nous avons préparé les uranates thalleux suivants : mono-uranate Tl_2UO_4, di-uranate $Tl_2U_2O_7$ et tri-uranate $Tl_2U_3O_{10}$. Il existe ensuite une solution solide de composition comprise entre Tl_2O, $3UO_3$ et Tl_2O, $6UO_3$.

Ces uranates sont caractérisés par leurs spectres de diffraction X et la solution solide présente le même spectre que le tri-uranate.

Les réactions sont suivies à la thermobalance, à différentes vitesses de chauffage. L'étude des thermogrammes (*fig.* 1 et 2) permet de mettre en évidence les différents stades des réactions.

Le di-uranate se prépare à l'air à partir du mélange de composition $2U_3O_8 + 3Tl_2CO_3$, selon le schéma



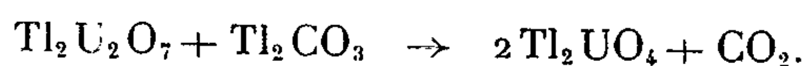
(I) $$3Tl_2CO_3 \rightarrow 3Tl_2O + 3CO_2,$$

(II) $$2U_3O_8 + 3Tl_2O + O_2 \rightarrow 3Tl_2U_2O_7.$$

Sous azote R, la réaction (II) n'a pas lieu et l'on obtient un mélange des oxydes U_3O_8 et Tl_2O comme le montre l'examen du spectre X.

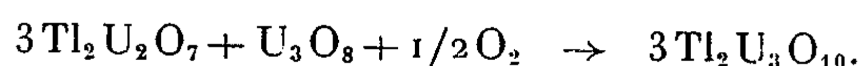
A l'air, les réactions (I) et (II) s'interpénètrent, la combinaison des oxydes se fait avec prise d'oxygène et il se forme d'abord (*fig.* 1, 1er palier) le composé déficitaire $Tl_2U_2O_{7-x}$; celui-ci peut être isolé par trempe et son spectre est identique à celui de $Tl_2U_2O_7$ auquel il conduit finalement (*fig.* 1, 2e palier).

Le mono-uranate thalleux est préparé à partir d'un mélange de composition $U_3O_8 + 3Tl_2CO_3$. L'étude thermogravimétrique de la réaction (*fig.* 2) montre la formation, selon le processus précédent, de $Tl_2U_2O_7$, mis en évidence par son spectre X. Le di-uranate formé réagit ensuite sur l'excès de carbonate; la réaction n'est totale qu'après plusieurs heures de chauffage, à 600-620°C :



$$Tl_2U_2O_7 + Tl_2CO_3 \rightarrow 2Tl_2UO_4 + CO_2.$$

Lors de la préparation du tri-uranate, par la même méthode, la formation intermédiaire de $Tl_2U_2O_7$ a également été mise en évidence; il se combine cette fois à l'excès d'oxyde U_3O_8 selon



$$3Tl_2U_2O_7 + U_3O_8 + 1/2O_2 \rightarrow 3Tl_2U_3O_{10}.$$

Le mécanisme de formation des uranates thalleux peut donc se résumer ainsi :

— décomposition du carbonate thalleux;

— combinaison des oxydes Tl_2O et U_3O_8 avec fixation d'oxygène jusqu'au stade di-uranate;

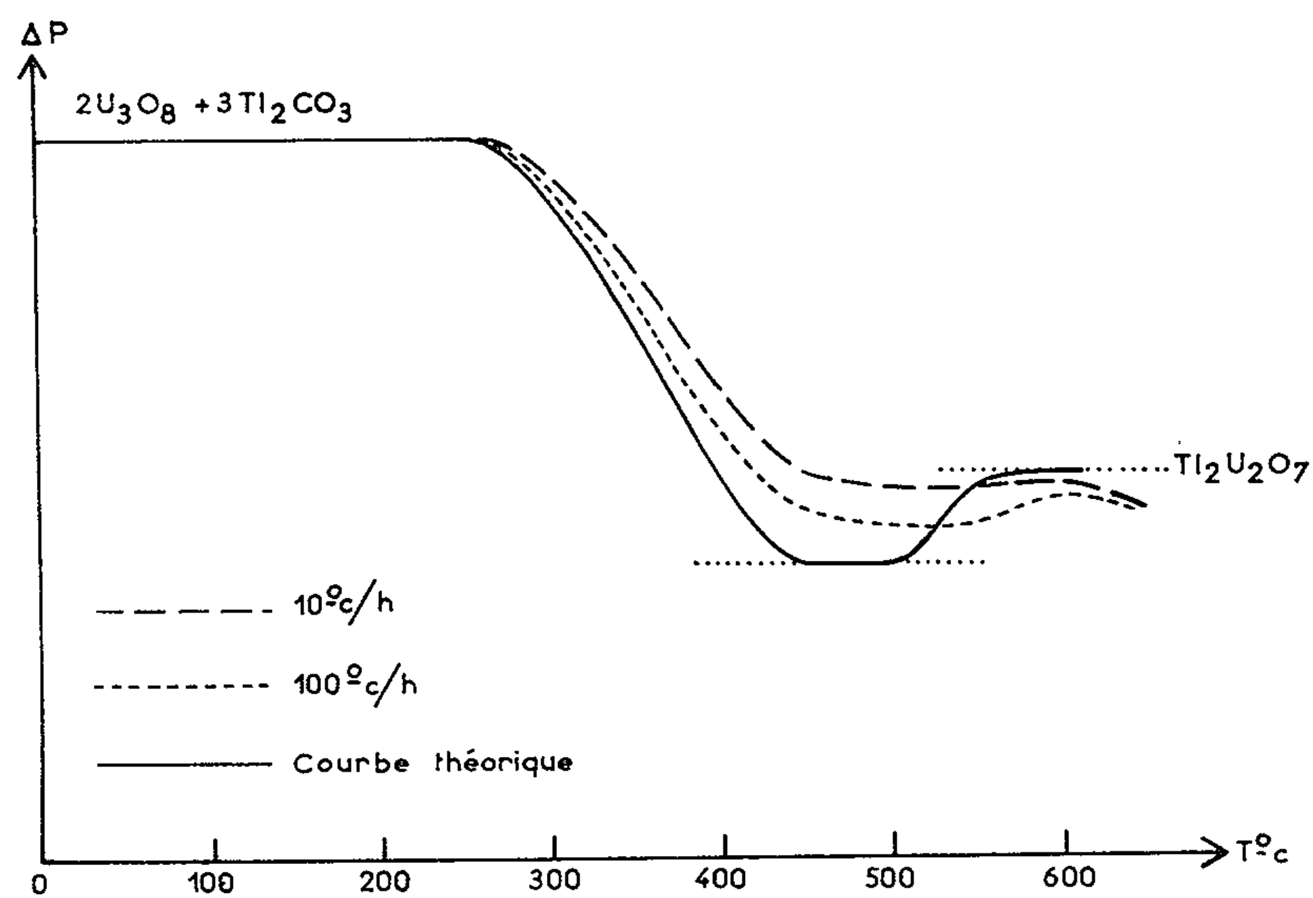


Fig. 1.

— réaction du di-uranate avec l'excès, soit de carbonate Tl_2CO_3, soit d'oxyde U_3O_8 pour donner l'uranate correspondant.

Le tracé des courbes théoriques des figures 1 et 2 suppose que ces différents stades ne s'interpénètrent pas.

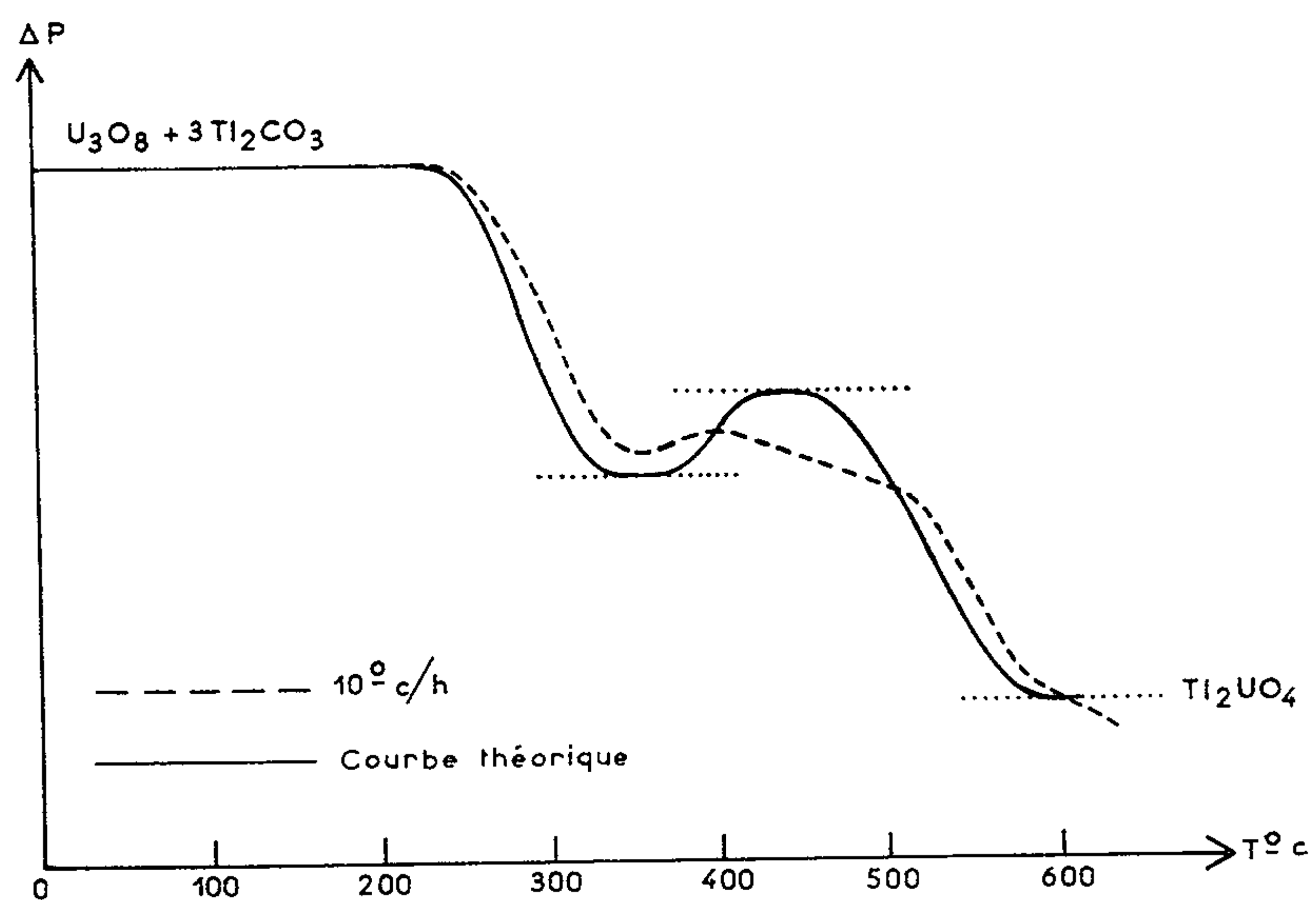


Fig. 2.

L'étude thermogravimétrique de la préparation des uranates alcalins, par cette méthode, ne permet pas d'en élucider le mécanisme par suite de la trop grande stabilité des carbonates alcalins; cependant, la diffraction X met en évidence la formation intermédiaire de di-uranate [1].

Les uranates thalleux se décomposent dès 620°C avec départ d'oxyde Tl_2O qui attaque le verre, la silice et la porcelaine, ce qui nécessite l'emploi d'appareils en acier.

La réduction du di-uranate $Tl_2U_2O_7$ par l'hydrogène, à 420°C, conduit à un composé brun noir, de formule $TlUO_3$. Cet hypo-uranate est un nouveau composé de l'uranium pentavalent. Il se forme également par :

— décomposition thermique du mono-uranate, à 650°C sous un vide de 5.10^{-3} torr, selon



$$2\,Tl_2UO_4 \rightarrow 2\,TlUO_3 + Tl_2O + 1/2\,O_2;$$

— chauffage, à 500°C en tube scellé sous vide, d'un mélange stœchiométrique d'oxyde UO_2 et de mono-uranate selon



$$UO_2 + Tl_2UO_4 \rightarrow 2\,TlUO_3.$$

A l'air, l'hypo-uranate thalleux s'oxyde dès 300°C en donnant le di-uranate; l'action du chlore vers 300°C conduit à un composé de formule $TlUO_3Cl$. Par la même méthode, les hypo-uranates $NaUO_3$ et KUO_3 conduisent aux chloro-uranates $NaUO_3Cl$ [2] et KUO_3Cl récemment isolé [3].

$TlUO_3$ cristallise dans le système cubique avec un paramètre $a = 11{,}280$ Å. Nous proposons une maille élémentaire fluorine, lacunaire en oxygène, du même type que Mn_2O_3, étudié par L. Pauling [4] et plus récemment par J. Lefèvre [5].

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) K. M. Efremova, E. A. Ippolitova, U. P. Simanov et V. I. Spitzyn, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 124, 1959, p. 1057.

(2) B. Grislain, *Thèse Doct. Ing.*, Rennes, 1964. Ce travail a été effectué grâce à une bourse du C. E. A.

(3) J. Lucas, Communication personnelle.

(4) L. Pauling et M. D. Shappel, *Z. Kristal. Miner. Petrog.*, 75, 1930, p. 128.

(5) J. Lefèvre, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 117.

(Laboratoire de Chimie minérale B de la Faculté des Sciences de Rennes.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude magnétique et structurale de* Fe_3Si. Note (*) de MM. **Pierre Lecocq** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le moment magnétique du fer dans le composé Fe_3Si est mesuré et interprété.

Les propriétés physiques de la solution solide de silicium dans le fer α et de sa limite Fe_3Si ont fait l'objet de nombreuses études, mais certaines d'entre elles, ayant trait aux propriétés magnétiques, sont contradictoires [(1) à (3)].

Nous avons préparé par diffusion dans l'état solide toute une série d'alliages Fe-Si de 0 à 30 % at. de silicium. Le mélange de fer et de silicium pulvérulents, homogénéisé, est scellé sous vide en ampoule de silice. Après une diffusion de quelques jours à 800°C, les échantillons sont trempés à l'eau.

La limite de solubilité correspond bien à 25 % at. de silicium. Le composé Fe_3Si, ferromagnétique, a son point de Curie à 535°C. Son paramètre cristallin (structure D_{0_3}) est de

$$a' = 5,646 \text{ Å}.$$

Ce paramètre vaut sensiblement le double de celui du fer α. Ces résultats sont en bon accord avec les données de la littérature [(1) à (4)].

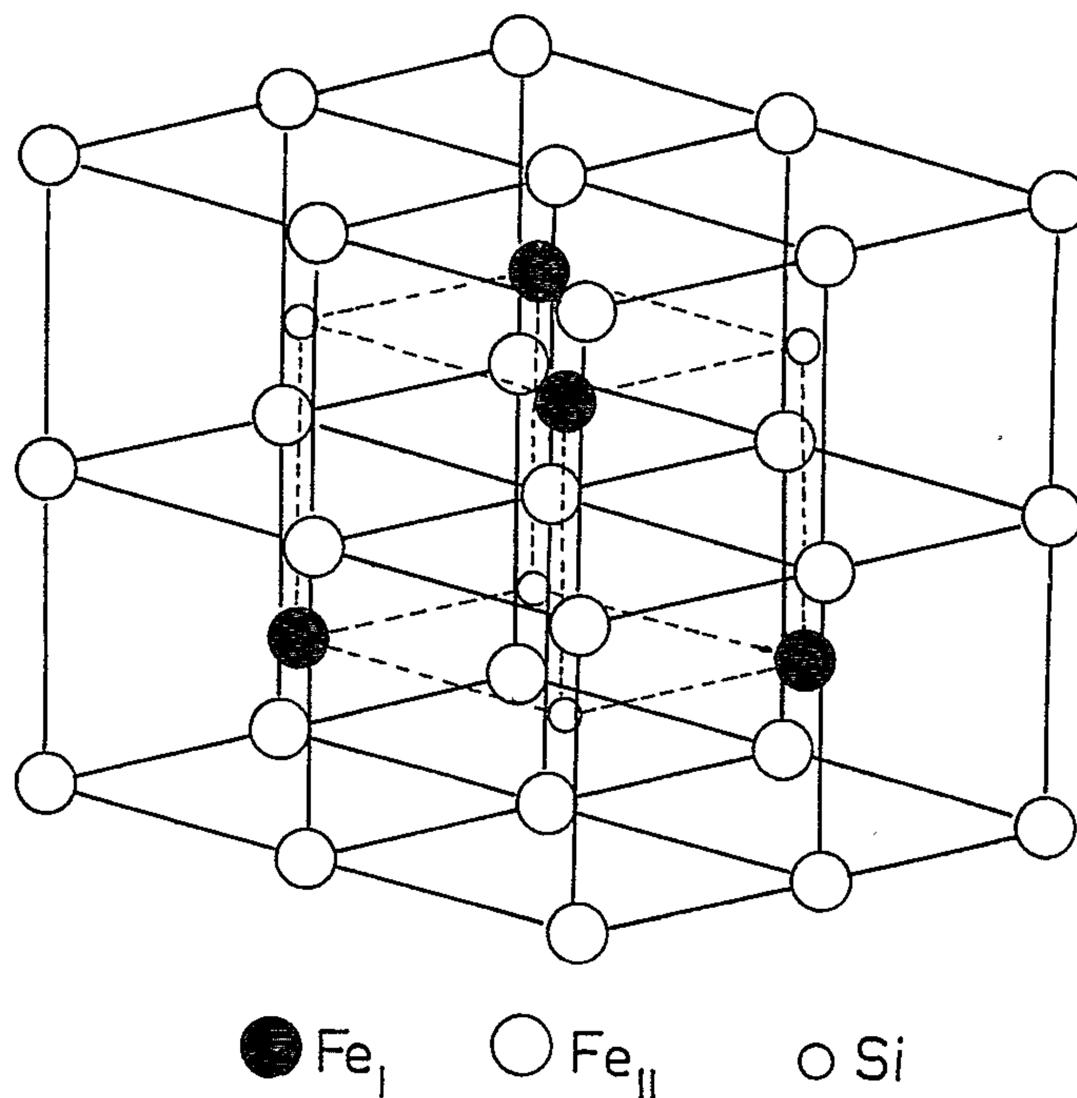
Le moment magnétique à saturation rapporté à un atome de fer varie régulièrement en fonction de la teneur en silicium. Ce moment, de $2,20\,\mu_B$ pour le fer, diminue lentement, puis plus rapidement pour atteindre $1,50\,\mu_B$ dans Fe_3Si. Cette dernière valeur est nettement inférieure à celle proposée par Fallot ($1,67\,\mu_B$).

L'analogie de comportement des solutions solides Feα-Si et Feα-Ge nous a incités à rechercher, dans le cas des siliciures, un schéma de liaison du même type que celui proposé dans le cas des germaniures (5).

La figure montre l'existence dans Fe_3Si de deux types d'atomes de fer : les Fe_I occupent, en alternant avec les Si, les centres des cubes de côté $a'/2$, tandis que les Fe_{II} sont situés aux sommets de ces cubes : il y a deux Fe_{II} pour un Fe_I. Le tableau suivant précise les voisins de chaque atome :

Atome.	Voisins.	Distances (Å).
Fe_I	6 Si	2,82
	8 Fe_{II}	2,48
Fe_{II}	4 Fe_I	2,48
	4 Si	2,48
Si	6 Fe_I	2,82
	8 Fe_{II}	2,48

Les atomes de Fe_I sont trop éloignés des atomes de silicium pour que leur structure électronique en soit perturbée. Un atome de silicium tétravalent est entouré de huit Fe_{II} dont il modifie la structure électronique. Il impose une covalence à quatre de ces huit Fe_{II}. Sur les huit Fe_{II}, du fait de la résonance pivotante, quatre ont donc en moyenne un lien de covalence et quatre n'en ont pas. Compte tenu de cette organisation, la moitié des Fe_{II} a quatre liens de covalence, tandis que l'autre moitié des Fe_{II} et la totalité des Fe_I n'ont aucun lien supplémentaire.



L'engagement d'électrons $3d$ dans des liaisons de covalence diminue le nombre d'électrons non appariés du fer, donc son moment magnétique. Dans le cas de Fe_3Si, un atome de Fe_{II}, lié par quatre covalences, n'a plus d'électrons célibataires dans sa couche $3d$: son moment est nul. Les autres Fe_{II} et les Fe_I, non liés par covalence, ont un moment de 2,20 μ_B. Il apparaît dans Fe_3Si deux sous-réseaux magnétiques doués de moments différents : les Fe_{II} de moment moyen 1,10 μ_B et les Fe_I de moment 2,20 μ_B. Cette conclusion théorique est en accord avec les résultats de diffraction de neutrons de Paoletti [3] qui annonce des moments moyens de 1,15 et de 2,15 μ_B. Compte tenu de ces résultats, le moment moyen du fer est

$$\mu = \frac{2,15 + 1,15 + 1,15}{3} = 1,48\ \mu_B.$$

Cette valeur est en excellent accord avec nos résultats expérimentaux (1,50 μ_B).

Il est intéressant de constater que les hypothèses qui ont permis l'interprétation des moments de la cémentite (7) et des germaniures de fer (8) s'appliquent à nouveau dans le cas de Fe_3Si.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) M. Fallot, *Ann. Phys.*, 6, 1936, p. 305-387.

(2) F. W. Graser et W. Ivanick, *J. Metal.*, 8, 1956, p. 1290.

(3) A. Paoletti, Communication privée signalée par Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, n° 6, 1963, p. 797-801.

(4) J. L. Haugton-M. L. Becker, *J. Iron Steel Inst.*, 121, 1930, p. 315-335.

(5) P. Lecocq et A. Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1412.

(6) P. Lecocq, *Thèse Doct.* (*Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 85-116).

(7) A. Michel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1258.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'amino-1 phényl-2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène.* Note (*) de Mme **Colette Broquet** et M. **Jean Tsamantakis**, transmise par M. Marcel Delépine.

On étudie la préparation de l'amino-1 phényl-2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène et le comportement de ses dérivés N-acylés vis-à-vis des agents de cyclisation.

La phényl-2 tétralone préparée suivant la méthode de Salmon-Legagneur ([1]) nous a donné l'oxime correspondante (F 161°); la réduction de cette dernière a conduit à l'amino-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (I).

On ajoute progressivement à une solution de 20 g d'oxime dans 400 ml d'éthanol absolu, 25 g de sodium de manière à maintenir une réaction vive. On chauffe ensuite jusqu'à disparition complète du sodium. Après refroidissement, on ajoute de l'eau et l'on chasse sous vide la plus grande partie du mélange eau-alcool. L'amine qui précipite est purifiée par recristallisation dans l'éther. F 68-70°; Rdt 60 %.

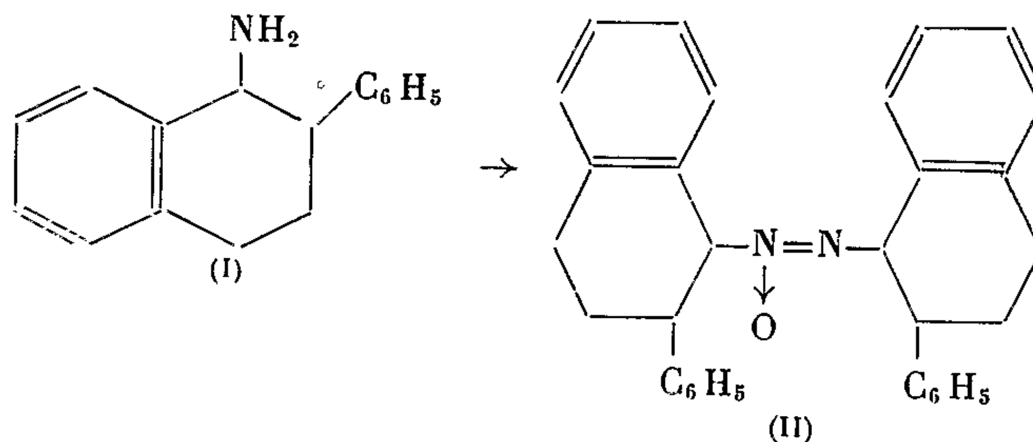
Analyse : $C_{16}H_{17}N$, calculé %, C 86,09; H 7,62; N 6,27; trouvé %, C 85,81; H 7,42; N 6,55.

Chlorhydrate : F 170°; calculé %, Cl 13,71; trouvé %, Cl 13,87.

Les quantités de sodium et le temps de réaction jouent un rôle important dans les résultats.

Lorsqu'on introduit rapidement une quantité stœchiométrique de sodium, on obtient au lieu de l'amine attendue, un composé de point de fusion plus élevé correspondant à l'azoxy-(phényl-2 tétrahydro-1.2.3.4) naphtalène (II), F 88-89° (éthanol).

Analyse : $C_{32}H_{30}N_2O$, calculé %, C 83,80; H 6,95; N 6,08; trouvé %, C 83,63; H 7,61; N 6,08.



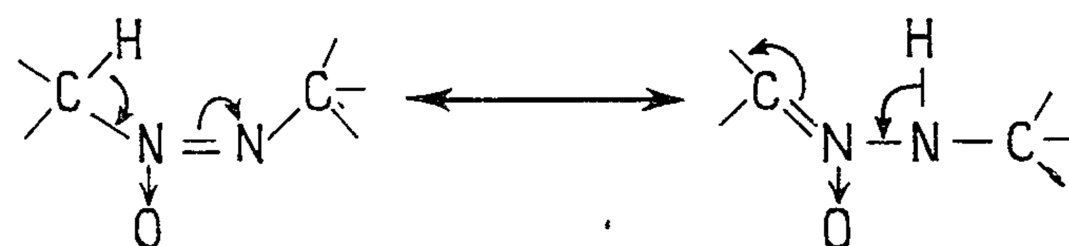
Le spectre infrarouge présente une bande d'absorption à 1500 cm^{-1} caractéristique du groupement —N=N— (absorption 1495-1505 cm^{-1}).
↓
O

Peu de dérivés azoxy sont connus en série aliphatique, on les obtient en général par oxydation de l'azoïque correspondant. On signale cependant l'obtention du diméthyl-1.1′ azoxycyclohexane par réduction du méthyl-1 hydroxylamino-1 cyclohexane sous l'action de $LiAlH_4$ ([2]).

Comme les amines, l'azoxy (phényl-2 tétrahydro-1.2.3.4) naphtalène donne un picrate, F 212° et des dérivés N acylés; avec le chlorure d'acétyle, on obtient le composé N acétylé. F 175°.

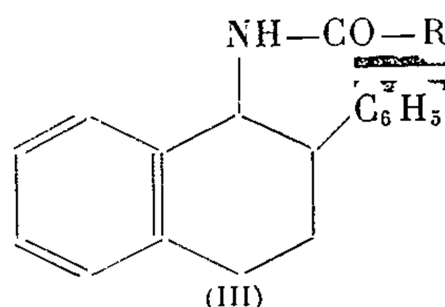
Analyse : $C_{34}H_{32}O_2N_2$, calculé %, C 81,51; H 6,45; N 5,60; trouvé %, C 80,83; H 7,13; N 5,60.

La formation de ces dérivés est due à une tautomérie consécutive à la mobilité de l'hydrogène porté par le carbone voisin de l'azote.



Le spectre infrarouge présente en effet une bande d'absorption vers 3 350 cm^{-1} caractéristique du groupement >N—H.

Dans le but d'étudier leur cyclisation, nous avons préparé une série de dérivés N acylés de l'amino-1 phényl-2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène. Ces composés, qui répondent à la formule (III), sont réunis dans le tableau suivant :

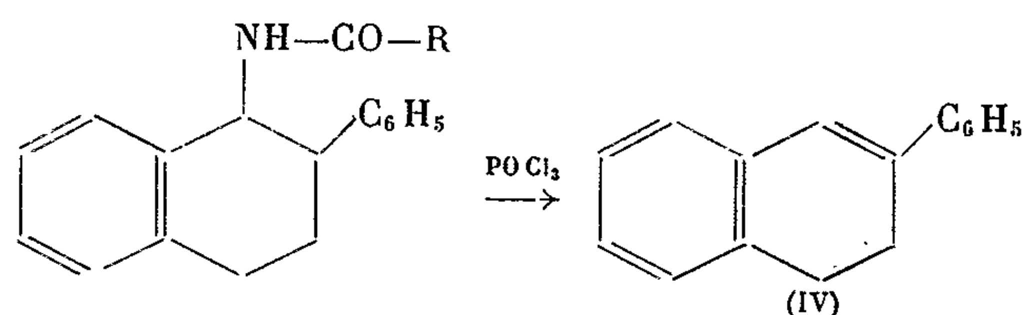


(III)

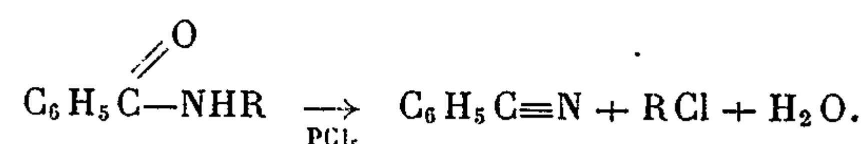
N°	Nature des substituants R—C=O.	Formules brutes.	F (°C).	Analyses. Calculé %. C.	H.	N.	Trouvé %. C.	H.	N.
1	N-formyl	$C_{17}H_{17}ON$	160 (éthanol)	81,27	6,77	5,58	81,58	6,71	5,87
2	N-acétyl	$C_{18}H_{19}ON$	188 » / 172 »	81,50	7,17	5,28	81,28 / 81,12	7,21 / 7,43	5,49 / 5,58
3	N-propionyl	$C_{19}H_{21}ON$	158 »	81,72	7,52	5,01	81,41	7,45	5,25
4	N-benzoyl	$C_{22}H_{21}ON$	175 » / 189 (benzène)	84,40	6,42	4,28	84,24 / 84,52	6,42 / 6,23	4,45 / 4,45
5	N-chloracétyl	$C_{18}H_{18}ClON$	157 (éthanol)	72,12	6,01 Cl 11,85	4,67	71,65 Cl 12,07	6,37	5,04
6	N-bromacétyl	$C_{18}H_{18}BrON$	154 (éthanol)	62,79	5,23 Br 23,25	4,06	62,51 Br 23,15	5,34	4,20
7	N-acétoacétyl	$C_{20}H_{21}O_2N$	134 »	74,30	6,50	4,32	74,01	6,30	4,55
8	N-éthoxycarbonyl	$C_{19}H_{21}O_2N$	105 »	77,28	7,12	4,74	76,96	7,08	4,94

Ritchie ([3]) ayant préparé la méthyl-3 benzophénanthridine par action de $POCl_3$ sur la N acétyl phényl-2 naphtylamine, nous avons pensé pouvoir obtenir les tétrahydrobenzophénanthridines par cyclisation analogue des N acylamino-1 phényl-2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalènes.

En réalité, cette cyclisation n'a pu être réalisée; du fait de la présence d'un noyau hydrogéné, nos dérivés acylés soumis à l'action de $POCl_3$ ou de P_2O_5 donnent lieu à une réaction d'élimination qui fournit un mélange de phényl-2 dihydro-3.4 naphtalène (IV), F 64-66° ([4]) et de nitrile.

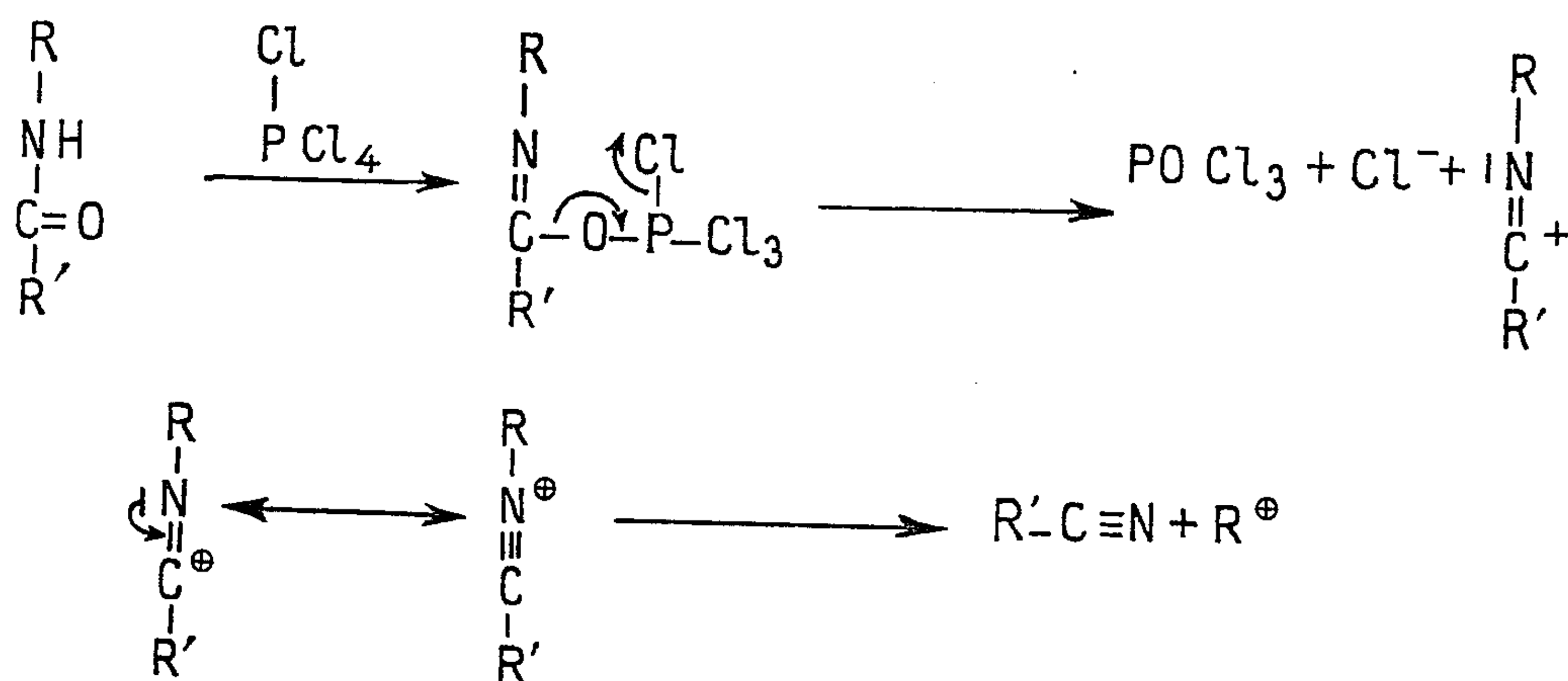


Nous nous sommes trouvés dans des conditions comparables à celles de la réaction de von Braun ([5]). Les benzamides N substitués par un radical aliphatique donnent par action de PCl_5 : du benzonitrile et un composé halogéné.



Lorsque R possède en β un H mobile, on obtient une quantité importante de carbure éthylénique.

Le mécanisme de cette réaction peut se résumer ainsi ([6]) :



$R^{\oplus}$ peut donner soit une oléfine par élimination d'un proton, soit un dérivé halogéné en fixant Cl^-. Le même ion carbonium ammonium peut se former sous l'action d'un déshydratant comme P_2O_5.

Au cours de la cyclisation du N-*p*-nitrobenzoylamino-2 phényl-3 butane en *p*-nitrophényl-1 diméthyl-3.4 isoquinoléine par action de P_2O_5, Mc Contrey et Mathieson ([7]) signalent l'obtention de *p*-nitrobenzonitrile accompagné d'une forte proportion de résines, provenant vraisemblablement de la polymérisation de l'éthylénique formé initialement.

Le N-benzoylamino-1 phényl-2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène, traité par $POCl_3$ avec ou sans solvant, ou par P_2O_5 a donné du phényl-2

dihydro-3.4 naphtalène, et du benzonitrile partiellement hydrolysé en acide benzoïque.

Le N acétyl amino-1 phényl-2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène et le N propionylamino-1 phényl-2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène conduisent aux mêmes résultats.

Mode opératoire. — On chauffe au bain-marie vers 100° pendant 1 h, 5 g de N-benzoylamino-1 phényl-2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène et 12 ml de $POCl_3$; après refroidissement, on verse dans l'eau glacée en agitant. Le dihydro-3.4 phényl-2 naphtalène précipite, on filtre, on le cristallise dans le méthanol. F 64-66°.

Analyse : $C_{16}H_{14}$, calculé %, C 93,23; H 6,30; trouvé %, C 93,03; H 6,88.

Le benzonitrile est ensuite extrait du filtrat à l'éther. $É_{15}$ 69°.

L'action de l'anhydride phosphorique ou du PCl_5 dans le toluène anhydre conduit aux mêmes résultats.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim. Bret.*, 26, 1951, p. 9-16.
(2) H. BARBER et E. LUNT, *J. Chem., Soc.* 1960, p. 1187.
(3) RITCHIE, J. *Proc. Roy Soc. N. S. Wales*, 1945, p. 164-173.
(4) N. CAMPBELL et D. KIDD, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2124.
(5) VON BRAUN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 37, 1904, p. 3210.
(6) N. J. LÉONARD et E. W. NORMMENSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2808-2813.
(7) A. MC CONTREY et D. W. MATHIESON, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 696.

(Laboratoire de Chimie organique, Sorbonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de synthèse de l'acide phénylsuccinique.* Note (*) de MM. **Auguste Brault** et **Jean-Michel Lesné**, présentée par M. Marcel Delépine.

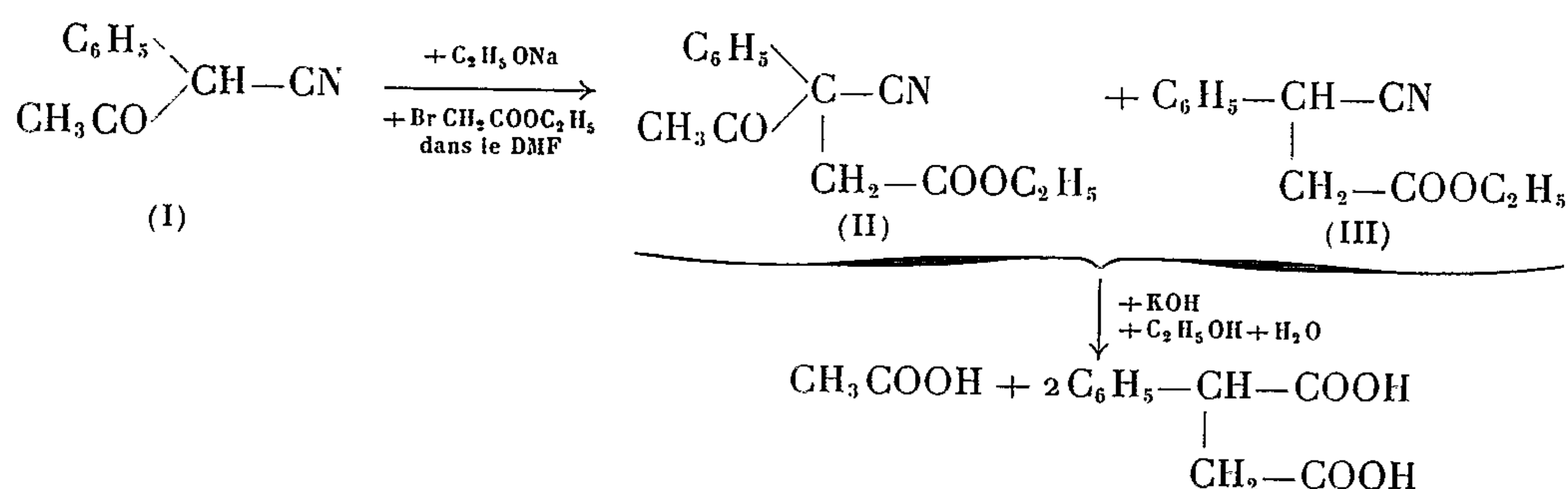
Nouvelle méthode pratique et rapide de préparation de l'acide phénylsuccinique.

Poursuivant l'étude des diacides α-phénylés dont le dernier terme connu, l'acide α-phénylsubérique a été préparé en 1958 par F. Salmon-Legagneur et A. Brault ([1]), il nous a paru intéressant de chercher une méthode générale de synthèse donnant les termes supérieurs avec le meilleur rendement possible. La présente Note a pour but la mise au point d'un nouveau procédé de préparation de l'acide phénylsuccinique plus commode que celui proposé à l'origine par Barisch ([2]) ou Anschütz ([3]), et que nous nous proposons d'étendre à l'obtention de ses homologues.

Nous avons utilisé comme produit de départ l'α-phényl α-acétyl-acétonitrile (I) dont la préparation très aisée a été indiquée par Julian et coll. ([4]). Celui-ci est condensé avec le bromacétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium dans le diméthylformamide (DMF).

La condensation conduit à un mélange de β-cyano β-phényl β-acétyl-propionate d'éthyle (II) non encore connu et de β-cyano β-phénylpropionate d'éthyle (III), avec un rendement global dans les meilleures conditions de 92 % par rapport au composé (I).

Une saponification subséquente de ce mélange par la potasse hydro-alcoolique conduit avec un rendement quasi quantitatif à l'acide phénylsuccinique.



Lors de nos premiers essais effectués dans l'alcool absolu sans DMF, seul le composé (III) s'était formé avec 40 % de rendement. Puis, employant le mélange alcool-DMF, nous avons pu noter que le rapport des masses des produits obtenus (II)/(III) ainsi que le rendement total croissaient avec le rapport volume de DMF/volume d'alcool.

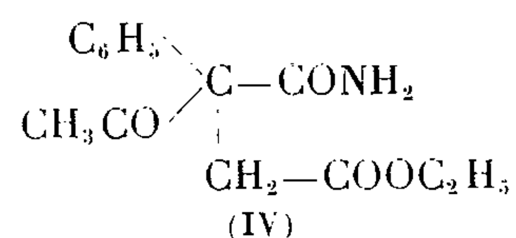
Il y avait donc intérêt à opérer en présence du moins d'alcool possible, la valeur optimale de la température étant d'environ 80°C.

Une simplification du procédé a alors pu être obtenue en opérant de la façon suivante.

Lors de la préparation du phényl-acétyl-acétonitrile (I) à partir du cyanure de benzyle et d'acétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, on isole par filtration le dérivé sodé $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix}\rangle CNa-CN$. La condensation directe de ce composé sur le bromacétate d'éthyle dans le DMF pur conduit dans les meilleures conditions avec un rendement global de 91 % à un mélange contenant en poids 80 % de (II) et 20 % de (III).

Après saponification des deux fonctions nitrile et ester de (II) et (III) et désacétylation de (II), le tout dans la potasse hydroalcoolique, on obtient l'acide phénylsuccinique avec un rendement d'environ 80 %, en tenant compte des produits récupérés, par rapport au cyanure de benzyle utilisé comme produit de départ pour la synthèse de (I).

Le nitrile-ester acétylé (II) additionné d'acide sulfurique concentré puis repris par l'eau conduit à l'amide-ester correspondant :



On trouvera ci-dessous les constantes des produits nouveaux isolés dans cette méthode :

	F (°C).	É (°C/mm Hg).
β-cyano β-phényl β-acétylpropionate d'éthyle (II), $C_{14}H_{15}O_3N$	72	154/3
2.4-dinitro phénylhydrazone de (II), $C_{20}H_{19}O_6N_5$	132-134	–
α-amide α'-éthylester α-phényl α-acétylsuccinique (IV), $C_{14}H_{17}O_4N$	96	–

Nous poursuivons actuellement l'application de cette nouvelle méthode à la synthèse des α-nitriles α'-esters α-phénylés α-acétylés homologues supérieurs afin de pouvoir mettre au point un mode d'obtention général des diacides α-phénylés.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) F. Salmon-Legagneur et A. Brault, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1348.
(2) Barisch, *J. prakt. Chem.*, [2], 20, 1879, p. 186.
(3) Anschütz, *Ann.*, 354, 1907, p. 127.
(4) P. L. Julian et coll., *Organic Syntheses*, John Wiley, New York, Coll. vol. II, p. 487.

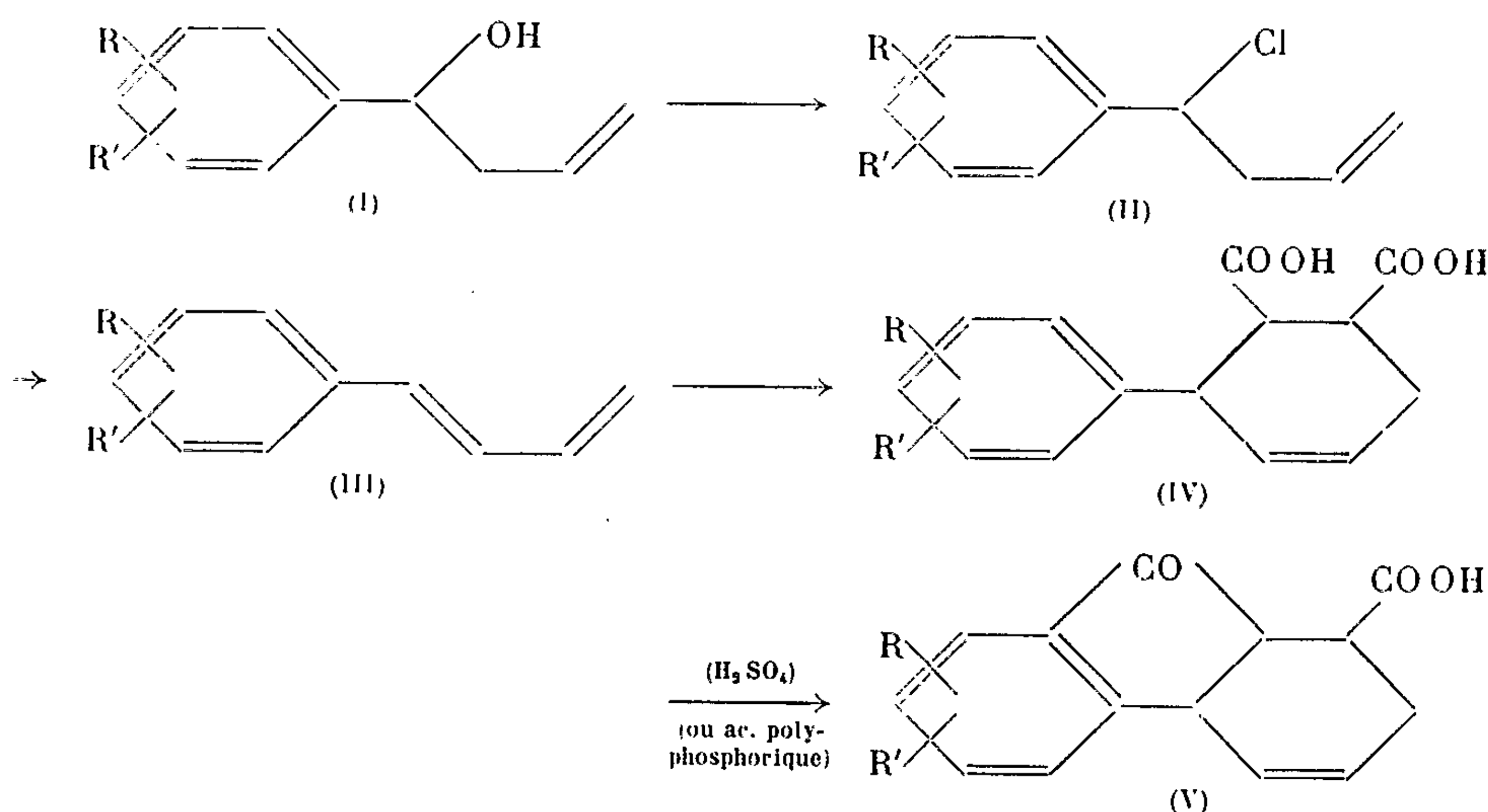
(Laboratoire de Chimie I de la Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des acides tétrahydro-*1.2.4 *a*.9 *a* *et hexahydro-*1.2.3.4.4 *a*.9 *a fluorénone carboxyliques-*1 *par cyclisation des acides polyhydro-aryl-*3 *phtaliques correspondants.*
Note (*) de M. **Raymond Quelet**, Mme **Raymonde Dran** et M. **Gabor Lukacs**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides tétrahydro-1.2.3.6 aryl-3 phtaliques obtenus par synthèse diénique à partir des arylbutadiènes peuvent, en général, être cyclisés en acides tétrahydro-1.2.4 *a*.9 *a* fluorénone carboxyliques-1 par action de l'acide sulfurique ou de l'acide polyphosphorique. Cette cyclisation est plus facile avec les acides hexahydro aryl-3 phtaliques.

Les anhydrides aryl-3 tétrahydro-1.2.3.6 phtaliques sont connus en assez grand nombre et sont signalés dans la littérature chimique en tant que produits d'identification, selon la technique de Diels et Alder, des arylbutadiènes. Mais, à part un travail de Arnold et Coyner [1] qui se rapporte à l'acide (diméthoxy-3'.4' phényl)-3 tétrahydro-1.2.3.6 phtalique, il ne semble pas qu'on ait cherché à utiliser ces composés comme produits intermédiaires pour l'édification de molécules polycycliques dérivant des acides fluorénone carboxyliques-1.

Cette étude nécessitant la mise en œuvre de quantités assez importantes des diacides (IV), nous avons dû reprendre la préparation des phénylbutadiènes (III) en commençant par la mise au point de la synthèse magnésienne des phénylallylcarbinols (I) qui servent de produits de départ. Ce travail préliminaire nous a permis d'apporter quelques améliorations aux techniques précédemment utilisées.



1. *Synthèse des arylallylcarbinols* (I). — La préparation des phénylallylcarbinols substitués peut être réalisée de plusieurs manières par l'emploi des organométalliques.

En général, les auteurs renoncent à préparer l'halogénure d'allylmagnésium et à réaliser une synthèse classique, et utilisent la méthode de Barbier. On emploie dans ce cas le mélange chlorure d'allyle-aldéhyde (ou cétone) qu'on fait réagir sur le magnésium en présence d'éther ([1]) ou dans un mélange d'éther et de toluène ([2]).

Nous avons pu améliorer le rendement en alcool secondaire et diminuer le temps de la réaction en utilisant comme solvant le tétrahydrofuranne.

Le mode opératoire est le suivant : dans un ballon à trois tubulures, on met 20 g de magnésium et 130 ml de tétrahydrofuranne. On introduit 5 ml de chlorure d'allyle pour amorcer la réaction et l'on ajoute en 1 h, en agitant, un mélange de 0,5 mole d'aldéhyde et 1 mole de chlorure d'allyle dans 170 ml de tétrahydrofuranne. Il est nécessaire de refroidir de temps en temps pour modérer la réaction. Sans cesser l'agitation, on chauffe ensuite au bain-marie, pendant 4 h; le complexe magnésien formé est entièrement soluble dans le tétrahydrofuranne.

La benzophénone se comporte, dans la réaction, comme les aldéhydes et permet d'obtenir dans de bonnes conditions le diphénylallylcarbinol. Par contre, l'acétophénone ne réagit pas dans ces mêmes conditions.

Pour préparer le méthylphénylallylcarbinol avec un bon rendement, nous utilisons l'organoaluminique suivant la technique mise au point par Gaudemar ([3]).

2. *Préparation des arylbutadiènes* (III). — La déshydratation des arylallylcarbinols est difficile à réaliser dans de bonnes conditions. Plusieurs auteurs qui ont essayé des moyens énergiques de déshydratation n'ont obtenu que des rendements médiocres en diènes conjugués; ils signalent, en général, un pourcentage important de résines et dans certains cas, l'absence totale de réaction [([4]), ([5]), ([6])].

La meilleure méthode d'obtention des diènes consiste à transformer les carbinols allyliques en esters chlorés en les traitant en solution chloroformique, par le chlorure de thionyle; nous déchlorhydratons ensuite par chauffage à l'ébullition dans une solution de potasse éthanolique 5N.

Au cours de cette étude nous avons isolé les quelques *aryl*-1 *chloro*-1 *butènes*-2 suivants qui n'avaient pas été décrits antérieurement :

Formule brute.	Formule (II) R (ortho).	R' (para).	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	Analyse. Calculé %. C.	H.	Cl.	Trouvé %. C.	H.	Cl
(II*a*) $C_{10}H_{11}Cl$.....	H	H	47/1	1,540	72,05	6,65	21,29	72,51	6,80	20,97
(II*b*) $C_{11}H_{13}ClO$...	OCH_3	H	98/1	1,543	67,16	6,66	18,02	67,36	6,74	17,94
(II*c*) $C_{11}H_{13}ClO$...	H	OCH_3	92/0,2	1,545	67,16	6,66	18,02	67,46	7,06	17,62
(II*d*) $C_{11}H_{13}Cl$.....	H	CH_3	105/16	1,547	73,13	7,25	19,63	73,38	7,62	19,34

3. *Préparation des acides tétrahydro*-1.2.3.6 *aryl*-3 *phtaliques* (IV). — Nous avons préparé les acides par deux méthodes différentes :

a. à partir des arylallylcarbinols, par action de l'anhydride maléique qui joue le rôle de déshydratant et de philodiène, et traitement du produit obtenu par la soude selon la méthode de Coyner;

b. par action de l'anhydride maléique sur les arylbutadiènes et passage par le sel de sodium du diacide.

La première méthode ne donne des rendements satisfaisants qu'avec les carbinols alcoxylés sur le noyau aromatique, de préférence en position para. De plus, dans cette méthode, il est inutile d'utiliser, comme Arnold et Coyner le suggèrent, 2 moles d'anhydride maléique par mole de carbinol. Si l'on opère dans le xylène, l'acide maléique qui se forme, se déshydrate spontanément; on peut éliminer l'eau de déshydratation et utiliser seulement un très faible excès d'anhydride maléique, ce qui simplifie la purification des produits de la réaction.

Les acides tétrahydro-1.2.3.6 (aryl-3) phtaliques s'hydrogènent facilement sous faible pression, en présence de nickel de Raney, en donnant les acides aryl-3 cyclohexanes dicarboxyliques-1.2.

Les acides tétrahydro-1.2.3.6 aryl-3 phtaliques suivants ont été préparés :

Formule brute.	Nature du groupe aryl.	F (°C).	Analyse. Calculé %. C.	H.	Trouvé %. C.	H.	Réf.	Rdt % (méthode).
$C_{14}H_{14}O_4$...	Phényl	197	68,29	5,69	67,82	6,03	(7) (8)	18 (*a*) 60 (*b*)
$C_{15}H_{16}O_5$...	*o*-méthoxyphényl	220	65,20	5,83	64,96	5,86	–	35 (*a*)
$C_{15}H_{16}O_5$...	*p*-méthoxyphényl	220	65,20	5,83	65,28	5,87	–	60 (*a*)
$C_{17}H_{20}O_6$...	Éthoxy-3′ méthoxy-4′ phényl	184	63,74	6,29	63,60	6,43	–	66 (*a*)
$C_{16}H_{18}O_6$...	Diméthoxy-3′.4′ phényl	190	62,73	5,93	62,77	6,13	1	65 (*a*)
$C_{17}H_{20}O_7$...	Triméthoxy-3′.4′.5′ phényl	225	60,70	5,99	60,61	6,31	–	60 (*a*)

4. *Cyclisation des acides tétrahydro et hexahydro-aryl*-3 *phtaliques*. — Arnold et Coyner ([1]) ont obtenu l'acide hexahydro-1.2.3.4.4 *a*.9 *a* diméthoxy-6.7 fluorénone carboxylique-1 en cyclisant l'acide hexahydrophtalique correspondant par chauffage avec H_2SO_4 concentré. Nous avons trouvé qu'on peut cycliser également les acides aryl-3 tétrahydrophtaliques qui présentent l'avantage de fournir des acides tétrahydrofluorénone carboxyliques-1 possédant une double liaison active pouvant être utilisée ultérieurement. La réaction est cependant plus difficile à réaliser qu'avec les diacides ayant leur cycle saturé et il est avantageux d'utiliser l'acide polyphosphorique comme agent de cyclisation [1 partie (en poids)

de diacide est chauffée avec 15 parties d'acide polyphosphorique pendant 15 à 20 mn à une température variant de 55 à 70°]. La nature et la position des substituants présents sur le noyau benzénique a évidemment une grosse influence et il a été impossible de cycliser les acides tétrahydro-(méthoxy-4′ phényl)-3 phtaliques.

On peut, pour ces cyclisations, remplacer les diacides par les anhydrides correspondants; les rendements sont du même ordre de grandeur.

Le tableau suivant indique les caractéristiques des acides fluorénone carboxyliques obtenus.

Formule brute.	Substituants.	Rdt (%).	F (°C).	Analyse. Calculé %. C.	H.	Trouvé %. C.	H.
	I. — *Acides tétrahydro*-1.2.4a.9a *fluorénone carboxyliques*-1.						
$C_{14}H_{10}O_3$.....	R = R′ = H (acide)	15	182	73,33	5,30	73,33	5,36
$C_{15}H_{12}O_3$.....	» (ester méthyl.)	-	97	74,35	5,63	74,49	6,03
$C_{16}H_{14}O_5$.....	Diméthoxy-6.7 (acide)	60	216	66,66	5,59	67,87	5,53
$C_{17}H_{16}O_5$.....	» (ester méthyl.)	-	114	67,54	6,01	67,25	6,22
$C_{17}H_{16}O_5$.....	Éthoxy-6 méthoxy-7 (acide)	60	235	67,54	6,00	68,03	6,25
$C_{17}H_{16}O_6$.....	Triméthoxy-6.7.8 (acide)	70	210	63,96	5,88	64,14	5,70
	II. — *Acides hexahydro*-1.2.3.4.4a.9a *fluorénone carboxyliques*-1.						
$C_{14}H_{12}O_3$.....	R = R′ = H (acide)	30	187	73,00	6,13	72,91	6,25
$C_{15}H_{14}O_3$.....	» (ester méthyl.)	-	73	73,73	6,60	74,23	6,43
$C_{16}H_{16}O_5$.....	Diméthoxy-6.7 (acide)	70	280	66,19	6,26	66,90	5,94
$C_{17}H_{18}O_5$.....	» (ester méthyl.)	-	112	67,05	6,00	68,03	6,05

(*) Séance du 3 février 1964.

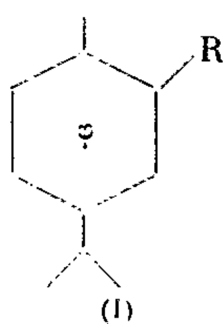
(1) R. T. ARNOLD et COYNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1542.
(2) A. KNORR, D. R. P., n° 544-388.
(3) M. GAUDEMAR, *Ann. Chem.*, 1956, p. 161.
(4) E. C. COYNER et G. A. RAPP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2231.
(5) T. A. FANAISKAYA et SH. FRIDMANN ZHUR, *Obschev. Khim.* (*J. Gen. Chem.*), 18, 1948, p. 2080-2088.
(6) T. A. FANAISKAYA et N. V. SHCHERBINSKAYA, *Ibid.*, 20, 1950, p. 855-867.
(7) V. I. ISAGULYAVITS et G. T. ESAYAU, *Izvest. Akad. Navk. Armyan. S. S. R.*, 3, n° 6, 1950, p. 547-561.
(8) E. A. BRAUDE, E. H. R. JONES et E. S. STERN, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1087-1096

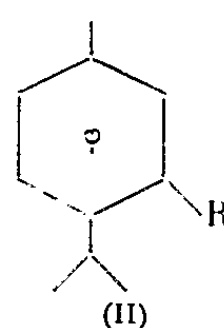
(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés du paracymène.* Note (*) de MM. **Robert Lalande** et **Jean-Pierre Pillion**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les allyl et cyanoparacymène en position 2 et 3 ont été synthétisés à partir des dérivés bromés correspondants. Les propénylparacymène sont obtenus, soit par isomérisation des dérivés allyliques, soit par synthèse à partir des propionylparacymène.

La synthèse des allyl-2 (I *e*) et allyl-3 (II *e*) paracymène a été réalisée (Rdt 40 %) par condensation des bromures de *p*-cymylmagnésium correspondants et du bromure d'allyle au reflux de l'éther.





(*a*) R = —Br
(*b*) R = —CN
(*c*) R = $—COC_2H_5$
(*d*) R = $—CHOHC_2H_5$
(*e*) R = $—CH_2—CH=CH_2$
(*f*) R = $—CH=CH—CH_3$

Des résultats contradictoires concernant la bromation du paracymène ayant été publiés [(1), (2)], nous avions montré, par voie chimique et physicochimique que l'action du brome sur ce carbure en présence de divers catalyseurs conduisait à un mélange d'isomère (3). En conséquence, les bromo-2 (I *a*) et bromo-3 (II *a*) paracymène ont été synthétisés à partir du carvacrol et du thymol.

Les spectres ultraviolets des dérivés allyliques, effectués dans le cyclohexane, montrent trois maximums situés à 227, 267 et 275 mμ pour (I *e*) et à 228, 268 et 276 mμ pour (II *e*).

Par chauffage à l'autoclave, à 165° pendant 9 h, en présence de KOH alcoolique à 20 %, (I *e*) et (II *e*) sont isomérisés. Les produits d'isomérisation sont identifiés au propényl-2 (I *f*) et propényl-3 (II *f*) paracymène. La transformation des dérivés allyliques est totale; en effet, les bandes d'absorption ultraviolette caractéristiques de ces composés ont disparu tandis qu'on note pour (I *f*) des maximums à 223 et 248 mμ et pour (II *f*) à 224 et 244 mμ (cyclohexane).

Les dérivés propényliques de référence ont été préparés (Rdt 80 %) par déshydratation à l'aide de $KHSO_4$ du méthyl-1 isopropyl-4 propylol-2, benzène (I *d*) et du méthyl-1 isopropyl-4 propylol-3, benzène (II *d*) eux-mêmes obtenus par réduction des cétones correspondantes au moyen de $LiAlH_4$.

Le propionyl-2 paracymène (I *c*) a été préparé par Claus ([4]) par action de C_2H_5COCl sur le paracymène en présence de $AlCl_3$; dans la synthèse du dérivé acétylé il a été montré que $AlCl_3$ provoquait une isomérisation ([5]). Nous avons obtenu (I *c*) par condensation, à une température inférieure à 5°, de C_2H_5COCl et du paracymène en présence de $FeCl_3$ (Rdt 60 %) ou par action de C_2H_5MgBr sur le cyano-2 anthracène (I *b*) (Rdt 65 %). Dans ce cas, la réaction au reflux de l'éther s'effectue difficilement; on remplace l'éther par le xylène et la condensation a lieu au reflux de ce solvant; l'hydrolyse doit également être effectuée par chauffage en présence d'une solution chlorhydrique.

Le propionyl-3 paracymène (II *c*) ne pouvant être obtenu par réaction de Friedel et Crafts qui conduit uniquement à (I *c*), a été préparé à partir du cyano-3 paracymène (II *b*) (Rdt 56 %).

Ces nitriles ont récemment été signalés par Strubell ([6]) qui par action de KCN sur le bromo-2 paracymène obtient un mélange de (I *b*) et (II *b*), tandis que l'action de BrCN sur le paracymène en présence de $AlCl_3$ conduit uniquement à (I *b*), F 43°.

Nos résultats ne semblent pas être en accord avec cet auteur. En effet, l'action de CuCN sur (I *a*) et (II *a*) au reflux de la pyridine conduit respectivement (Rdt 80 %) à (I *b*) et (II *b*). Ces nitriles paraissent avoir été isolés à l'état pur comme l'indiquent les résultats de la chromatographie en phase gazeuse et la spectrographie infrarouge. En effet, la chromatographie permet de déceler l'addition de 1 % d'un isomère dans l'autre. Les spectres infrarouges des nitriles présentent de nombreuses différences et certaines bandes du spectre d'un isomère sont absentes dans le spectre de l'autre; on note en particulier des bandes à 15,85 et 20,25 μ pour (I *b*) et des bandes à 16,95 et 18,8 μ pour (II *b*).

Cyano-2 *p-cymène* (I *b*) ($C_{11}H_{13}N$) : $É_{23}$ 132°; n_D^{20} 1,5167; d_4^{20} 0,9541; R. M. (calc. 49,22; obs. 50,40). Calculé %, C 83,02; H 8,18; N 8,80; trouvé %, C 82,81; H 8,16; O 8,90.

Cyano-3 *p-cymène* (II *b*) ($C_{11}H_{13}N$) : $É_{23}$ 127°; n_D^{20} 1,5168; d_4^{20} 0,9520; R. M. (calc. 49,22; obs. 50,51). Calculé %, C 83,02; H 8,18; N 8,80; trouvé %, C 83,10; H 8,18; O 8,90.

Propionyl-2 *p-cymène* (I *c*) ($C_{13}H_{18}O$) : $É_{0,1}$ 75°; n_D^{20} 1,5122; d_4^{20} 0,951; R. M. (calc. 58,64; obs. 59,93). Calculé %, C 82,10; H 9,47; O 8,43; trouvé %, C 82,21; H 9,86; O 7,93.

Propionyl-3 *p-cymène* (II *c*) ($C_{13}H_{18}O$) : $É_{0,5}$ 75°; n_D^{20} 1,5115; d_4^{20} 0,955; R. M. (calc. 58,64; obs. 59,66). Calculé %, C 82,10; H 9,47; O 8,43; trouvé %, C 82,08; H 9,37; O 8,60.

Obtenu par condensation du diéthylcadmium sur le chlorure de l'acide méthyl-3 isopropyl-6 benzoïque ([7]).

Méthyl-1 *isopropyl*-4 *propylol*-2_1 *benzène* (I *d*) ($C_{13}H_{20}O$) : $É_{0,2}$ 85°; n_D^{20} 1,5110; d_4^{20} 0,9530; R. M. (calc. 60,18; obs. 60,40). Calculé %, C 81,25; H 10,42; O 8,33; trouvé %, C 81,44; H 10,29; O 8,76.

Méthyl-1 *isopropyl*-4 *propylol*-3_1 *benzène* (II *d*) ($C_{13}H_{20}O$) : $É_{0,3}$ 78°; n_D^{20} 1,5140; d_4^{20} 0,9620; R. M. (calc. 60,18; obs. 60,07). Calculé %, C 81,25; H 10,42; O 8,33; trouvé %, C 81,24; H 10,32; O 8,40.

Allyl-2 *p-cymène* (I *e*) ($C_{13}H_{18}$) : $É_{22}$ 115°; n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 0,8973; R. M. (calc. 58,19; obs. 57,80). Calculé %, C 89,65; H 10,35; trouvé %, C 89,56; H 10,87.

Allyl-3 *p-cymène* (II *e*) ($C_{13}H_{18}$) : $É_{23}$ 113°; n_D^{20} 1,5102; d_4^{20} 0,9062; R. M. (calc. 58,19; obs. 57,45). Calculé %, C 89,65; H 10,35; trouvé %, C 88,21; H 10,27.

Propényl-2 *p-cymène* (I *f*) ($C_{13}H_{18}$) : $É_{24}$ 125°; n_D^{20} 1,5270; d_4^{20} 0,8930; R. M. (calc. 58,19; obs. 59,66). Calculé %, C 89,65; H 10,35; trouvé %, C 89,46; H 10,31.

Propényl-3 *p-cymène* (II *f*) ($C_{13}H_{18}$) : $É_{23}$ 120°; n_D^{20} 1,5263; d_4^{20} 0,9130; R. M. (calc. 58,19; obs. 58,52). Calculé %, C 89,65; H 10,35; trouvé %, C 89,57; H 10,19.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) M. T. Bogert et F. Tuttle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 1349.
(2) W. Strubell, *Chem. Ber.*, 9, 1957, p. 597; 10, 1958, p. 538.
(3) R. Lalande, J. P. Pillion et D. Mathe, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 397.
(4) A. Claus, *J. prakt. Chem.*, 43 (2), 1891, p. 532.
(5) D. V. Nightingale et J. M. Shackelford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 133.
(6) W. Strubell, *J. prakt. Chem.*, 16, 1962, p. 284.
(7) M. J. Craft, *Dissert. Abstr.*, 19, 1959, p. 2753.

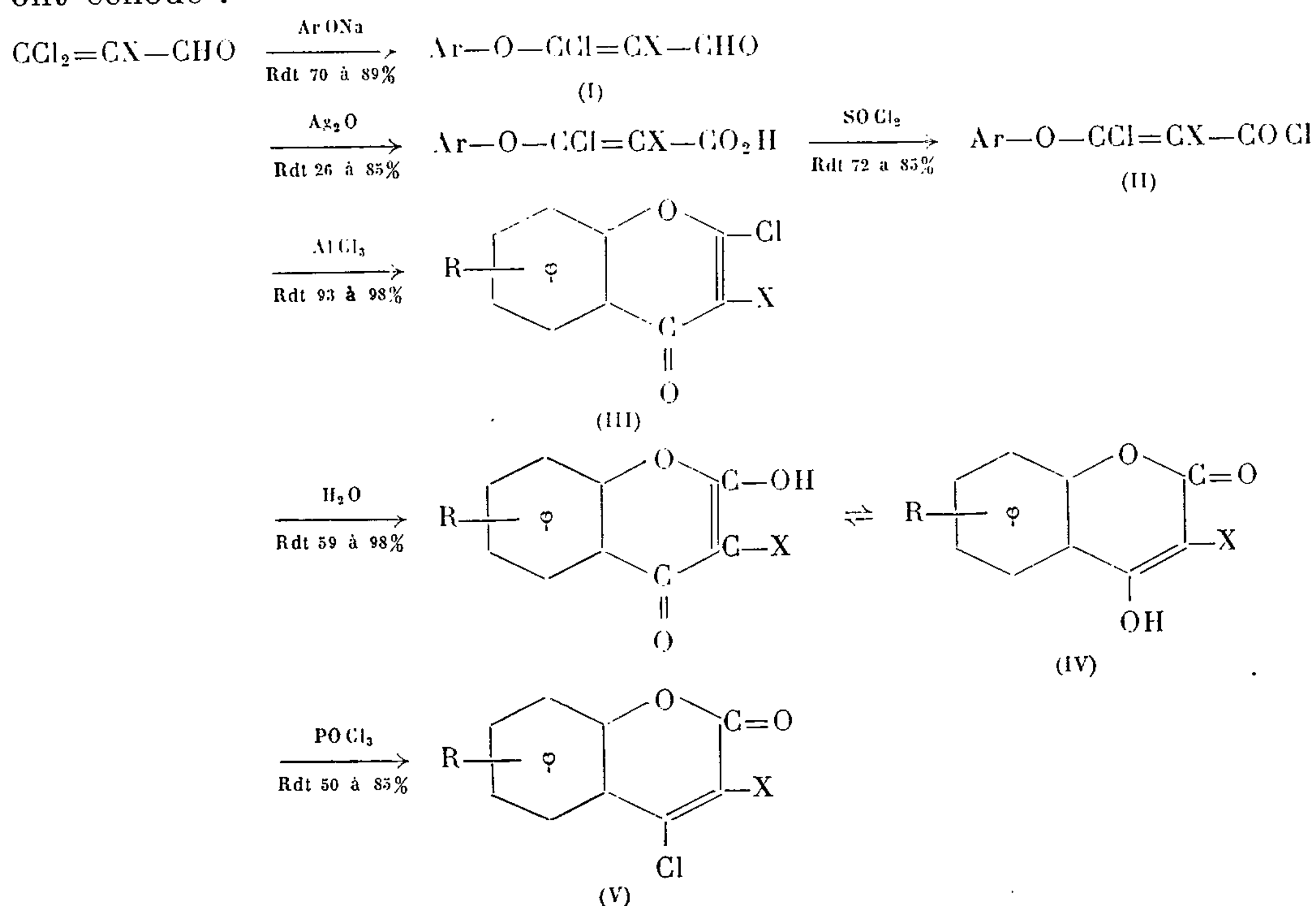
(*Chimie appliquée, Institut du Pin,*
Faculté des Sciences de Bordeaux.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des dihalogéno-2.3 chromones, nouvelle voie d'accès aux halogéno-3 hydroxy-4 coumarines.* Note (*) de MM. **Maurice Le Corre** et **Émile Levas**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyclisation par $AlCl_3$ des chlorures d'acide Ar—O—CCl=CX—COCl préparés à partir des trihalogénoacroléines CCl_2=CX—CHO, conduit avec de bons rendements aux dihalogéno-2.3 chromones encore inconnues. L'hydrolyse de ces composés constitue une nouvelle méthode de préparation des halogéno-3 hydroxy-4 coumarines qu'on a transformées pour comparaison en dihalogéno-3.4 coumarines isomères des dihalogénochromones de départ.

Les chromones dont l'hétérocycle est halogéné sont encore peu connues. En 1960, M. et E. Levas ont décrit la première synthèse à partir de la β, β-dichloracroléine de deux chromones chlorées en position 2 ([1]). En utilisant une voie tout à fait différente, nous avons pu obtenir à partir de la trichloroacroléine et de la dichloro-3.3 bromo-2 acroléine, des chromones dihalogénées en 2,3.

Nous avons utilisé pour obtenir les dihalogénochromones (III), les phénoxyacroléines (I) récemment préparées par action des phénates alcalins sur les trihalogénoacroléines ([2]) : cette méthode consiste essentiellement à cycliser les chlorures des acides phénoxyacryliques (II) par ébullition pendant 10 à 15 mn de leur solution dans CS_2 avec une quantité équimoléculaire de $AlCl_3$. Des essais de cyclisation directe des acides par H_2SO_4, le mélange H_2SO_4-CH_3COCl et l'acide polyphosphorique ont échoué .



La grande réactivité de l'halogène en α de l'hétéroatome, déjà mise en évidence pour les chloro-2 chromones, permet une hydrolyse facile des dichlorochromones en hydroxy-4 halogéno-3 coumarines (IV) par simple ébullition pendant 2 h avec une solution de HCl au demi ou pendant 30 mn avec une solution saturée de bicarbonate de sodium.

Dans le cas de la chloro-2 bromo-3 chromone, l'hydrolyse chlorhydrique mène en fait à la chloro-3 hydroxy-4 coumarine. Ce résultat, qui apparemment semble infirmer les positions attribuées aux halogènes dans cette chromone, est facilement interprétable : Arndt et coll. [3] ont en effet mis en évidence un échange d'halogènes lors de l'action à chaud d'une solution de HCl sur la bromo-3 hydroxy-4 coumarine; effectivement l'hydrolyse par une solution de $NaHCO_3$ conduit bien à la bromo-3 hydroxy-4 coumarine attendue.

Pour confirmer la structure des dihalogénochromones préparées, nous avons comparé leurs spectres d'absorption infrarouge à ceux des dihalogéno-3.4 coumarines isomères (V) obtenues avec d'excellents rendements selon une méthode récente [4], par action de $POCl_3$ en présence de pyridine sur les hydroxycoumarines (IV) : en accord avec les données de la littérature [5] les bandes CO se trouvent au voisinage de 6,0 μ (chromones) et de 5,7 μ (coumarines).

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS OBTENUS. — Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

1° *Acides* Ar—O—CCl=CX—CO_2H *et chlorures* Ar—O—CCl=CX—COCl. — Les phénoxyacroléines, relativement peu stables, sont oxydées dès leur obtention par agitation pendant 6 à 8 h avec une suspension aqueuse de Ag_2O chauffée vers 80-90°.

		Acides.			Chlorures.			
Ar.	X.		Rdt (%).	F (°C).		Rdt (%).	$É_{1mm}$ (°C).	F (°C).
C_6H_5..........	Cl	$C_9H_6O_3Cl_2$	67	104-106	$C_9H_5O_2Cl_3$	77	106	28-29
p-$C_6H_4(CH_3)$...	Cl	$C_{10}H_8O_3Cl_2$	45	134-136	$C_{10}H_7O_2Cl_3$	83	125	45-46
p-C_6H_4Cl......	Cl	$C_9H_5O_3Cl_3$	61	125-126	$C_9H_4O_2Cl_4$	72	127	33-35
o-$C_6H_4(CH_3)$...	Cl	$C_{10}H_8O_3Cl_2$	85	110-111	$C_{10}H_7O_2Cl_3$	81	118	Liq.
C_6H_5..........	Br	$C_9H_6O_3ClBr$	26	129-131	$C_9H_5O_2Cl_2Br$	72	115	20-20,5

2° *Dihalogéno*-2.3 *chromones*. — La réaction de cyclisation est pratiquement quantitative. Nous avons indiqué ci-dessous les rendements en produit *recristallisé* dans l'hexane :

		Rdt (%).	F (°C).	λ (CO) (*) (μ).
Dichloro-2.3 chromone..............	$C_9H_4O_2Cl_2$	79	116	5,99
Dichloro-2.3 méthyl-6 chromone......	$C_{10}H_6O_2Cl_2$	86	130,5-131	5,98
Trichloro-2.3.6 chromone............	$C_9H_3O_2Cl_3$	70	158 -159,5	5,98
Dichloro-2.3 méthyl-8 chromone......	$C_{10}H_6O_2Cl_2$	82	137,5-138	5,99
Chloro-2 bromo-3 chromone..........	$C_9H_4O_2ClBr$	44	130 -131 et 136 -137	5,97

(*) En solution saturée dans CCl_4.

3° *Halogéno-3 hydroxy-4 coumarines et dihalogéno-3.4 coumarines :*

		Rdt (%).	F (°C). Trouvé.	F (°C). Litt.	λ (CO) (*) (μ).
Chloro-3 hydroxy-4 coumarine......	$C_9H_5O_3Cl$	83	217 -218	De 206 à 219	5,72
Chloro-3 hydroxy-4 méthyl-6 coumarine..........................	$C_{10}H_7O_3Cl$	98	249 -251,5	248,5-249,5	5,73
Dichloro-3.6 hydroxy-4 coumarine...	$C_9H_4O_3Cl_2$	59	256 -257	-	5,71
Chloro-3 hydroxy-4 méthyl-8 coumarine..........................	$C_{10}H_7O_3Cl$	97	212 -213	-	5,73
Bromo-3 hydroxy-4 coumarine......	$C_9H_5O_3Br$	85	194 -196	De 183 à 195	5,73
Dichloro-3.4 coumarine............	$C_9H_4O_2Cl_2$	84	106,5-107,5	106,7-107,5	5,70
Dichloro-3.4 méthyl-6 coumarine....	$C_{10}H_6O_2Cl_2$	85	161 -161,5	161 -162,2	5,73
Trichloro-3.4.6 coumarine..........	$C_9H_3O_2Cl_3$	85	133 -134	133,1-134,6	5,72
Dichloro-3.4 méthyl-8 coumarine....	$C_{10}H_6O_2Cl_2$	50	115,5-116,5	-	5,72
Chloro-4 bromo-3 coumarine........	$C_9H_4O_2ClBr$	75	86-87 et 89-90	-	5,74

(*) En solution saturée dans CCl_4.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) M. et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2819.

(2) M. LE CORRE et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1622.

(3) F. ARNDT, L. LŒWE, R. UN et E. AYCA, *Ber.*, 84, 1951, p. 319.

(4) M. S. NEWMAN et SCHIFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2266.

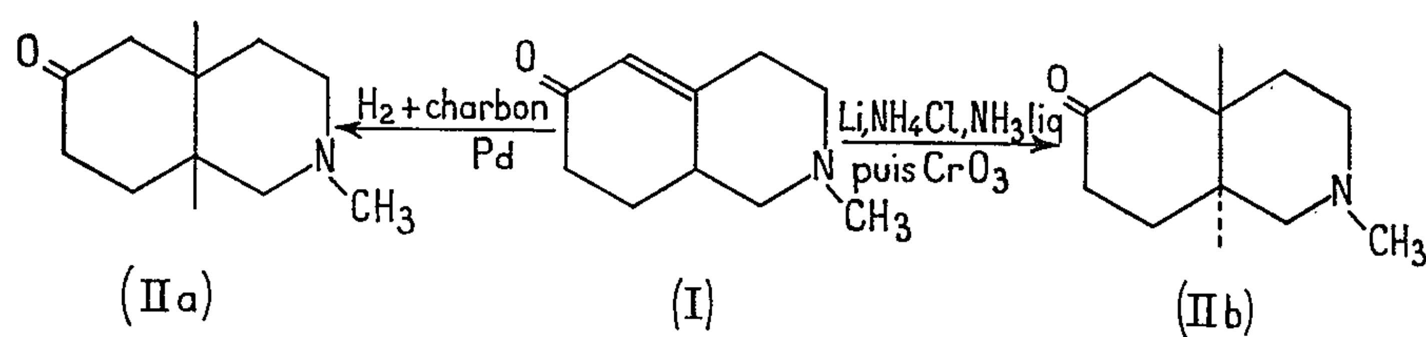
(5) E. KNOBLOCK et F. PROCHAZKA, *Chem. Listy*, 9, 1953, p. 1285 [d'après Newman (4)]; G. PFISTER-GUILLOUZO et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 1624.

(*Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des hydroxy-6 méthyl-2 décahydro-isoquinoléines.* Note (*) de Mme **Simone Durand** et M. **Robert C. Moreau**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction de chacune des deux méthyl-2 oxo-6 décahydroisoquinoléines isomères *cis* et *trans* par diverses techniques conduit à deux alcools stéréoisomères qui sont décrits. Les orientations des hydroxyles dans les deux alcools provenant de la cétone *trans* ont été précisés par étude de leurs spectres RMN.

Dans une Note précédente (1) nous avons exposé la préparation à l'état pur des deux méthyl-2 oxo-6 décahydroisoquinoléines *cis* (II *a*) et *trans* (II *b*) à partir de la méthyl-2 oxo-6 octahydro-1.2.3.4.6.7.8.8 *a* isoquinoléine (I).



Lorsque ces deux cétones se forment simultanément, nous les avons séparées par chromatographie sur alumine, leur élution étant suivie par spectrographie dans l'infrarouge, afin d'obtenir une séparation parfaite des deux isomères. La présente Note a pour but d'exposer les résultats que nous avons obtenus quant à la réduction de ceux-ci en alcools secondaires correspondants.

Nous avons procédé à cette réduction en appliquant diverses techniques :

1° par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans de l'éther anhydre;

2° par l'hydrogénation catalytique, en solution dans de l'éthanol, en présence d'oxyde de platine et à la pression atmosphérique;

3° par le sodium et l'alcool;

4° par le lithium et le chlorure d'ammonium, dans l'ammoniac liquide.

Le produit brut résultant de chacune de ces réactions a été fractionné par chromatographie sur alumine, l'élution étant suivie par spectrographie dans l'infrarouge, pour bien séparer chacun des deux alcools isomères obtenus à partir de chacune des cétones (II *a*) et (II *b*).

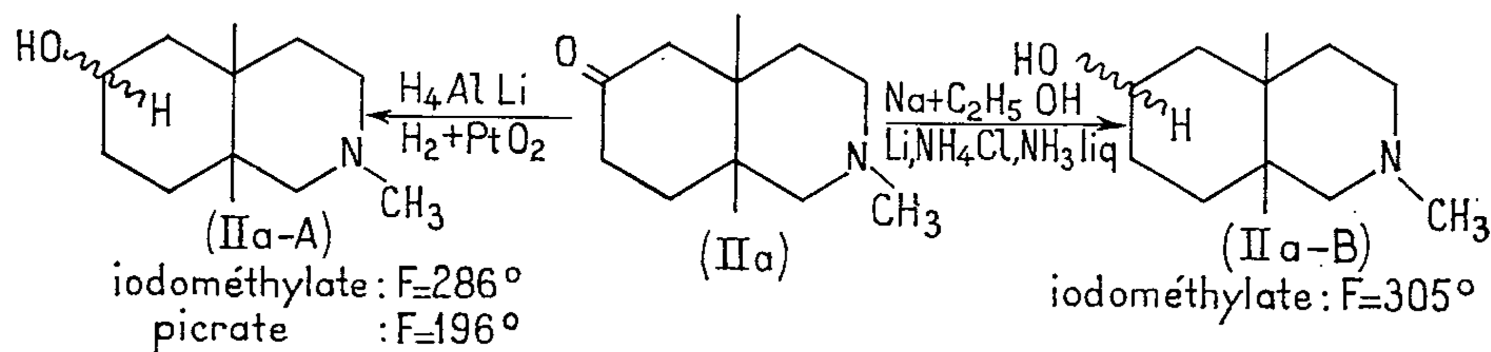
Réduction de la cétone (II *a*) (*cis*). — 1° La réduction de (II *a*) par l'hydrure de lithium et d'aluminium nous a fourni une huile épaisse. Par chromatographie, ce produit ne livre que des fractions identiques, donnant un même spectre infrarouge, avec une bande hydroxyle vers 3 500 cm^{-1},

la bande du groupement cétonique de la matière première ayant disparu. Ce procédé de réduction de (II *a*) ne conduit donc qu'à un seul alcool (II *a*-A) (iodométhylate, F 286°; picrate, F 196°).

2° L'hydrogénation catalytique de (II *a*) nous a conduits au même résultat : il ne se forme qu'un seul alcool (II *a*-A) identique au précédent.

3° La réduction de (II *a*) au moyen du sodium et de l'alcool est incomplète : la chromatographie de l'huile obtenue permet de séparer : de la matière première non transformée, éluée en tête, puis des fractions visqueuses, toutes identiques, présentant le même spectre infrarouge avec une bande hydroxyle vers 3 500 cm^{-1}, sans bande cétonique, mais qui n'est pas superposable au spectre de l'alcool (II *a*-A) obtenu en 1° et 2°. Il s'agit donc d'un alcool isomère (II *a*-B) (iodométhylate, F 305°).

4° La réduction de (II *a*) par le lithium et le chlorure d'ammonium dans l'ammoniac liquide conduit à un résultat comparable : par chromatographie du produit brut de la réaction sont séparés : d'abord de la matière première (II *a*), puis l'alcool (II *a*-B).



Réduction de la cétone (II *b*) (*trans*). — 1° La réduction de (II *b*) par l'hydrure de lithium et d'aluminium nous a fourni deux alcools (II *b*-A) et (II *b*-B) séparés par chromatographie.

L'alcool (II *b*-A), élué en tête, cristallise lentement (environ une semaine) et fond alors à 62-63°; il donne un iodométhylate, F 265° et un picrate, F 235°. L'alcool (II *b*-B), élué en queue, fond à 45°; il donne un iodométhylate, F 280°, un picrate, F 193° et un phényluréthane, F 164-166°.

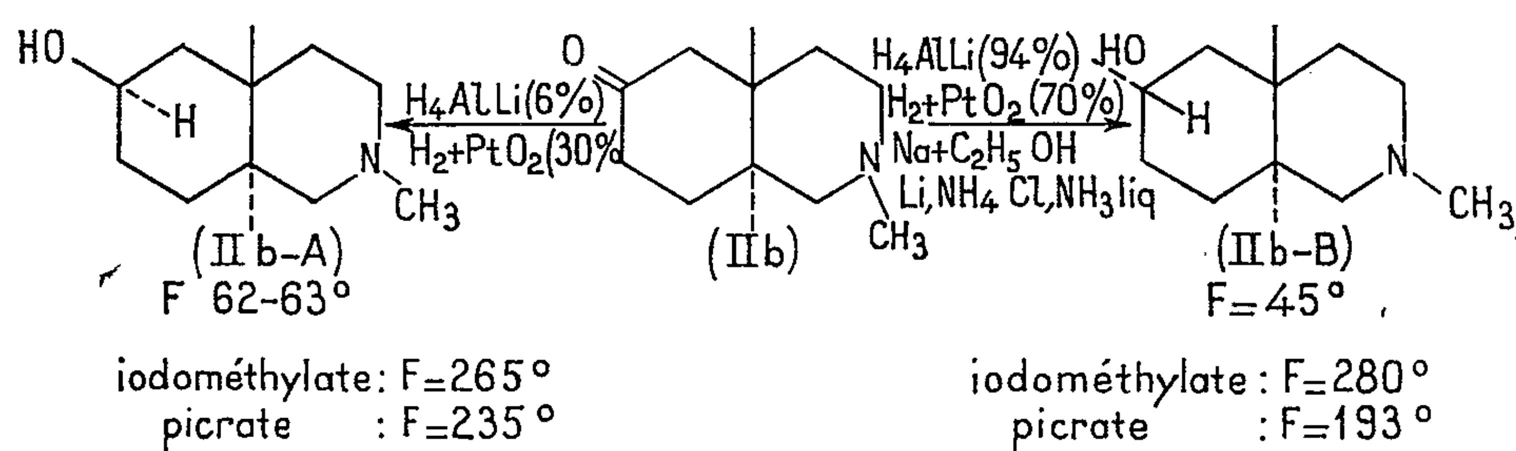
Ces deux alcools ont des spectres infrarouges montrant tous deux une bande hydroxyle vers 3 500 cm^{-1}, pas de bande cétonique, mais qui ne sont pas, par ailleurs, superposables l'un avec l'autre.

Ce procédé de réduction fournit environ 6 % de l'alcool (II *b*-A) et 94 % de l'alcool (II *b*-B).

2° L'hydrogénation catalytique de (II *b*) nous a fourni les mêmes alcools (II *b*-A) et (II *b*-B), dans les proportions respectives de 30 et 70 % environ.

3° La réduction de (II *b*) par le sodium et l'alcool est incomplète. La chromatographie permet de séparer du produit de la réaction : de la cétone (II *b*) et l'alcool (II *b*-B), F 45°.

4° La réduction de (II *b*) par le lithium et le chlorure d'ammonium dans l'ammoniac liquide ne livre que le même alcool (II *b*-B).



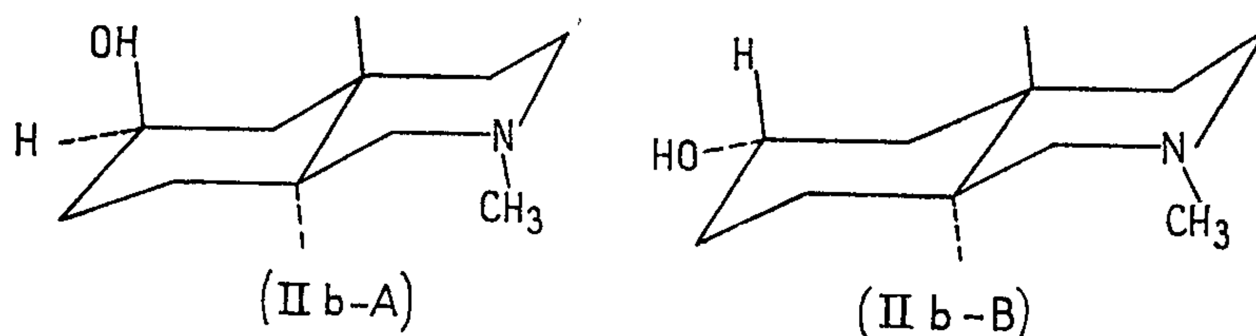
Étude des deux alcools trans (II *b*-A) *et* (II *b*-B). — Disposant de quantités suffisantes de ces deux alcools, nous avons cherché à y préciser les orientations respectives des groupements hydroxyles en 6. Pour cela, nous avons étudié leurs spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) [2], comparativement à celui de la cétone (II *b*). Ceci nous a permis de localiser dans le spectre RMN de ces alcools les positions des signaux correspondant au proton de l'hydroxyle et, surtout, à celui fixé sur le carbone 6 support de l'hydroxyle. Pour les deux alcools (II *b*-A) et (II *b*-B), les signaux correspondant à ce dernier proton sont situés respectivement à 4,1 et $3,55.10^{-6}$ (le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne et le chloroforme deutéré comme solvant).

En admettant [[3], [4]] que, dans les carbocycles saturés hexagonaux, le signal d'un proton axial apparaît vers des champs plus élevés que celui d'un proton équatorial, il est permis de supposer :

a. que, dans l'alcool (II *b*-A), le proton fixé au carbone 6 est équatorial, donc que l'hydroxyle fixé sur ce même carbone est axial;

b. que, dans l'alcool (II *b*-B), au contraire, le proton fixé sur le carbone 6 est axial, donc que l'hydroxyle fixé sur ce même carbone est équatorial.

Ces deux alcools pourraient alors être représentés par les schémas :



Nous devons signaler que le même travail a été effectué récemment par Kimoto et Okamoto [5], mais en utilisant des techniques de réduction différentes des nôtres. Les points de fusion qu'ils fournissent, tant pour les cétones (II *a*) et (II *b*) que pour les quatre alcools qui en dérivent, sont différents de ceux que nous avons obtenus (ils sont généralement plus bas). Nous pensons que cela tient, de leur part, à une séparation moins rigoureuse des isomères [(II *a*) et (II *b*) surtout].

En résumé, nous avons étudié la réduction dans diverses conditions des deux méthyl-2 oxo-6 décahydroisoquinoléines *cis* et *trans*. Chacune de ces cétones nous a fourni deux alcools stéréoisomères. L'étude des spectres RMN des deux alcools *trans* permet de supposer que celui à hydroxyle équatorial est l'isomère fondant à 45° et que celui à hydroxyle axial est l'isomère fondant à 63°.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) S. DURAND, R. C. MOREAU et X. LUSINCHI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1627.

(2) Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués au Laboratoire de Chimie organique et structurale, Faculté des Sciences, Paris.

(3) L. M. JACKMAN, *International series of Monographs on Organic Chemistry*, V : *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry* (D. H. R. BARTON et W. DOERING), Pergamon Press, 1959, p. 115.

(4) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill Book Co., Inc., Ed., 1950, p. 392.

(5) S. KIMOTO et M. OKAMOTO, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, 10, 1962, p. 362.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique,*
Faculté de Pharmacie de Paris,
4, *avenue de l'Observatoire, Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des β-apocaroténals* C_{25} *et* C_{30}. Note (*) de MM. **Joseph Redel** et **Jean Boch** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

La condensation baso-catalysée du rétinène (I) avec l'acétal de l'α-méthyl-β-cétobutyraldéhyde (II) conduit au β-cétoacétal C_{25} (IV). Par réduction au borohydrure de potassium on obtient le β-hydroxy-acétal C_{25} (V) lequel est déshydraté et hydrolysé en β-apo-12' caroténal C_{25} (VI). Ce dernier est condensé à nouveau avec l'acétal (II) en β-céto-acétal C_{30} (VIII) et conduit, après réduction, au β-hydroxy-acétal C_{30} (IX). Ce produit donne, après déshydratation et hydrolyse, un mélange d'isomères géométriques du β-apo-8' caroténal C_{30} (X). De ce mélange on obtient, par cristallisation, le β-apo-8' caroténal omni-trans.

Les aldéhydes polyéniques en C_{25} et C_{30} : β-apo-12'caroténal (VI) et β-apo-8' caroténal (X) ont été isolés pour la première fois par Karrer [([2]), ([3])] dans les produits d'oxydation permanganique du β-carotène. Ces aldéhydes apparaissent aussi dans la conversion biologique du β-carotène (C_{40}) en vitamine A (C_{20}) en tant que stades intermédiaires de cette transformation ([4]) et ce fait explique leur activité importante comme provitamines A ([5]). Dans certains fruits et légumes l'apo-8' caroténal (X) existe à l'état naturel ([6]).

Une utilisation intéressante du β-apo-8' caroténal a été trouvée dernièrement comme colorant alimentaire ([7]) et comme additif à la nourriture de poules pondeuses assurant une coloration satisfaisante des jaunes d'œufs en période de carence pigmentaire ([8]).

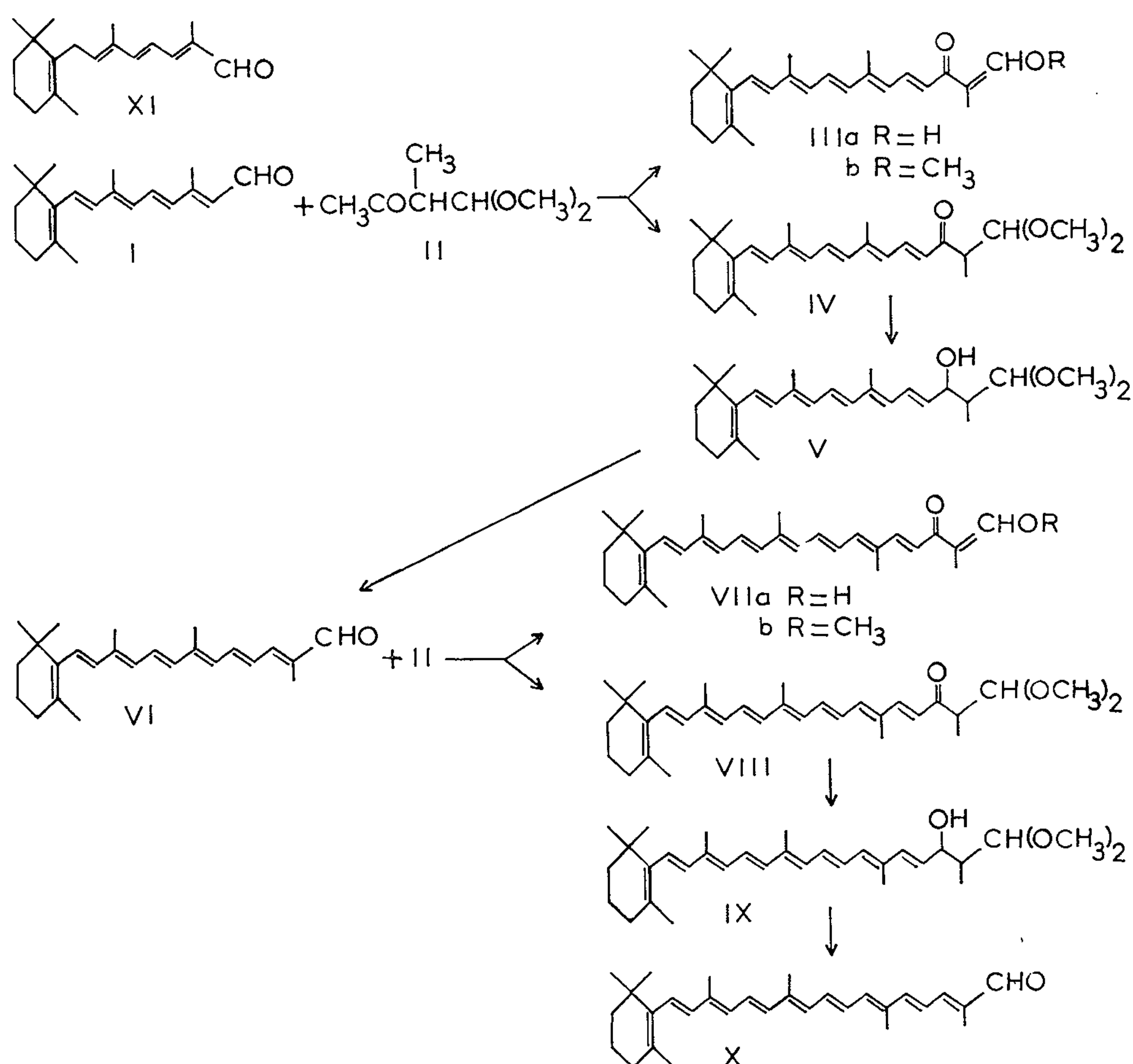
Les apocaroténals (VI) et (X) ont été préparés par Isler [([9]), ([10])] à partir de l'aldéhyde C_{19} (XI).

Nous décrivons ici une nouvelle synthèse de ces deux produits ayant choisi comme matière première le rétinène (aldéhyde de la vitamine A) (I).

Cette synthèse repose sur une condensation baso-catalysée du rétinène (I) avec un chaînon en C_5, l'acétal de l'α-méthyl-β-céto-butyraldéhyde (II) [([11]), ([12])] et conduit au β-céto-acétal C_{25} (IV) accompagné d'un peu de β-céto-énoléther C_{25} (III *b*). Il se forme à côté de ces deux produits, en très faible quantité, le β-céto-énol C_{25} (III *a*) éliminé facilement en milieu alcalin. La réduction de (IV) au moyen de borohydrure de potassium conduit au β-hydroxy-acétal C_{25} (V) et ce dernier se transforme, par déshydratation et hydrolyse au sein de l'acétone bromhydrique, en apo-12' caroténal C_{25} (VI). (VI) ainsi obtenu est un mélange d'isomères géométriques conduisant par cristallisation dans l'éther de pétrole au produit omni-trans, F 105°. Pour passer du β-apo-12' caroténal C_{25} en β-apo-8' caroténal C_{30} (X) on condense le mélange d'isomères de (VI) à nouveau avec l'acétal (II) et répète la suite des opérations ci-dessus. On aboutit ainsi en passant par le β-céto-acétal C_{30} (VIII) et le β-hydroxy-acétal C_{30} (IX) à l'aldéhyde recherché. Du mélange d'isomères géométriques obtenu on peut

séparer, par cristallisation dans le chlorure de méthylène-méthanol, le β-apo-8′ caroténal C_{30} omni-trans, F 137-138°, identique au produit obtenu par Karrer (²) et Isler (¹⁰).

β-céto-acétal C_{25} (IV). — On dissout à température ambiante 80 g de rétinène (I) omni-trans dans 240 ml de chlorure de méthylène anhydre et 120 g d'acétal diméthylique de l'α-méthyl-β-céto-butyr aldéhyde (II) [$É_{16}$ 66° (¹¹)]. On refroidit à 0° et ajoute progressivement 15,2 g de méthylate de sodium. On maintient ensuite 2 h à 0° sous bonne agitation. On verse dans l'éther, lave à la soude 0,3 % et à l'eau à neutralité. On obtient 116 g d'une huile absorbant à 395 mμ ($E^{1\%}_{1\,cm}$ 1290 dans l'hexane).



β-céto-énol C_{25} (III *a*). — Les couches alcalines précédentes fournissent, après acidification et extraction à l'éther, 0,15 g de (III *a*) cristallisé dans le pentane. F 114,5-115° (cristaux rouges); λ_{max} 435 mμ; $E^{1\%}_{1\,cm}$ 1950 (hexane). Analyse : $C_{25}H_{34}O_2$, calculé %, C 81,91; H 9,34; trouvé %, C 81,80; H 9,28.

β-hydroxy-acétal C_{25} (V). — A une solution de 8,88 g de β-céto-acétal C_{25} dans 27 ml d'éther et 80 ml de méthanol on additionne lentement, à température ambiante, 2,3 g de borohydrure de potassium dans 9 ml d'eau.

On agite pendant 45 mn à 40°. On refroidit, décompose au moyen d'une solution saturée de chlorure de sodium, lave à l'eau et obtient 8,77 g de (V); λ_{max} 360 mμ; $É^{1\%}_{1\,cm}$ 1422 (hexane).

β-apo-12' caroténal C_{25} (VI) (*mélange d'isomères*). — A 8,42 g de β-hydroxy-acétal C_{25} en solution dans 168 ml d'acétone on ajoute 1,68 ml d'eau, porte à reflux et additionne 6,7 ml d'une solution acétonique contenant 1 ml d'acide bromhydrique (48 %) pour 100 ml. Au bout de 20 mn de reflux on verse dans l'eau, extrait à l'éther et lave au bicarbonate. On obtient 7,39 g d'une huile rougeâtre.

β-apo-12' caroténal C_{25} *omni-trans*. — Par cristallisation du mélange précédent dans l'éther de pétrole, cristaux rouges; F 105°; λ_{max} 414 mμ; $É^{1\%}_{1\,cm}$ 2250 (hexane). Analyse : $C_{25}H_{34}O$, calculé %, C 85,66; H 9,78; trouvé %, C 85,27; H 9,86. Isler ([9]) indique pour ce produit : F 88-89°; λ_{max} 414 mμ; $É^{1\%}_{1\,cm}$ 2160 (éther de pétrole).

β-céto-acétal C_{30} (VIII). — 62 g de β-apo-12' caroténal C_{25} (mélange d'isomères) dissous dans 620 ml de chlorure de méthylène anhydre et 93 g d'acétal diméthylique de l'α-méthyl-β-céto-butyraldéhyde (II) ([11]) sont additionnés progressivement à 0° de 6,2 g de méthylate de sodium. L'agitation est poursuivie pendant 6 h à température ambiante. On verse dans l'éther, lave plusieurs fois à la soude 0,3 %, puis à l'eau à neutralité. On obtient 80 g d'une huile absorbant à 430 mμ ($É^{1\%}_{1\,cm}$ 1248 dans l'hexane).

β-céto-énol C_{30} (VII *a*). — Les couches alcalines précédentes fournissent, après acidification et extraction à l'éther, 1,77 g de (VII *a*) cristallisé dans l'éther; F 169,5-170° (cristaux rouges); λ_{max} 470 mμ; $É^{1\%}_{1\,cm}$ 2230 (hexane). Analyse : $C_{30}H_{40}O_2$, calculé %, C 83,28; H 9,31; trouvé %, C 83,13; H 8,92.

β-hydroxy-acétal C_{30} (IX). — 41 g de β-céto-acétal C_{30} (VIII) sont mis en solution dans 164 ml d'éther et 205 ml de méthanol et additionnés de 5,75 g de borohydrure de potassium dans 22 ml d'eau. On agite à 40° pendant 30 mn. On obtient 40,5 g d'une huile absorbant à 400 mμ ($É^{1\%}_{1\,cm}$ 1378, hexane).

β-apo-8' caroténal C_{30} (X) (*mélange d'isomères*). — A 37 g de β-hydroxy-acétal C_{30} en solution dans 740 ml d'acétone on ajoute 7,4 ml d'eau, porte à reflux et additionne 22,2 ml d'une solution acétonique contenant 1 ml d'acide bromhydrique (48 %) pour 100 ml. Le reflux est poursuivi pendant 30 mn. On isole 32 g d'une huile rougeâtre.

β-apo-8' caroténal C_{30} *omni-trans*. — Par cristallisation de l'huile précédente dans le mélange chlorure de méthylène-méthanol. Paillettes noires; F 137-138°; λ_{max} 457 mμ; $É^{1\%}_{1\,cm}$ 2625 (hexane). Analyse : $C_{30}H_{40}O$, calculé %, C 86,48; H 9,68; trouvé %, C 86,20; H 9,55. Karrer ([2]) indique F 139°; Isler ([9]), F 137-138°.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) Avec la collaboration technique de MM. Sandevoir et Mahé.

([2]) P. KARRER et U. SOLMSSEN, *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 682.

(3) P. Karrer, U. Solmssen et W. Gugelmann, *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 1020.
(4) J. Glover et E. R. Redfearn, *Biochem. J.*, 58, 1954, p. xv.
(5) J. Glover, *Vitamins and Hormones*, 18, 1960, p. 378.
(6) A. Winterstein, A. Studer et R. Rüegg, *Chem. Ber.* 93, 1960, p. 2951.
(7) J. C. Bauernfeind et R. H. Bunnel, *Food Technology*, 16, 1962, p. 76.
(8) W. Rauch, *Arch. f. Geflügelkunde*, 23, 1959, p. 319.
(9) R. Rüegg, M. Lindlar, M. Montavon, G. Saucy, S. F. Schaeren, U. Schwieter et O. Isler, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 847.
(10) R. Rüegg, M. Montavon, G. Ryser, G. Saucy, U. Schwieter et O. Isler, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 854.
(11) E. E. Royals et K. C. Brannock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2052.
(12) D. M. Burness, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 97.

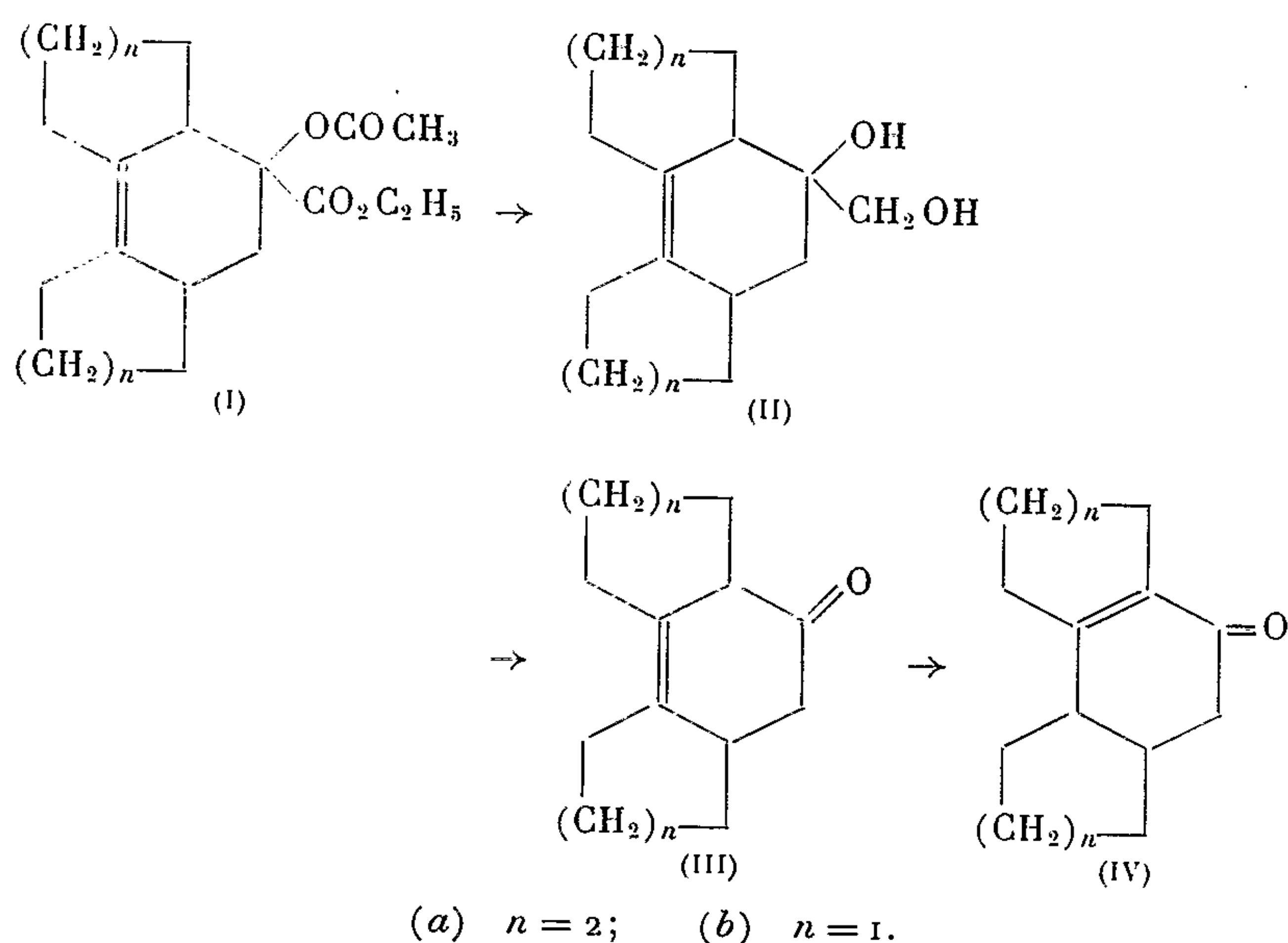
(*A. E. C., Commentry, Allier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de deux oxo-9 dodécahydrophénanthrènes et de leurs analogues as-indacéniques.* Note (*) de

M. **Henri Christol**, Mlle **Michèle Lévy** et M. **Yves Pietrasanta**, transmise par M. Max Mousseron.

L'oxo-9 $\Delta^{4a(4b)}$-dodécahydrophénanthrène (III *a*) a été préparé par réaction diénique entre le dicyclohexényle-1.1' et l'α-acétoxyacrylate d'éthyle et isomérisé en cétone conjuguée (IV *a*). A partir du dicyclopentényle-1.1', on a obtenu l'oxo-4 $\Delta^{8a(8b)}$-décahydro-as-indacène (III *b*) en mélange avec son isomère (IV *b*). L'isomérisation de (III *b*) en (IV *b*) en milieu acide est totale.

L'oxo-9 $\Delta^{4a(4b)}$-dodécahydrophénanthrène (III *a*) et son isomère $\Delta^{4b(8a)}$ (IV *a*) ont déjà été identifiés par différents auteurs [(1), (2)] dans le mélange obtenu par réaction de Nef sur le nitro-9 $\Delta^{4a(4b)}$-dodécahydrophénanthrène, mais leur séparation n'a pas été réalisée. Nous présentons dans cette Note une synthèse qui permet d'obtenir commodément chacune des deux cétones ainsi que leurs homologues as-indacéniques.



(*a*) $n = 2$; (*b*) $n = 1$.

La réaction diénique (réalisée en tube scellé, par chauffage 18 h à 160°, en utilisant le xyléne comme solvant) entre le dicyclohexényle-1.1' et l'α-acétoxyacrylate d'éthyle donne le gem-diester (I *a*) (Rdt 45 %). Dans les mêmes conditions, avec le dicyclopenténylе-1.1', on isole le gem-diester (I *b*) avec un rendement de 50 %.

La réduction des diesters précédents par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne conduit respectivement à l'hydrométhyl-9 $\Delta^{4a(4b)}$-dodécahydrophénanthrénol-9 (II *a*) (Rdt 65 %; F 91°; $\nu_{OH}^{CCl_4}$ 3 590 et 3 425 cm^{-1}).

et à l'hydrométhyl-4 $\Delta^{8a(8b)}$-décahydro-as-indacénol-4 (II *b*) (Rdt 70 %; F 119°; $\nu_{OH}^{CCl_4}$ 3 580 et 3 425 cm^{-1}).

Enfin, l'oxydation par le tétracétate de plomb, en solution benzénique contenant 10 % d'acide acétique, donne les cétones cycliques. A ce stade, apparaissent de sensibles différences entre les séries dodécahydrophénanthrénique et décahydro-as-indacénique.

L'oxydation du diol (II *a*) fournit avec un rendement pratiquement quantitatif l'oxo-9 $\Delta^{4a(4b)}$-dodécahydrophénanthrène (III *a*) (F 29°; $\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1715 cm^{-1}). Dans l'ultraviolet (solution alcoolique) on observe à 210 mμ, une absorption caractérisée par un coefficient moléculaire d'absorption $\varepsilon = 13\,300$ caractéristique d'une liaison éthylénique tétrasubstituée et doublement exoxyclique [(3), (4)], et d'un maximum d'absorption à 244 mμ ($\varepsilon = 1530$). DNP jaune : F 158°,5 [littérature F 158°,5 (1)]; analyse : calculé %, N 14,56; trouvé %, N 14,43.

On isomérise la cétone (III *a*) en oxo-9 $\Delta^{4b(8a)}$-dodécahydrophénanthrène (IV *a*) en chauffant 1 h à ébullition dans du méthanol contenant 3 % d'acide chlorhydrique ou dans du benzène contenant 0,1 % d'acide paratoluène sulfonique. La chromatographie en couche mince montre que l'isomérisation est totale (une seule tache). La cétone (IV *a*), F 41°, donne un spectre infrarouge (solution CCl_4) présentant une seule bande carbonyle à 1668 cm^{-1} (aucune absorption à 1715 cm^{-1}) et une bande éthylénique à 1625 cm^{-1}. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (en solution dans l'éthanol) présente un maximum à 248 mμ ($\varepsilon = 11800$); littérature : λ_{max} 248 mμ ($\varepsilon = 12\,470$) (2); le coefficient moléculaire d'absorption à 210 mμ n'est ici que de 5 740. DNP rouge, F 233°,5 [littérature : F 233°,5 (1)]; analyse : calculé %, N 14,56; trouvé %, N 14,42.

En série décahydro-as-indacénique, l'oxydation du diol (II *b*) s'accompagne partiellement de la migration de la liaison éthylénique et conduit à un mélange d'oxo-4 $\Delta^{8a(8b)}$-décahydro-as-indacène (IV *b*) et de son isomère $\Delta^{3a(8b)}$ (IV *b*). Le mélange n'a pu être fractionné; il est constitué de 70 % de (III *b*) et 30 % de (IV *b*) environ d'après l'intensité relative des bandes d'absorption infrarouge dues aux carbonyles non conjugué et conjugué : 1710 cm^{-1} (III *b*) et 1670 cm^{-1} (IV *b*). Par ébullition dans le benzène contenant 0,1 % d'acide paratoluène sulfonique, ce mélange est transformé en cétone (IV *b*) pure. En effet, dans le spectre infrarouge on observe une seule bande cétonique à 1670 cm^{-1} et la bande éthylénique à 1630 cm^{-1}. Dans l'ultraviolet, l'intensité d'absorption à 210 mμ est relativement faible : $\varepsilon = 3\,760$; le maximum d'absorption se situe à 253 mμ ($\varepsilon = 10\,000$) DNP rouge; F 191°; analyse : calculé %, N 15,90; trouvé %, N 15,82.

Si l'isomérisation est effectuée au reflux du méthanol contenant 3 % d'acide chlorhydrique, elle s'accompagne d'une réaction secondaire conduisant à la formation de méthoxy-4 hexahydro-1.2.3.6.7.8 as-indacène (V). Ce composé est séparé de la cétone (IV *b*) par chromatographie sur alumine

en éluant à l'éther de pétrole. A côté de 60 % de cétone (IV *b*), on recueille 30 % d'éther (V), F 45°. La structure de ce composé est prouvée :

— par son spectre infrarouge mettant en évidence la présence d'un noyau aromatique : ν^{CCl_4} 1595 cm^{-1} (noyau benzénique), ν^{CS_2} 825 cm^{-1} (noyau benzénique pentasubstitué) et de la fonction éther, $\nu^{CCl_4}_{C-O-C}$ 1100 cm^{-1};

— par son spectre ultraviolet (λ^{alcool}_{max} 277 et 287 mμ, $\varepsilon = 2480$) tout à fait analogue à celui d'un éther aromatique tel que l'anisole;

— par les résultats de la microhydrogénation sur platine Adams; dans l'alcool on n'a aucune absorption d'hydrogène alors que dans l'acide acétique l'absorption correspond à la saturation de trois doubles liaisons.

A noter qu'en série dodécahydrophénanthrénique, l'isomérisation dans le méthanol chlorhydrique ne s'accompagne pas de formation de l'éther aromatique correspondant.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) N. L. Drake et C. M. Kraebel, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 44.
(2) B. Weinstein et A. M. Fenseleau, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4094.
(3) P. Bladon, H. B. Henbest et G. W. Wood, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2737.
(4) A. Mandelbaum et M. Cais, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2243.

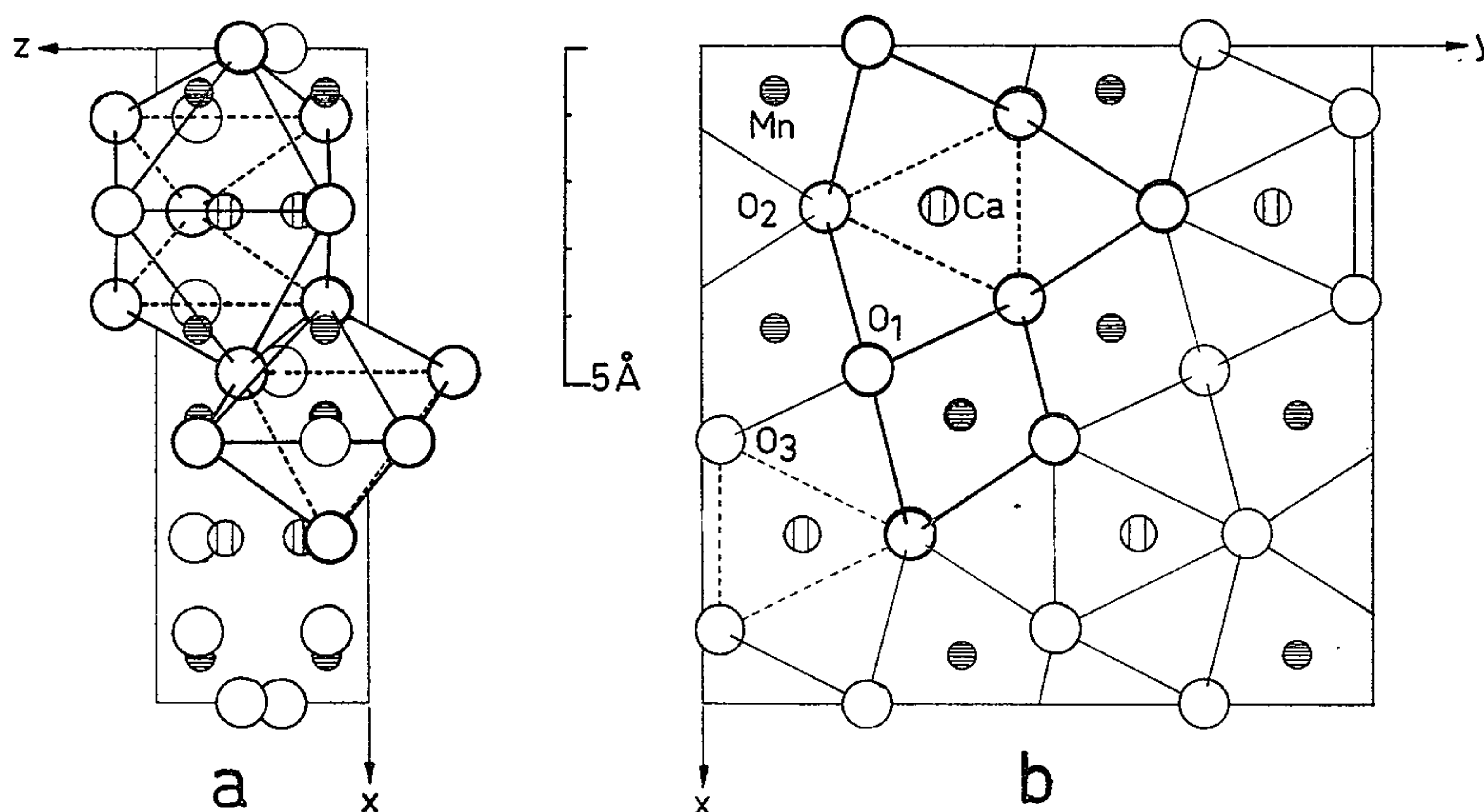
(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, *rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Détermination de la structure de la marokite.* Note (*) de Mlles **Marie-Madeleine Couffon**, **Geneviève Rocher** et M. **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de ce minéral, de composition $CaMn_2O_4$, a été déterminée à partir des projections de Patterson sur les plans (001) et (010). Les positions atomiques ont été affinées par la méthode des moindres carrés, appliquée aux réflexions *hk* 0 et *hk* 1. Les atomes de calcium sont situés à l'intérieur de polyèdres à neuf sommets, tandis que les atomes de manganèse se placent en coordination octaédrique.

La marokite, $CaMn_2O_4$ est un minéral découvert récemment [1] au Maroc, à Tachgagalt. Le cristal ayant servi à cette étude provient d'un fragment du spécimen original conservé à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris. Ce cristal a été taillé en forme de sphère dont le rayon est de 0,37 mm. Le minéral, qui appartient au système orthorhombique, possède des analogies cristallographiques, déjà signalées [1], avec le composé $CaTi_2O_4$, étudié par Bertaut et Blum [2]. Les caractéristiques principales de la marokite sont les suivantes :

$a = 9{,}71 \pm 0{,}02$ Å (suivant b de $CaTi_2O_4$) ;
$b = 10{,}03 \pm 0{,}02$ Å (suivant a de $CaTi_2O_4$) ;
$c = 3{,}16_2 \pm 0{,}005$ Å ;
$V = 307$ Å^3 ;
$D_m = 4{,}64 \pm 0{,}02$ g/cm^3 ;
$D_x = 4{,}63 \pm 0{,}04$ g/cm^3 ;
$Z = 4$.
Groupes spatiaux possibles : P *mab* (n° 57) ou P 2_1*ab* (n° 29)



Projections de la structure de la marokite :
(*a*) sur le plan (010);
(*b*) sur le plan (001).
Les traits épais représentent les atomes de manganèse et de calcium dans leurs polyèdres de coordination respectifs, dont on a figuré les liaisons.

Méthodes de détermination. — Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées par la méthode des films multiples sur six films des strates $hk0$, $h0l$ et $hk1$ obtenus à l'aide d'une chambre de précession, avec le rayonnement K_α du molybdène. On a donné aux extinctions fortuites la moitié de la valeur de la plus faible intensité observable. Après mise à l'échelle relative des densités optiques, les corrections de Lorentz et de polarisation ont été déterminées sur les abaques de J. Waser. Les valeurs approchées des facteurs d'échelle K et de température générale isotrope B ont été obtenues par la méthode statistique de Wilson. L'absorption a été négligée.

Résolution de la structure. — La méthode des superpositions, appliquée à la projection (001), a permis d'établir les positions approximatives des atomes de calcium et de manganèse. Les atomes d'oxygène ont été localisés sur des séries de Fourier et des séries « différence », effectuées avec les signes des contributions de ces atomes, et l'hypothèse du groupe centrosymétrique P *mab*. Les coordonnées x, y ont ensuite été affinées par la méthode des moindres carrés [3], et les positions définitives, après stabilisation des déplacements atomiques, sont exprimées dans le tableau I, colonne 1. Tous les atomes ont pu être localisés au cours de l'étude de la strate ($h0l$), mais l'affinement des positions atomiques n'a pas été effectué sur cette projection. D'une part, le nombre des facteurs de structure observés est faible (27); d'autre part, plusieurs atomes indépendants sont trop proches pour que puissent être négligés, comme dans le pro-

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques des atomes indépendants, rapportées à l'origine du groupe P *mab*.

		1. Strate $hk0$.	2. Strate $hk1$.
Ca.	x	0,25	0,25
	y	0,3499	0,3520
	z	–	0,6758
Mn.	x	0,0678	0,0682
	y	0,1114	0,1117
	z	–	0,2008
O_1.	x	0	0
	y	0,25	0,25
	z	–	0,5934
O_2.	x	0,25	0,25
	y	0,1873	0,1857
	z	–	0,1807
O_3.	x	0,1066	0,1070
	y	0,4740	0,4730
	z	–	0,1929
R.		0,092	0,085

gramme utilisé, les termes extra-diagonaux de la matrice des variables. Les coordonnées z ont donc été déterminées en appliquant la méthode d'affinement par les moindres carrés aux facteurs de structure de la strate ($hk1$) ([4]). Les résultats figurent dans le tableau I, colonne 2.

Description de la structure. — La structure de la marokite s'interprète aisément à l'aide du groupe centrosymétrique P *mab*. Elle s'obtient à partir d'un atome de manganèse, situé en position générale, d'un atome de calcium, situé dans le plan miroir *m*, et de trois atomes d'oxygène, dont deux se trouvent en position particulière, l'un dans le plan miroir *m*, l'autre sur un axe binaire vrai, parallèle à [001]. La structure, déduite des positions de ces atomes indépendants, par les opérations de symétrie du groupe, montre que les atomes de calcium sont situés à l'intérieur d'un polyèdre dont les neuf sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Le calcium possède quatre proches voisins dont les distances sont comprises entre 2,27 et 2,47 Å, deux voisins éloignés à 2,64 Å et, par analogie avec $CaTi_2O_4$, un très éloigné à 3,40 Å. Les atomes de manganèse se placent dans des octaèdres d'atomes d'oxygène, dont quatre sont à des distances comprises entre 1,90 et 1,97 Å et deux respectivement à 2,39 et 2,46 Å.

En conclusion, cette structure est presque identique à celle du composé $CaTi_2O_4$ ([2]). Elle en diffère cependant par une plus grande distorsion des polyèdres de coordination, qui se traduit par une inversion des valeurs des paramètres a et b, et le passage d'un groupe à face centrée B à un groupe P.

Afin de préciser les distances interatomiques, l'étude tridimensionnelle du réseau polaire se poursuit actuellement avec le rayonnement K_α du molybdène et un montage de Weissenberg.

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) C. Gaudefroy, G. Jouravsky et F. Permingeat, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 1963, p. 359-367.

([2]) E. F. Bertaut et P. Blum, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 121.

([3]) C. Rérat et B. Rérat, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 1963, p. 289-290.

([4]) J. Protas, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 1963, p. 291-292.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

GÉOLOGIE. — *Quelques précisions sur le Trias moyen et inférieur du massif du Roc de l'Enfer et des Deux Antoines (Tarentaise).* Note (*) de M. **Pierre Antoine**, transmise par M. Léon Moret.

Le massif du Roc de l'Enfer est situé au Nord-Ouest de Bourg-Saint-Maurice, entre le Roignais (2 995 m) et la vallée du Charbonnet et représente un fragment de la couverture post-houillère d'une unité sub-briançonnaise externe, le faisceau de Salins (R. Barbier, 1948) [1]. Le versant Nord du Roc de l'Enfer montre d'Ouest en Est, en couches verticales, la succession suivante :

1. Des arkoses grossières, parfois conglomératiques, à dragées de quartz blanc ou rose.
2. Des schistes violacés renfermant par place des lentilles de grès arkosique bleu. Ces terrains affleurent au col de Leisette et leur épaisseur est indéterminable pour des raisons tectoniques.
3. Quartzites à grain fin non phylliteux, clairs en cassure, à patine noirâtre (100 à 120 m).
4. Schistes noirs ou gris à patine brun rougeâtre (1 à 3 m).
5. Dolomies gris foncé à patine jaune, en petites dalles, recouvertes parfois d'un enduit d'aspect bitumineux (1,50 m).
6. Dolomies noires à patine jaunâtre à débit en plaquettes (1,50-1,80 m).
7. Calcaires gris foncé à patine ocre, à cloisons dolomitiques (4 m).
8. Niveau de schistes dolomitiques tendres, formant couloir (1,50-3 m).
9. Dolomie gris foncé à patine roussâtre, comportant deux niveaux plus lités encadrés de bancs compacts (5 m).
10. Deux gros bancs de calcaire gris à patine jaune (1,50 m). Dans ce niveau, au sommet du Roc de l'Enfer j'ai trouvé quelques articles de Crinoïde indéterminables.
11. Calcschistes et calcaires vermiculés en grandes dalles (2,50-3 m).
12. Niveau de dolomies gris foncé à patine ocre jaune, bien litées (plaquettes de 0,5 à 5 cm d'épaisseur). Au sommet elles passent à des calcaires à cloisons dolomitiques.
13. Calcaires cristallins noirs, feuilletés tectoniquement, formant un léger couloir (3,50 m).
14. Gros banc massif de calcaire gris à patine crème, constellé de taches circulaires (sections de manchons d'algues épigénisés ?) (1-1,50 m).
15. Dolomie jaune et schistes gris jaunâtres formant couloir (1 m).
16. Calcaires cristallins noirs en bancs décimétriques (environ 10 m).
17. Calcaires à patine ocre foncé, présentant des taches circulaires claires et de nombreuses cloisons dolomitiques (3 m).
18. Dolomies à patine crème, en gros bancs, alternant avec des calcaires cristallins noirs à patine grise.
19. Dolomies alternant avec des calcaires cristallins noirs. Patine ocre jaune ou rouille. Ce niveau, bien lité, présente des passages schisteux (4 m).
20. Calcaires et dolomies crèmes en bancs décimétriques (7 à 8 m).
21. Début d'une série monotone de dolomies grises et de calcaires. Les niveaux pseudo-bréchiques y sont nombreux. Le sommet de cette série disparaît sous les éboulis du versant Est du Roc de l'Enfer.

Cette coupe type se retrouve, plus ou moins visible, sur tout le versant Est du vallon du Clapey Vert. L'exploration rapide de ce versant m'a permis de noter les faits suivants :

— Un peu au Sud du Roc de l'Enfer le niveau 11 (calcaires vermiculés) m'a fourni une faunule de Gastéropodes et de Lamellibranches, en très mauvais état, mais bien reconnaissables en section. Bien que n'ayant pas encore eu le temps de tenter une étude paléonto-

logique nécessitant un dégagement à l'acide, j'ai constaté que certaines de ces formes rappellent quelques-unes de celles décrites par F. Ellenberger dans les calcaires vermiculés de la Vanoise, dont peut-être *Omphaloptycha gregaria* [F. Ellenberger, 1958 (3)].

— Le grand éboulis situé à l'Ouest du Roc de l'Enfer, 500 m environ au Sud de celui-ci, montre en abondance des blocs calcaires gris foncé à cassure largement cristalline, à grains de dolomie pseudo-oolithiques de teinte très claire.

REMARQUES :

1. La présence de traces vermiculées et de sections blanches dans des calcaires spathiques avait été signalée dans ce secteur, il y a longtemps déjà [H. Schoeller, 1929 (2)].

2. En comparant la série triasique du Roc de l'Enfer avec les coupes du Trias calcaire de la Vanoise [F. Ellenberger, 1958 (3)], nous pouvons en préciser la stratigraphie pour les niveaux inférieurs et moyens.

Les quartzites sont attribués au Werfénien et ils passent à la base à des niveaux rappelant le Néopermien.

Les niveaux 9-10-11 (calcaires vermiculés) indiquent la base du Virglorien. Les calcaires spathiques noirs à pseudo-oolithes dolomitiques ont été en général signalés, en zône briançonnaise, dans la partie supérieure de cet étage [F. Ellenberger (3); J. Debelmas, M. Lemoine, 1961 (4)]. Il semble qu'il en soit de même ici.

La série de dolomies claires à niveaux pseudo-bréchiques et de calcaires débutant avec le niveau 21 marque alors la base du Ladinien.

3. Il faut noter l'absence de gypses et cargneules supra-Werféniens, déjà signalée dans le Trias de la zône des brèches de Tarentaise [R. Barbier, 1952 (5)]. Ce niveau est par contre caractéristique du Trias de la zône briançonnaise [F. Ellenberger (3); J. Debelmas, M. Lemoine (4)]. Cependant les schistes noirs, les dolomies en fines plaquettes à enduit plus ou moins bitumineux, les schistes dolomitiques jaunes peuvent évoquer cet épisode lagunaire.

4. Nous n'avons pas trouvé de trace certaine du niveau d'émersion marquant la limite Virglorien-Ladinien, cité par F. Ellenberger en Vanoise et par R. Barbier à Moûtiers. Localement cependant, à la base du niveau 21, existent des brèches un peu rubéfiées, très mal visibles et peu développées qui pourraient évoquer une tendance à l'émersion. Ce fait demanderait à être précisé.

5. La stratigraphie du Trias au-delà du Ladinien inférieur est indéchiffrable pour l'instant dans ce secteur (couverture d'éboulis et tectonique).

6. Un tableau comparatif de quelques épaisseurs montre la réduction des séries du Trias moyen du Sud vers le Nord.

	Briançonnais.	Vanoise.	Moûtiers.	Roc de l'Enfer.
Épaisseur totale du Trias calcaire (m)	700	450-700	150-200	110-140
Épaisseur du Virglorien (m).	150-200	200	70-100	60- 70

Conclusion. — Une partie des conclusions de R. Barbier sur le Trias subbriançonnais externe (R. Barbier [5]) peut être reprise pour la partie la plus interne de cette zone (Faisceau de Salins). Cet auteur a montré que, dans la région de Moûtiers, le « Trias calcaire » présente des affinités avec celui de la Vanoise (zone briançonnaise). Cette affinité se trouve ici précisée, pour une zone plus interne, par la découverte de niveaux à Gastéropodes et par celle de calcaires spathiques à granules pseudo-oolithiques. Nous disposons ainsi d'un jalon nouveau permettant d'envisager l'extension des résultats acquis en Vanoise par F. Ellenberger, au Trias de la zone subbriançonnaise.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) R. Barbier, *Les zones ultradauphinoises et subbriançonnaises entre l'Arc et l'Isère* (*Mémoires du Service de la Carte*, 1948).

(2) H. Schoeller, *La nappe de l'Embrunais au Nord de l'Isère* (*Bulletin du Service de la Carte*, 1929).

(3) F. Ellenberger, *Étude géologique du pays de Vanoise* (*Mémoires du Service de la Carte*, 1958).

(4) J. Debelmas et M. Lemoine, *État actuel de nos connaissances sur la stratigraphie du Trias dans le Briançonnais* sensu stricto (*Colloque sur le Trias de la France et des régions limitrophes*, Montpellier, 1961, p. 232-242).

(5) R. Barbier, *La stratigraphie du Trias de la nappe des brèches de Tarentaise* (*zone subbriançonnaise externe*) *dans la région de Moûtiers, Savoie* (*C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 6, 17 mars 1952).

GÉOLOGIE. — *Mesures d'âges absolus sur les séries précambriennes de Madagascar.* Note (*) de M. **Léon Delbos**, transmise par M. Henri Besairie.

Madagascar dispose actuellement de 150 mesures d'âges environ, dont 90 obtenues par la méthode rubidium-strontium, réparties sur l'ensemble des terrains cristallins. Ces résultats montrent qu'un grand nombre de valeurs (presque les deux tiers), se situent autour de 500 millions d'années (M. A.); les plus faibles étant fournies par les biotites, les plus fortes par les zircons, monazites et roches totales.

Les déterminations d'âges effectuées par la méthode au rubidium-strontium l'ont été suivant le procédé indiqué in M. Bonhomme et coll. (1), les analyses chimiques et isotopiques ont été réalisées au Laboratoire de Géologie et de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont. Une Note plus détaillée, renfermant les résultats analytiques, sera publiée aux *Annales de la Faculté des Sciences de Clermont* en 1964.

Formations cristallophylliennes. — Les séries Androyenne et du Vohibory, définies par H. Besairie (2), font partie du vieux socle malgache fortement métamorphisé. Leurs relations stratigraphiques ne sont pas nettes en l'absence de tout conglomérat et par suite de phases ultérieures qui ont affecté l'ensemble de ces terrains.

a. La série Androyenne s'étend surtout dans l'extrême Sud-Est de Madagascar. Elle comprend essentiellement un groupe de paragneiss calco-magnésiens, des formations silico-alumineuses représentées par des leptynites, une granitisation importante associée à des charnockites.

Les âges obtenus les plus importants sont les suivants, en millions d'années (3) :

Charnockite, col du Manangotry	Biotite	(D.S. 502)...	478 ± 3
Granite, chaînes anosyennes	»	(D.S. 369)...	486 ± 15
» Vohimena rocher	»	(D.S. 367)...	490 ± 20
» » »	Roche totale	(D.S. 821)...	2 160 ± 23
» col du Manangotry	Biotite	(D.S. 503)...	496 ± 9
» » »	Roche totale	(D.S. 842)...	780 ± 18
Leptynite, Maromby	Biotite	(D.S. 725)...	500 ± 6
» »	Roche totale	(D.S. 841)...	2 057 ± 20
Gneiss à cordiérite, Ihosy	Biotite	(D.S. 370)...	501 ± 12
» à biotite, Ambindandrakemba	»	(D.S. 491)...	502 ± 12
» » »	Roche totale	(D.S. 964)...	1 315 ± 10
Leptynite du Sangoria	Biotite	(D.S. 493)...	504 ± 4
» de Fort-Dauphin	»	(D.S. 481)...	507 ± 7
Granite de Behara	Roche totale	(D.S. 824)...	3 020 ± 50

b. La série de Vohibory se caractérise par l'abondance des gneiss à biotite et amphibole, des amphibolites et des cipolins dans les couches supérieures. Elle renferme des roches ultra-basiques avec une minéralisation en chrome et en nickel.

Amphibolite du Vohibory	Biotite	(D.S. 492)...	437 ± 20
Micaschiste de Mandrosonoro	»	(D.S. 486)...	444 ± 5
Granite d'Ambatomarina	»	(D.S. 489)...	446 ± 5
Micaschiste de la Mananara	»	(D.S. 483)...	455 ± 16
Orthogneiss de Soamanongo	»	(D.S. 497)...	455 ± 10
Gneiss de l'Ivoloïna	»	(D.S. 350)...	456 ± 21
» » (4)	Zircon	(D.Z. 175)...	2 749
» de Besatrana	Biotite	(D.S. 494)...	457 ± 18
Granite d'Andakatanambo	»	(D.S. 499)...	458 ± 7
» de Betaly	»	(D.S. 498)...	461 ± 8

c. La série des Quartzites se développe essentiellement dans le centre de Madagascar. Beaucoup moins plissée que les formations précédentes, elle constitue une entité bien à part qui s'est formée et a évolué d'une façon différente des autres séries cristallophylliennes.

Quartzite, col de l'Itremo	Muscovite	(D.S. 700)...	572 ± 12
Schiste, col de l'Itremo	Séricite	(D.S. 822)...	630 ± 10

Formations stratoïdes. — Les formations stratoïdes sont représentées par des granites et des migmatites en lames ou en bancs, interstratifiés dans les schistes cristallins, qui ont une importance considérable dans tout Madagascar.

Migmatite de Fiadana	Biotite	(D.S. 411)...	471 ± 7
» Sud Mandrosonoro	»	(D.S. 837)...	472 ± 13
» de Kianjasoa	»	(D.S. 412)...	475 ± 10
» d'Ampanobe	»	(D.S. 715)...	486 ± 11
Granite, route de Mananjary	»	(D.S. 736)...	491 ± 3
Migmatite de Tsarasoatra	»	(D.S. 731)...	498 ± 8
» Mafilefy	»	(D.S. 723)...	502 ± 9
» Malakialina	»	(D.S. 487)...	507 ± 5
Granite stratoïde d'Andriba	Roche totale	(D.S. 981)...	540 ± 15
» » » (4)	Zircon	(D.Z. 116)...	550
» » de Fihaona	Biotite	(D.S. 479)...	514 ± 10
» » d'Alakamisy (4)	Zircon	(D.Z. 110)...	510
Migmatite de Berere (4)	»	(D.Z. 132)...	540
Granite stratoïde d'Ankazobe (4)	»	(D.Z. 113)...	550
» de Tsikoriky (4)	»	(D.Z. 120)...	550
» stratoïde d'Antetivato (4)	»	(D.Z. 119)...	570
» d'Ankaramena (4)	»	(D.Z. 118)...	580
» du Kalambatitra (5)	Monazite	...	550 ± 30

Formations pegmatitiques. — Au cours d'une Note (6) précédente, nous avons montré que les pegmatites de Madagascar avaient un âge réel de 500 M. A. Nous la complétons par quelques mesures nouvelles se

rapportant, d'une part à la phase uranifère de 500 M. A. (pyroxénites à thorianite et phlogopite, pegmatites à monazite et biotite du Sud de Madagascar), d'autre part aux manifestations pegmatitiques contenues dans les roches ultra-basiques d'Andriamena riches en chromite.

Pyroxénite d'Ampandrandava	Phlogopite	(D.S. 355)...	533 ± 24
» de Sofia	»	(D.S. 356)...	534 ± 20
» de Miary Ambony	»	(D.S. 639)...	550 ± 6
Pegmatite à monazite, Manangotry	Biotite	(D.S. 965)...	490 ± 10
Péridotite, Andriamena	Phlogopite	(D.S. 980)...	517 ± 11
Soapstone, Andriamena	Chlorite	(D.S. 982)...	516 ± 5

CONCLUSIONS. — De l'ensemble des résultats nous pouvons établir une géochronologie encore sommaire et parfois imprécise :

1. *Une orogenèse majeure du socle précambrien* qu'une demi-douzaine de mesures situe aux environs de 2 500 M. A. Elle aurait affecté les formations sédimentaires des vieux systèmes tels l'Androyen et le Vohibory. Elle est en grande partie masquée par des phénomènes postérieurs.

2. *Un métamorphisme bien particulier*, d'intensité différente mais souvent très faible, se rapportant à la série des Quartzites et daté de 600 M. A.

3. *Un « cycle récent de* 500 *M. A. »* qui a une importance capitale à Madagascar. Considéré bien souvent comme une simple phase pegmatitique liée à une minéralisation uranifère, il se montre en fait beaucoup plus complexe et correspond à plusieurs phénomènes plus ou moins dépendants les uns des autres :

1° une granitisation stratoïde ayant un âge réel de 550 M. A., précédant de peu les formations pegmatitiques;

2° une minéralisation pegmatitique de 500 M. A. C'est la seule phase pegmatitique connue pour l'instant à Madagascar;

3° un rajeunissement général ayant affecté les biotites de l'ensemble des formations cristallophylliennes, daté de 460 M. A.

Nous insistons sur le fait que ce cycle de 500 M. A. se manifeste à la fois par une granitisation d'une ampleur considérable dans toute l'île et par un rajeunissement général des anciennes séries. Ces deux phénomènes sont, pour nous, intimement liés.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

(2) *Congrès Géol. Int.*, Copenhague, 1960; *Lexique stratigraphique international*, 4, fasc. II.

(3) Les numéros des déterminations sont ceux du registre de la Faculté des Sciences de Clermont.

(4) *Méthode plomb* α, déterminations inédites, Clermont, 1957, n^os^ D. Z. 110, 113, 116, 118, 119, 120, 132 et 175.

(5) *Méthode au plomb isotopique* par H. AHRENS et J. BURGER, *in* BESAIRIE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3088.

(6) *Ann. Géol. Madag.*, 33, 1963, p. 17-21.

(Bureau de Recherches Géologiques et Minières,
Laboratoire de Géologie et Minéralogie
de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur les caractéristiques morphologiques des Versants cryogéniques de nivellement par éboulis* (« *Versants de Richter* »). Note (*) de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Jacques Bourcart.

J. P. Bakker et J. W. N. Le Heux ont proposé une interprétation mathématique d'un type de versant qu'ils ont appelé « Versant de Richter » ([1]), mais ils n'ont guère fourni de renseignements sur l'aspect géographique de ce versant, ni sur le processus morphogénétique qui lui donnait naissance. Ce sont ces lacunes qu'on essayera de combler à partir d'observations menées principalement dans les pays de la Méditerranée orientale.

1. Coupe transversale du Versant ([2]). — 1° Dans tous les cas, le Versant est caractérisé par deux propriétés essentielles : son profil est parfaitement rectiligne, son angle d'inclinaison ne dépasse jamais 35° environ ([3]), angle qui se trouve être l'angle minimal permettant la chute libre des éboulis. C'est en effet l'angle des terrils de mine, et celui du talus des Ingénieurs des travaux publics (angle de frottement interne). Cet angle ne dépasse pas 35°, mais il s'abaisse souvent au-dessous de cette valeur, jusqu'à 20° ([4]). Il découle de cette double constatation que, sur une carte, les courbes de niveau ont, non seulement une équidistance en hauteur, mais aussi une équidistance en largeur.

2° Le profil rectiligne du Versant peut être réalisé, soit sur toute la dénivellation du relief, soit seulement sur une partie de celle-ci. Dans cette seconde hypothèse, la partie nivelée du Versant est toujours en bas du relief considéré. Quelquefois, le profil est interrompu : dans les roches cristallines, par des bosses; dans les couches sédimentaires, par des corniches plus ou moins sub-horizontales.

2. Surface topographique du Versant. — 1° *Versant parfaitement nivelé.* — Le Versant, quand il est nivelé en son entier, forme un plan parfaitement uni. *Le Versant est donc un glacis*, car son angle d'inclinaison ne varie, le long des courbes de niveau, que très peu et très lentement. Le Versant parfaitement nivelé représente le terme d'une longue évolution où l'on peut distinguer deux cas :

A. *Si le relief est très étendu en surface*, de telle sorte que ses flancs entourent en quelque sorte un plateau à la surface plus ou moins régulière, les flancs de ce plateau peuvent être nivelés de la base au sommet, et cela, sur tout le périmètre du relief considéré. Le long des courbes de niveau, le Versant se moule sur le relief primitif : il contourne les promontoires, s'insinue dans les creux, entre dans les vallées dont le profil transversal dessine un V parfait. L'évolution s'exerce dans le sens de l'atténuation de tous les accidents (arêtes ou creux intercalaires), ce qui amène les courbes de niveau à avoir des sinuosités de plus en plus régulières et à rayon de courbure de plus en plus grand.

B. *Si, au contraire, le relief est de faible superficie,* le Versant le nivelle en pyramide — les Versants opposés se recoupent assez rapidement — et la pyramide passe enfin au cône parfait, forme en relief dont le profil transversal est symétrique de celui des vallées en V parfait. Cette morphologie, facilement observable en Grèce, rend compte de formes alpines dont il ne semble pas qu'on se soit jamais préoccupé de les expliquer jusqu'ici; il s'agit de reliefs bas et limités en étendue, actuellement alvéolisés par des cirques mais dont les arêtes peu inclinées témoignent que le volume primitif, correspondant au volume enveloppant, était une pyramide ou un cône (Grand Aréa, Chenaillet, en Briançonnais).

2° *Versant imparfaitement nivelé.* — L'imperfection du nivellement peut tenir à deux causes :

A. *A la persistance du relief primitif,* comme on vient de le voir. L'évolution n'arrive à son terme que si le relief est de peu d'étendue; autrement, le Versant s'adapte aux arêtes et aux creux intercalaires de ce relief. Tout suggère, en effet, que le Versant ne recule que très lentement. Étant donnée l'inclinaison du Versant (35°), on ne peut aboutir au cône final que pour des reliefs restreints en étendue et en volume.

B. *A l'érosion ultérieure :* Plusieurs cas peuvent se présenter [5]; *a.* Quelquefois, les talwegs se sont enfoncés jusqu'au pied du Versant et ont créé des vallées. Le Versant n'apparaît plus alors que dans les interfluves de celles-ci. Lorsque les vallées elles-mêmes ont eu leurs flancs façonnés après coup en Versants, les interfluves du Versant primitif ressemblent à des facettes de faille triangulaire [6]; *b.* D'autres fois, le Versant est juste égratigné par de petits rûs dont la profondeur est faible, de l'ordre de quelques mètres. Dans certains cas, les petites gorges, ainsi formées, se prolongent normalement jusqu'en bas du Versant. Dans d'autres cas, au contraire, elles s'arrêtent à une hauteur variable au-dessus du pied du Versant. L'observation amène à penser que la morphogenèse qui a donné le Versant, a été interrompue pendant une période durant laquelle les rûs ont été creusés, puis a repris et a effacé plus ou moins vite les petites gorges ainsi creusées; *c.* Ce cas, comme celui qui le précède, montre que les Versants n'ont pas été façonnés de manière continue, mais que leur morphogenèse a pu alterner avec d'autres systèmes morphogénétiques, notamment avec celui du ruissellement linéaire.

3. Le contact du Versant et du relief résiduel. — Le nivellement du Versant n'étant pas toujours terminé, il reste souvent au-dessus de lui un relief résiduel. Le contact du Versant et de celui-ci est caractérisé dans les calcaires par sa netteté et sa brusquerie qui sont bien moindres dans les roches cristallines où les formes sont émoussées par la désagrégation granulaire (Troodos). Ce contact peut être rectiligne ou légèrement festonné. Assez souvent, il dessine des croissants à concavité tournée vers le bas, et dont les branches se recoupent les unes les autres. Quelquefois, les pointes de recoupement des croissants sont prolongées

vers le bas par des arêtes ou par une série de chicots (face Sud du Fossé Lamiaque en Grèce). Des couloirs d'éboulis, situés dans le relief résiduel, aboutissent souvent dans la concavité des croissants.

4. Emboitement et influence de l'orientation. — Les Versants étudiés ici ne manifestent que de très légers emboîtements. Certains de ceux-ci sont dus à des causes structurales tandis que d'autres proviennent de l'élargissement et du rabotage du fond des rûs ou des couloirs d'éboulis. Dans les deux cas, il faut admettre une phase intermédiaire d'érosion linéaire.

Dans les pays méditerranéens, l'orientation ne semble pas avoir une influence sur leur morphogenèse; il ne paraît pas en être de même dans les Alpes où les adrets donnent l'impression d'avoir favorisé le nivellement.

5. La couverture ébouleuse. — 1° *Lorsque les Versants ont une inclinaison égale ou proche de 35°, ils sont presque toujours absolument nus.* — Il n'en va pas du tout de même, lorsque leur inclinaison est nettement au-dessous de 35°. Dans ce cas, ils sont encore très souvent fossilisés sur des surfaces importantes par une couverture ébouleuse cimentée (face Sud de la chaîne Kyrénia) ou compactée (Troodos).

2° *La composition de la couverture ébouleuse varie selon les roches.* — Dans les calcaires (Kyrénia), elle est constituée de fragments plus ou moins gros dont les interstices sont remplis par des gravillons et des sables qui en ont facilité la cimentation. A Céphallonie, il en est de même, mais il arrive que les éboulis y soient lités comme des grèzes dont ils se distinguent cependant parce qu'ils n'ont pas de lits openwork. Dans les roches cristallines (Troodos), elle est composée de matériaux anguleux de toutes tailles (jusqu'à 0,5 m^3) parmi lesquels on trouve parfois des fanglomérats du Villafranchien ou du Quaternaire ancien; le tout est noyé dans une arène compactée par les éléments argileux provenant de celle-ci.

3° *La nappe ébouleuse s'oppose très nettement aux éboulis actuels.* — La couverture, en effet, a été profondément altérée par la météorisation (Weathering), elle représente en plus un énorme volume et n'est plus mobile, tandis que les éboulis actuels sont encore en mouvement, rares et peu volumineux.

4° Il est à noter qu'*il existe présentement dans les Alpes, des éboulis fonctionnels* ([7]), *aussi largement développés que les éboulis anciens des pays de la Méditerranée orientale.* Ils y sont liés aux mêmes formes topographiques.

6. Datation et extension géographique. — 1° On a déjà vu que les Versants étaient *nivelés durant des phases discontinues.* Dans le Proche-Orient où l'érosion aréolaire a cessé au Riss ([8]) et où les vallées, creusées dans les pédiments, ne l'ont été que postérieurement à cette date, on trouve des Versants dans ces vallées — ils sont, par conséquent, post-rissiens — et d'autres qui ont été façonnés avant toute vallée.

2° *La répartition géographique de ce type de Versant est très vaste.* — Ce Versant est commun autour de la Méditerranée. Il semble bien exister au Hoggar. Dans les Alpes, il est encore fonctionnel aux altitudes élevées. Selon A. Cailleux (9), on le trouve dans les pays arctiques, au moins jusqu'à 70° de latitude Nord.

7. Conclusion. — Les caractéristiques morphologiques sont, en résumé :

1° *D'un point de vue purement statique.* — *a.* Le profil du Versant est rectiligne; *b.* L'angle d'inclinaison de celui-ci est de 35° et peut s'abaisser jusqu'à 20°; *c.* La surface du Versant est parfaitement unie, c'est donc un glacis; quand le relief est étendu, le contour du Versant évolue vers un tracé régulier à très grand rayon de courbure; quand le relief est peu étendu, il évolue vers le cône parfait; *d.* Les vallées, à leur limite d'évolution, forment un V parfait, symétriquement opposées par leur profil transversal aux cônes dont il vient d'être question; *e.* Les emboîtements ne représentent qu'un phénomène minime; *f.* Aux latitudes méditerranéennes, l'orientation du relief ne semble pas exercer d'influence, mais il n'en est vraisemblablement plus de même aux hautes latitudes (ou altitudes); *g.* Quand le nivellement n'est pas terminé, le contact avec le relief résiduel est net et brusque; *h.* Le Versant porte très fréquemment une couverture ébouleuse quand sa pente est au-dessous de 35°.

2° *D'un point de vue dynamique.* — *a.* Les Versants sont non fonctionnels autour de la Méditerranée, mais non pas dans les Alpes; *b.* Leur façonnement a été interrompu par des périodes de ruissellement linéaire qui les ont érodés; *c.* Leur nivellement ne peut se faire par des forces provenant d'autres reliefs, puisque leur morphogenèse arrive à niveler des cônes parfaits.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) J. P. Bakker et J. W. N. Le Heux, *Proc. Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, 50, nos 8 et 9, 1947, p. 959-966 et 1154-1162; *Ibid.*, 55, 1952, p. 399-410 et 554-571.

(2) Jusqu'à ce que ce type de relief soit expliqué il sera appelé, à part le titre de la présente Note et de la suivante : Versant.

(3) On trouve quelquefois 36°. Nous avons mesuré une fois 38°.

(4) Ce nombre est le plus bas que nous ayons trouvé, il ne préjuge pas du fait qu'on puisse découvrir des valeurs encore plus basses.

(5) On n'examinera ici que l'influence du ruissellement linéaire. Il ne s'ensuit pas que d'autres systèmes morphogénétiques ne puissent pas, eux aussi, modifier les Versants.

(6) Il n'est pas exclu que les interfluves soient façonnés en Versants postérieurement à la création des grandes vallées. Dans ce cas, à la différence de celui qu'on vient d'examiner, les facettes se prolongent mal les unes les autres.

(7) Notamment dans les Alpes françaises du Sud, où on leur donne le nom de « casses ».

(8) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1132; *Rev. Géogr. phys et Géol. dynamique*, (2), 5, fasc. 3, 1962-1963, p. 161-173.

(9) Communication orale.

STRATIGRAPHIE. — *Sur la présence d'une brèche permienne et d'un paléosol antétriasique dans la chaîne des Grandes Rousses.* Note (*) de Mlle **Madeleine Veillet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une croûte ferrugineuse représentant un paléosol existe sporadiquement sur le versant ouest des Grandes Rousses. Elle repose tantôt sur le granite, tantôt sur une brèche monogénique et est recouverte par les grès de base du Trias. Il faut dès lors attribuer cette dernière au Permien, inconnu jusqu'ici dans cette zone des Massifs Centraux.

La région évoquée ici se trouve dans les Massifs Centraux externes, au Nord-Est de la localité de l'Alpe d'Huez (Isère). Entre la chaîne des Grandes Rousses et le dôme des Petites Rousses se trouve, vers 2500-2700 m, une sorte de replat correspondant à un panneau limité par des failles, façonné par les glaciers, mais où l'érosion actuelle dégage à très peu près la surface prétriasique. Ce gradin est occupé par plusieurs lacs; c'est surtout au niveau du col du lac Blanc (2 700 m), séparant le lac Blanc du lac du Milieu, que les faits sont les plus nets : dans cette zone, en effet, des placages de Trias ont résisté à l'érosion; ce sont essentiellement des dolomies « capucin », précédées par un banc gréseux blanc d'une trentaine de centimètres d'épaisseur. Quant au socle hercynien il est constitué par le granite aplitique des Petites Rousses (granulite de P. Termier) : roche blanche, à grain fin, pauvre en mica, et contenant de nombreux filons uniquement quartzitiques.

Le grès blanc ne repose pas toujours directement sur ce socle : on trouve en effet une formation particulière, dont l'épaisseur peut dépasser 1 m : il s'agit d'une *brèche à éléments granitiques*, dont voici les principaux caractères :

1° les éléments sont des fragments de la roche sous-jacente aplite ou quartzite. Leur forme est quelconque, ils ne montrent aucune trace d'usure; leur taille est en moyenne de 5 à 6 cm mais peut en atteindre une quinzaine;

2° le ciment est essentiellement quartzeux, mais contient une assez forte proportion de séricite. Notons que P. Termier (1) signale, dans le granite, la présence de joints sériciteux, la séricite résultant de l'écrasement des feldspaths lors du dynamométamorphisme alpin. Par ailleurs, le grain de ce ciment est grossier.

Tous les constituants de la formation proviennent du socle sous-jacent : on peut considérer ces brèches comme dues à la consolidation sur place de l'arène granitique formée lors de la désagrégation du granite des Petites Rousses. P. Termier (1) et d'autres auteurs, plus récemment, attribuent ce faciès à la base du Trias : en effet, ces brèches paraissent concordantes avec les bancs de grès et de dolomies qui les surmontent; cependant nous ne les avons jamais vues passer latéralement à des grès, comme disait

P. Termier, mais toujours surmontées par ces grès; d'autre part les niveaux bréchiques passent insensiblement vers la base au granite aplitique.

Par ailleurs, sur le replat du col du lac Blanc, on voit souvent des zones rouillées, à la surface de la brèche ou des granites. Cette observation pouvait être en relation avec l'existence de paléosols. Après une étude plus complète, il faut distinguer :

a. certaines surfaces rouillées dûes à des écoulements d'eaux ferrugineuses, donc d'âge récent;

b. parfois plusieurs niveaux ferrugineux les uns au-dessus des autres;

c. en quelques points précis, peu nombreux toutefois, une véritable croûte ferrugineuse qui se situe tantôt sur le granite, tantôt sur la brèche; les analyses et l'observation de lames minces montrent que cette zone est essentiellement faite de quartz et d'oxydes de fer. On y trouve aussi de la séricite en assez grande quantité; mais aucune argile n'a pu être mise en évidence. La teneur en fer est forte, mais il y a peu d'alumine.

Si un paléosol est défini comme contenant des minéraux argileux, ce faciès ne répond pas à la définition. Mais il s'agit, de toutes façons, d'une formation qui a subi la rétromorphose alpine, et il est douteux qu'elle ait conservé des minéraux argileux et bauxitiques : seuls subsisteraient des dérivés ferrugineux; et la croûte trouvée ici serait la phase ultime de la transformation d'un ancien sol, originellement pauvre en éléments argileux, et essentiellement siliceux, ce qui est tout à fait normal étant donné le caractère très quartzeux du granite des Petites Rousses.

Il est normal de considérer cette croûte comme représentant le paléosol antétriasique : elle est en effet surmontée par les niveaux détritiques de base du Trias. D'autre part, la cuirasse ferrugineuse recouvre la brèche à éléments granitiques, et là où cette dernière n'existe pas, se trouve directement sur le granite. Il faut donc en déduire que la brèche arénisée est antérieure au Trias; il est difficile de la dater de façon précise, mais il est logique de l'attribuer au Permien : on connait les grès d'Allevard et ceux des Rouchoux en Valjouffrey, dont le faciès laisse préjuger un climat tropical analogue à celui qu'il est possible de soupçonner ici. Le faciès étudié correspondrait à l'arène consolidée qu'on peut rencontrer actuellement dans les pays tropicaux.

L'observation de cette brèche est intéressante en ce sens que, jusqu'ici, des formations permiennes avaient été signalées seulement dans la partie franchement externe des Massifs Centraux (Belledonne) ou nettement plus au Sud (Valjouffrey). Le faciès considéré ici se trouve, au contraire, dans la chaîne des Grandes Rousses, c'est-à-dire dans une zone nettement plus interne, et au Nord de la grosse masse cristalline.

(*) Séance du 3 février 1964.

(¹) P. Termier, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 6, Paris, 1894-1895, p. 169-286.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences de Paris, 1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

STRATIGRAPHIE. — *Découverte de la faune à* Pleuroceras *dans les calcaires à belemnites et à brachiopodes de l'Ardèche.* Note (*) de M. **Serge Elmi**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Bien que les couches à brachiopodes du Lias moyen affleurent en de nombreux points de l'Ardèche, on ne connaissait jusqu'à présent que très peu d'ammonoïdes à ce niveau dont la position biostratigraphique restait à préciser. En effet, depuis la découverte d'*Amaltheus margaritatus* Montf. par T. Ebray ([1]) dans les calcaires gréseux à brachiopodes de la région de Privas, aucune autre ammonite n'avait été citée comme provenant de ce faciès. F. Roman et G. Colo ([2]) ont signalé des *Liparoceras* dans la région d'Aubenas, mais ils viennent probablement de formations sous-jacentes. Récemment ([3]), les couches à brachiopodes ont pu être rapportées au Domérien supérieur grâce à l'étude des associations de *Rhynchonellidés* caractérisées par la présence de *Homeorhynchia acuta* (Sow.) et de *Quadratirhynchia crassimedia* Buck. La poursuite de recherches entreprises sur le Jurassique ardéchois m'a permis de découvrir des faunes d'ammonites qui confirment et précisent cette datation.

La formation la plus constante du Lias moyen ardéchois correspond à un calcaire de teinte variée à grosses entroques et à nombreuses belemnites, souvent riche en brachiopodes. Souvent ferrugineuse, elle affleure en trois bandes principales qui se situent, du Nord au Sud :

— aux environs de Privas (de Coux à l'Est jusqu'aux contreforts orientaux du mont Charray à l'Ouest);

— dans la région d'Aubenas, entre Saint-Étienne-de-Boulogne au Nord et Uzer au Sud;

— près de Saint-Paul-le-Jeune (Les Avelas) à l'extrémité méridionale du département.

Des faunes d'ammonites, plus ou moins abondantes suivant les secteurs, sont maintenant connues dans le Domérien de ces trois régions.

Près de Privas, les calcaires à entroques gréseux rouges du Lias moyen, affleurant dans le talus de la R. N. 104 entre les lieux-dits Le Béal et Chiolard (commune de Veyras), ont livré *Pleuroceras spinatum* (Brug.). Cette ammonite est associée à une riche faune de lamellibranches et de brachiopodes avec *H. acuta* (Sow.) et *Q. crassimedia* Buck. Le faciès est très grossier, presque conglomératique.

Moins détritique, cette formation est bien représentée dans la région d'Aubenas où elle contient une très abondante faune de brachiopodes comprenant de nombreuses *Q. crassimedia* Buck. Par contre, *H. acuta* (Sow.) est assez rare. La roche peut être teintée en vert par la glauconie ou en rouge par les oxydes de fer. Le gisement le plus riche se situe à l'Est de la R. N. 104, au lieu-dit Veyras (commune de la Chapelle-sous-Aubenas)

où j'ai récolté : *Pleuroceras spinatum* (Brug.), *Pl. salebrosum* (Hyatt) et *Pl. solare* (Phill.). Cette faune permet d'attribuer les calcaires à entroques et brachiopodes à la partie inférieure de la zone à *Pl. spinatum* (sous-zone à *Pl. apyrenum*).

Un peu plus au Nord, à la sortie de la Chapelle-sous-Aubenas, le long de la route de Largentière, les couches fossilifères à *Pl. spinatum* (Brug.) surmontent des calcaires gris à gros grains de quartz et à ammonites phosphatées (*Protogrammoceras, Fuciniceras*). Ils contiennent une association de brachiopodes différente de la faune à *Q. crassimedia*. A Vinezac (les Côtes), le même niveau m'a livré un très bel *Amaltheus stokesi* (Sow.); cette forme indique la partie inférieure de la zone à *A. margaritatus*. Dans tout ce secteur, les couches domériennes sont ravinées par les formations du Lias supérieur et, localement, elles peuvent complètement disparaître.

Les calcaires rouges à brachiopodes et à grosses entroques de l'extrémité Sud de l'Ardèche appartiennent aussi au Domérien supérieur puisqu'aux Avelas (commune de Banne), ils contiennent *Pl. spinatum* (Brug.) associé à *Q. crassimedia* Buck.

En conclusion, le Domérien supérieur de l'Ardèche est maintenant bien situé stratigraphiquement grâce à la découverte de *Pleuroceras spinatum* (Brug.). Il correspond à un calcaire plus ou moins gréseux, souvent ferrugineux, présentant un ciment formé d'entroques de grande taille. Il contient de nombreuses belemnites et des brachiopodes abondants parmi lesquels *Homeorhynchia acuta* (Sow.) et *Quadratirhynchia crassimedia* Buck. Ces dernières formes ont une importante valeur stratigraphique et il est possible de les utiliser pour des corrélations puisqu'en Angleterre elles sont connues au même niveau.

Dans certaines localités (La Chapelle-sous-Aubenas, Vinezac), le Domérien se complète à la base par un niveau à ammonites phosphatées correspondant à la sous-zone à *Amaltheus stokesi*.

Il faut souligner la constance des faciès du Domérien supérieur le long de la bordure ardéchoise du Massif Central français où on les suit sur plus de 50 km. La sédimentation calcaire, souvent grossièrement détritique, du faciès ardéchois s'oppose aux formations marneuses développées dans les Causses sur l'autre versant de l'axe du mont Lozère.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) T. EBRAY, *C. R. Acad. imp. Sc. Lyon*, 1864, p. 6.

(2) F. ROMAN, *Actual. scient. et indust.*, n° 1090, 1950; G. COLO *in* R. MOUTERDE, *Mém. Bur. Rech. géol. et minières*, n° 4, p. 850.

(3) S. ELMI et R. MOUTERDE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 978; S. ELMI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3718.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Nouvelles données sédimentologiques sur le Vitrollien des Corbières orientales.* Note (*) de M. **Pierre Freytet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai émis l'hypothèse selon laquelle les sédiments vitrolliens se seraient déposés sous le faciès deltaïque, dans une vaste plaine marécageuse, sillonnée de chenaux transportant des galets, parsemée de lacs et de zones couvertes de végétation. La pédogenèse y détermine le panachage des sédiments sous-jacents, tandis qu'à l'abri du filtre végétal se déposent, dans les régions les plus profondes, des calcaires lithographiques.

Je voudrais apporter ici quelques précisions relatives à la sédimentologie et à la rythmicité de la sédimentation de ces formations, en montrant comment on peut leur appliquer la théorie de la divagation fluviatile de Bersier [([2]), ([3])].

Dans la molasse suisse, cet auteur a défini des cyclothèmes composés de six termes :

1. Molasse à granodécroissance;
2. Macigno à granodécroissance;
3. Marnes, micromacignos, microgrès;
4. Argiles plus ou moins marneuses;
5. Calcaire argileux;
6. Calcaire lacustre et charbon.

Il manque en général les termes 5 et 6; le profil transversal du cyclothème (*op. cit., fig.* 7) montre un « corps central » (termes 1 à 4), ravinant les couches sous-jacentes, et des « ailes d'étalement » (termes 5 et 6), concordantes. La superposition des cyclothèmes conduit à des figures très complexes, difficiles à analyser et surtout à synthétiser. Pour Bersier, les termes 1 à 5 proviennent du dépôt direct des matériaux détritiques par un granoclassement vertical et horizontal, tandis que le terme 6 s'est effectué à l'abri d'un filtre végétal (calcaire lacustre) ou provient de la destruction de ce filtre (charbon) (chap. VIII, p. 882-883).

Qu'observons-nous dans le Vitrollien ?

Les faciès sont (très schématiquement) : conglomérats; grès à stratification entrecroisée ou finement horizontale; marno-calcaires plus ou moins gréseux, rouges ou panachés, parfois très calcaires (jusqu'à 85 % de CO_3Ca), contenant quelquefois des *Microcodium;* calcaires lithographiques, parfois à accidents siliceux. Laissons de côté provisoirement les conglomérats, sur lesquels je reviendrai plus loin.

Les faciès non conglomératiques peuvent être groupés en trois ensembles : *a.* faciès issus du dépôt direct du matériel détritique (grès stratifiés, marno-calcaires gréseux rouges); *b.* faciès d'origine pédogénétique (marno-

calcaires gréseux panachés); *c.* faciès déposés à l'abri d'un filtre végétal (calcaires lithographiques).

Par comparaison avec les cyclothèmes de la molasse suisse, nous pouvons réunir ces trois ensembles d'une manière simple :

a. les faciès issus du dépôt direct du matériel détritique sont, soit grossiers et stratifiés, et dans ce cas déposés dans des *chenaux* (= « corps central » de Bersier), parcourus par des courants intenses; soit fins, massifs et rouges, calmement sédimentés sur les *aires d'épandage latéral* (= « ailes d'étalement » de Bersier), sous une épaisseur d'eau plus ou moins importante;

b. le panachage résulte de l'activité pédogénétique d'une végétation enracinée sur les dépôts précédents, émergés ou en voie d'émersion. Voilà une trace indiscutable du filtre, connu ici d'une manière indirecte, alors que ses restes directs constituent le charbon en Suisse;

c. les calcaires lithographiques, comme ceux de la molasse, sont des dépôts abrités par un filtre végétal.

J'appelle *cyclothème sédimento-pédogénétique* l'unité rythmique définie par la séquence suivante :

1, détritique grossier (grès stratifiés), occupant le chenal;

2, détritique fin (marno-calcaire gréseux rouge), déposé sur les aires d'épandage latéral;

3, faciès pédogénétiques (marno-calcaires gréseux panachés), établis sous l'action de la végétation sur les épandages émergés, et passant latéralement à :

3′, faciès profonds intra-pédogénétiques (calcaires lithographiques), déposés à l'abri d'un filtre végétal.

Cela revient à opposer, dans le paysage de l'époque, les faciès profonds couverts d'eau aux surfaces émergées occupées par la végétation. On peut établir ainsi les équivalences avec les termes du cyclothème molassique :

termes 1 à 5 de la molasse : termes 1 et 2 vitrolliens;

terme 6 de la molasse : termes 3 et 3′ vitrolliens.

Dans cette optique, il n'y a pas de place pour les conglomérats. Je les considère comme des cyclothèmes très particuliers, réduits au seul remplissage du chenal, et issus de provinces nourricières différentes des cyclothèmes sédimento-pédogénétiques.

Ayant envisagé le problème vitrollien sous l'angle de la biorhexistasie [1], j'ai été conduit à admettre des cours d'eaux traversant successivement deux régions : l'une lointaine, en état de biostasie (continent de la Tyrrhénide), où les eaux se chargeaient de produits dissous (Ca, Mg, SiO_2); l'autre, proche, bordant le bassin de sédimentation, activement érodée, à la suite d'un mouvement de surrection (rhexistasie tectonique : phase, mineure, vitrollienne). Cette région est structuralement hétérogène; une partie est formée de roches sédimentaires mésozoïques qu'on retrouve en galets dans les cyclothèmes conglomératiques; l'autre partie est recou-

verte d'un épais manteau d'argiles latéritiques résiduelles, à l'origine des matériaux des cyclothèmes sédimento-pédogénétiques.

Dans le bassin de sédimentation, cyclothèmes à galets et cyclothèmes sédimento-pédogénétiques s'étalent, se superposent, se ravinent, selon la conjonction de la subsidence, de la topographie, du régime des crues, de la charge solide des cours d'eaux, de la répartition des masses de végétation.

Les minéraux argileux proviennent en grande partie de l'héritage ([5]) ou de la transformation ([6]) des argiles des couches érodées, mais la grande abondance de montmorillonite (70 à 95 % de la masse argileuse) conduit à envisager sa néoformation *in situ*, à partir de l'alumine libre (issue des latérites) et des éléments solubles (Ca, SiO_2), provenant de la zone lointaine biostasique. Deux arguments en faveur de cette hypothèse sont la très faible teneur en alumine libre des sédiments vitrolliens, et l'existence d'accidents siliceux dans les calcaires lithographiques, déposés à l'abri des éléments figurés, argile, fer, alumine.

En conclusion, la reconstitution de la sédimentation vitrollienne s'annonce passionnante, mais difficile, car elle fait appel à de multiples sciences spécialisées [pédologie, paléobiologie (biorhexistasie), sédimentologie, minéralogie des argiles], en plus, bien sûr, des observations fondamentales de terrain.

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) P. Freytet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4255.

([2]) A. Bersier, *Eclogæ Helvetiæ*, 51, n° 3, 1956, p. 854-893.

([3]) Une étude approfondie de ces problèmes va paraître prochainement dans la *Revue de Géographie physique et de Géologie dynamique*, 1964.

([4]) P. Freytet, *loc. cit.*

([5]) G. Millot, *Congrès Géol. Int. Alger*, section XIII, fasc. XVIII, p. 359-407.

([6]) Au sens de J. Lucas, *Mémoires du Service de la Carte géologique d'Alsace-Lorraine*, n° 23, 1962.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Préparation à l'Agrégation des Sciences naturelles de la Sorbonne.)

GÉOMORPHOLOGIE. — *Ancien cours de la Sénouire, affluent de la rive droite de l'Allier, dans le bassin de Paulhaguet (Haute-Loire).* Note (*) de MM. **Pierre Grangeon** et **Henri Pelletier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Diverses hypothèses furent émises pour expliquer la présence des sables dits « Sables à Mastodontes » dans le bassin de Paulhaguet :

— barrage de l'Allier vers Issoire, à l'altitude de 600 m (J. Jung, 1946, p. 183) ([1]);

— cours de l'Allier traversant le bassin de Paulhaguet (P. Bout, 1960, p. 92 et 118) ([2]).

A la suite de nombreuses observations effectuées pendant une dizaine d'années par l'un d'entre nous (P. G.), une hypothèse différente est proposée pour expliquer l'origine des alluvions sous-basaltiques de la région de Paulhaguet.

Les sables et argiles, attribués au Villafranchien, furent déposés par la Sénouire, dans un lac formé à la suite du barrage de cette rivière par une coulée de lave qui, d'après la carte géologique dessinée par Tournaire ([3]), serait issue du volcan dont le cône de scories culmine à 768 m, à 2,500 km au Sud-Est de Saint-Privat-du-Dragon.

Postérieurement aux premiers dépôts, d'autres coulées émises par le Puy du Roi, situé à 2,500 km au Sud-Est de Cerzat, vinrent compléter le barrage, pour lui donner une altitude qui, actuellement, est encore de 620 m au col entre Cerzat et le hameau du Chambon, sur la rive droite de l'Allier.

Ces dernières coulées portèrent l'altitude du barrage à un niveau plus élevé que celui des collines qui bordent le bassin de Paulhaguet, vers le Nord. Par suite le lac se vida par le défilé qui devait exister au Sud du hameau de Domarget; l'altitude actuelle de ce défilé est comprise entre 500-505 m. Les eaux du lac rejoignirent celles du Doulon à la sortie du village de Domeyrat et se mêlèrent à celles de l'Allier à la Bageasse, à 2,500 km au Sud-Est de Brioude, après avoir traversé des gorges étroites creusées dans le cristallin, entre Lavandieu et le confluent actuel.

Il est possible que des mouvements tectoniques aient favorisé ce changement, car plusieurs failles postoligocènes s'observent dans la région de Domarget.

L'hypothèse que nous proposons se déduit des constatations suivantes :

1. *Changement du cours de la Sénouire.* — La Sénouire qui, à partir de Saint-Pal-de-Sénouire, coule en direction du Sud-Ouest, change brusquement de direction au contact des coulées émises par le volcan de la Brequeille, à 1 km environ au Sud-Est de Mazeyrat-Aurouze, pour couler parallèlement aux nappes basaltiques en direction du Nord-Ouest.

2. *Alluvions fluviatiles sous-basaltiques à 500 m du Nord-Ouest de la Brequeille.* — Des sables et galets cristallins occupent le fond d'une ancienne vallée, à 500 m au Sud-Est de la passerelle des Prioux, sous la coulée inférieure du volcan de la Brequeille; ils reposent sur le cristallin à l'altitude de 580 m et sont surmontés par le basalte qui les recouvre à l'altitude de 585 m environ. Cette ancienne vallée se situe exactement dans le prolongelent du cours de la Sénouire avant son entrée dans le bassin de Paulhaguet. Cette rivière a donc été déviée par les basaltes du volcan de la Brequeille.

3. *Alluvions interbasaltiques.* — Le long de la route de Bacou à la Brequeille, on note — en plus des sables interposés entre la coulée inférieure et le socle cristallin — des argiles avec des scories à la base, interstratifiées sur 3 m d'épaisseur, entre la coulée inférieure et la deuxième coulée de lave. En outre, entre cette dernière coulée et la coulée n° 3, on observe des sables argileux gris, avec des galets de quartz, surmontés par 30-40 cm d'argile ligniteuse. Ces dépôts, dont les plus élevés se situent à l'altitude de 600 m, rappellent par leur nature les dépôts en eaux calmes; ils se sont formés vraisemblablement dans un lac.

4. *Dépôts d'Oussoux.* — Entre les pointements cristallins d'Amblard et des Aubènes — versants de l'ancienne vallée — à 200 m au Nord-Ouest d'Ossoux, au pied du plateau basaltique, un puits fut creusé, en 1948, dans des argiles grises, micacées, à empreintes foliaires; il fut poursuivi jusqu'à la profondeur de 15 m, toujours dans les mêmes argiles. Ces argiles marquent l'emplacement du lac-barrage occupant l'ancienne vallée de la Sénouire.

5. *Sondages de Bannat.* — L'un des sondages de Bannat, à 1,500 km au Sud de Couteuges, a traversé 50 m de sables plus ou moins argileux et d'argiles plus ou moins sableuses pour s'arrêter, à 50 m sur un basalte bulleux ([2]). Ce basalte appartient, sans doute, à l'une des coulées-barrage qui sont à l'origine du lac villafranchien de Paulhaguet.

6. *Confluent présumé de l'ancienne Sénouire.* — A l'extrémité convexe du méandre de l'Allier situé entre les hameaux du Chambon et de Peyre — à 6 km environ en aval de Langeac — s'observe une ancienne vallée, de 500-600 m de large, remblayée par la coulée de lave venue du Sud-Est de Saint-Privat-du-Dragon. La base de cette coulée est à l'altitude de 495 m, soit à 20 m au-dessus de l'Allier, sa puissance à son extrémité est de 60 m. L'abondance des éboulis ne nous a pas permis d'observer d'alluvions fluviatiles en place sous la coulée, leur présence est pourtant vraisemblable, car nous avons noté des galets épars à quelques mètres du basalte.

7. *Minéraux lourds des sables.* — L'un d'entre nous (H. P.) a effectué l'étude des minéraux transparents du résidu lourd de plusieurs échantillons de sables prélevés : 1° dans les alluvions sous-basaltiques de l'ancienne Sénouire; 2° en divers points du bassin de Paulaguet et 3° sur les rives de l'Allier.

Cette étude montre une parenté totale entre les sables du bassin de Paulhaguet et ceux de la Sénouire ancienne; elle fait également ressortir une profonde disparité avec les sables de l'Allier, récoltés à quelques kilomètres en amont et en aval de Langeac.

Les sables prélevés sous la coulée inférieure du volcan de la Brequeille, près de la passerelle des Prioux (coord. U. T. M., EL 44-5-03-5) et le long du chemin conduisant des Prioux à la Brequeille (EL 44-4-03-6) appartiennent, d'une manière certaine, aux dépôts de l'ancienne Sénouire. Or, les sables de la Tuilerie de Paulhaguet (EL 40-1-05-6), ceux du château du Coudert (EL 39-1-04-8), du château de Flageac (EL 41-2-03-3) et d'Oussoux (EL 40-2-03-7), montrent les mêmes caractères; le résidu lourd des uns et des autres est dominé par trois corrélations : celle de la hornblende brune et du sphène (volcanisme), celle de la staurotide et de la tourmaline (métamorphisme) et celle du zircon et du grenat.

Par contre, les sables de l'Allier prélevés en aval de Saint-Arcons (EK 42-5-91-6) et au Nord-Ouest de Truchon (EK 38-2-99-2) montrent une haute dominance en pyroxène et hornblende brune assortie d'un taux assez élevé en apatite, constituant les caractéristiques des sables du haut Allier, et ne laissant apparaître aucune des corrélations remarquées chez les sables précédents.

On peut conclure avec certitude que les sables prélevés dans le bassin de Paulhaguet appartiennent aux alluvions anciennes de la Sénouire et non à celles de l'Allier.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) J. Jung, *Géologie de l'Auvergne* (*Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1946).

(2) P. Bout, *Le Villafranchien du Velay et du bassin hydrographique moyen et supérieur de l'Allier*, 1960.

(3) Tournaire, *Carte géologique du département de la Haute-Loire*, 1880.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Variations diverses des Miogypsines dans quelques types de faciès oligo-miocènes nord-aquitains.* Note (*) de M[lle] **Danièle Gavoille** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'observation de la structure interne de grands Foraminifères du groupe des Miogypsinidæ met en lumière les liens étroits qui existent entre les modifications morphologiques de ces formes et les transformations des milieux dans lesquels elles ont vécu.

Les récentes études paléontologiques ont souvent mis en lumière les relations étroites existant entre les éléments du monde organique et les milieux qui les renferment. D'une manière plus ou moins sensible, chaque variation de faciès témoignant d'un changement au sein des paléomilieux, trouve un écho sous la forme de variations morphologiques externes ou même internes parmi la masse des fossiles qui y sont contenus. De nouveaux exemples de ce type de variations nous sont donnés par un groupe très particulier de Foraminifères anciens : les Miogypsines, dont l'étude a été entreprise depuis quelques années dans les formations oligo-miocènes d'Aquitaine. Grâce à l'examen comparé de coupes de forages offrant des successions riches en couches alternantes et plus particulièrement ceux de Saucats, des ensembles faunistiques très significatifs ont été recueillis dans des zones paléogéographiques proches des gisements classiques du Bordelais.

Les modifications les plus remarquables qu'il a été possible d'observer et de relever avec précision, intéressent essentiellement la taille des différents éléments de l'appareil embryonnaire ainsi que l'organisation des loges népioniques. Les changements affectant la physionomie extérieure du test ne sont pas mentionnés car ils correspondent à des transformations qui ont déjà été souvent évoquées à l'occasion de l'étude d'autres groupes de grands Foraminifères.

En faciès calcaréo-gréseux, les Miogypsines unispiralées réparties en trois groupes distincts montrent un développement de l'ensemble de leurs formes se réalisant parfaitement aussi longtemps qu'un certain équilibre entre les différentes fractions d'éléments détritiques est respecté. Le pourcentage de ces éléments ne doit pas dépasser 40 % — la fraction fine des éléments détritiques restant de l'ordre de 10 % — pour une proportion de carbonates au moins égale à 55 %. Lorsque cette fraction fine augmente jusqu'à atteindre 20 %, c'est-à-dire lorsqu'elle représente la moitié de la totalité des particules détritiques, les Miogypsines les plus primitives semblent avoir tendance à disparaître alors qu'une seule espèce *Miogypsina borneensis* se poursuit. L'examen approfondi de cette dernière montre alors que la deutéroconque a augmenté considérablement (165 μ), son

diamètre moyen pour une proportion inférieure de l'ordre de 10 % restant d'une valeur bien plus petite (100 μ). Ce développement considérable de la nucléoconque, accompagné d'un semblable accroissement des loges népioniques, du mur des loges embryonnaires et des loges équatoriales, n'est absolument pas constaté lors d'une augmentation comparable du pourcentage de la fraction détritique moyenne. Un apport brusque et important d'éléments détritiques (environ 77 %), pour un faible pourcentage de carbonates (inférieur à 15 %) entraînera une réduction de la population et une disparition de l'espèce *M. borneensis*. Cette espèce ne peut s'adapter à cette augmentation importante et surtout pas, à une trop faible teneur en carbonates.

Au contraire, une autre forme, *M.* cf. *globulina* plurispiralée, peu représentée dans le faciès précédent dans lequel elle accusait des modifications identiques à celles subies par les formes prolifiques, est désormais la seule à se développer en supportant ce changement de faciès. Dans ce cas, la taille du juvenarium et en particulier la deutéroconque varient considérablement. Le rapport du diamètre maximal moyen de la deutéroconque sur celui de la protoconque qui approchait la valeur 1,25 dans la série calcaréo-gréseuse, atteint alors la valeur 1,4. La protoconque ne se modifie sensiblement pas alors que la deutéroconque s'élargit notablement. Les loges protoconchales de la spirale népionique principale ont par ailleurs une hauteur inférieure aux diamètres de la nucléoconque contrairement à ce qui était observé précédemment.

Enfin, au sein d'un calcaire sableux apparaît l'espèce *M. globulina* ainsi que des formes affines possédant au moins trois spirales népioniques bien développées avec un juvenarium atteignant une longueur de 500 μ, et une deutéroconque, un diamètre de 200 μ. De tels caractères se manifestent lorsque les éléments grossiers et demi-grossiers atteignent brusquement un pourcentage important, supérieur pour chacune de ces deux fractions à 30 %. Dès que des conditions plus normales et semble-t-il plus favorables s'installent, telles qu'une teneur en carbonates plus importante, conjointement à une diminution de la proportion des éléments détritiques, l'influence des variations dans les proportions des fractions détritiques est moins sensible, et les modifications observées concernant cette dernière espèce sont alors nettement moins accusées.

Cette forme plurispiralée dispose d'ailleurs de la propriété de subsister dans une marne très finement sableuse. Elle se présente alors avec un juvenarium de taille relativement petite (325 μ) par rapport à ceux des niveaux détritiques, des murs embryonnaires très fins et deux spirales népioniques, une spirale protoconchale importante et quelques loges deutéroconchales dont la première est bien développée. Cette espèce particulière manifeste ainsi son pouvoir d'adaptation à des faciès nettement dissemblables par des modifications et une organisation variées des différents constituants de son appareil embryonnaire.

Toutefois, cette faculté de transformation dont paraissent disposer ces Miogypsines plurispiralées semble se perdre face à une augmentation de la proportion d'argile et de la fraction fine des éléments détritiques parallèlement à une diminution progressive des carbonates. Avant de disparaître ces formes vont encore tenter quelques essais qui se traduisent par une certaine fluctuation des divers caractères du juvenarium. Les diamètres de la deutéroconque et de la protoconque ont alors tendance à s'harmoniser, tandis que les loges népioniques, organisées en trois ou quatre spirales, montrent une taille et une forme irrégulières. Ces diverses tentatives ne font d'ailleurs qu'aboutir à la formation d'individus variés, monstrueux et vraisemblablement dégénérés.

Toutes ces modifications morphologiques diverses observées au niveau du stade embryonnaire, qu'elles concernent l'augmentation ou la réduction de la taille de la nucléoconque et des loges népioniques ou l'adjonction de quelques logettes supplémentaires, reflètent en quelque sorte les difficultés rencontrées par les Miogypsinidæ au moment de leur développement népionique, et semblent nettement déterminées par la nature du biotope.

En résumé, il apparaît qu'une augmentation de la proportion des éléments détritiques fins et de l'argile provoque insensiblement la disparition des Miogypsinidæ. Les espèces présentant peu de possibilités adaptatives sont les plus rapidement touchées : ce sont les formes unispiralées. Les formes bi- ou multispiralées seraient en revanche plus résistantes et disposeraient d'un pouvoir d'adaptation important, tout en restant néanmoins assez limité. Il est d'ailleurs possible de penser que la présence des éléments détritiques fins et des colloïdes dans le biotope environnant empêche les Miogypsinidæ de se développer, ceci en relation avec l'obturation probable de leurs pores et de leurs ouvertures.

De semblables modifications morphologiques paraissent pouvoir être interprétées comme de parfaits exemples d'adaptation car elles se manifestent parallèlement à l'installation de conditions nouvelles de milieu et surtout uniquement chez les formes les plus riches en possibilités de malléabilité. Il en résulte que la connaissance précise et détaillée de toutes ces transformations devient indispensable à la mise en œuvre d'une bonne interprétation stratigraphique, la zonation de base devant faire état tant des formes rencontrées que des faciès dans lesquels elles sont recueillies.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) P. BRÖNNIMANN, *Schw. Pal. Gesel., Abh.*, 63, 1940, p. 1-113.
(2) C. W. DROOGER, J. P. H. KAASSCHIETER et A. J. KEY, *K. Nederl. Akad. Wetensch., Verh, Afd. Natuurk.*, 1re série, vol. 21, n° 2, 1955, part II, p. 17-49.
(3) D. GAVOILLE, *Diplôme d'Études supérieures*, Bordeaux, 1963.
(4) S. HANZAWA, *Micropaleontology*, 8, n° 2, 1962, p. 129-177.
(5) TAN SIN HOK, *Ing. Nederl. Ind.*, n° 3, 1936, p. 45-61.
(6) *Ibid.* (1), n° 5, 1936, p. 84-98.
(7) *Ibid.* (2), n° 7, 1936, p. 109-123.
(8) *Ibid.* (1), n° 3, 1937, p. 33-45.
(9) *Ibid.* (2), n° 6, 1937, p. 87-111.

(*Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PALYNOLOGIE. — *Représentation graphique de spectres polliniques des régions sahariennes*. Note (*) de Mme **Madeleine Van Campo**, présentée par M. Roger Heim.

Pour figurer graphiquement les résultats des analyses polliniques de sédiments sahariens les grains de pollen ont été divisés en sept groupes principaux, les pourcentages étant calculés par groupe et non par genre comme il est coutumier de le faire pour dessiner les diagrammes de sédiments européens. Ces groupes sont les suivants : 1, éléments subtropicaux et tropicaux; 2, éléments montagnards dans la région méditerranéenne orientale; 3, éléments méditerranéens; 4, Graminées; 5, divers; 6, éléments désertiques et halophiles; 7, plantes d'oueds, de mares permanentes ou semi-permanentes et de lieux humides.

Les analyses polliniques de sédiments quaternaires d'Afrique du Nord et du Sahara ne sont pas nombreuses, mais il est déjà difficile de comparer dans le détail celles qui sont publiées. En effet, les listes de pollens trouvés sont de valeur très inégale, certaines font état du nombre de pollens déterminés, d'autres de pourcentages.

Dans l'état actuel de nos connaissances, et souvent aussi à cause du mauvais état de conservation des pollens, il n'est pas possible de déterminer tous les pollens jusqu'à l'espèce et même jusqu'au genre (des collections sont actuellement constituées et des atlas polliniques en cours de préparation pour les flores méditerranéennes des plaines et des montagnes, en particulier des montagnes du bassin oriental de la Méditerranée), c'est pourquoi certaines déterminations spécifiques précises sont parfois données, qui n'emportent pas la conviction du lecteur, les pollens n'ayant été comparés qu'aux flores méditerranéennes françaises et d'Afrique du Nord.

Compte tenu des difficultés actuelles, qui iront s'amenuisant, il a paru utile de proposer une méthode d'établissement des spectres polliniques, très simple, phytogéographiquement valable, en tenant compte presque uniquement des types polliniques sur lesquels il n'est pas possible de commettre des erreurs de détermination.

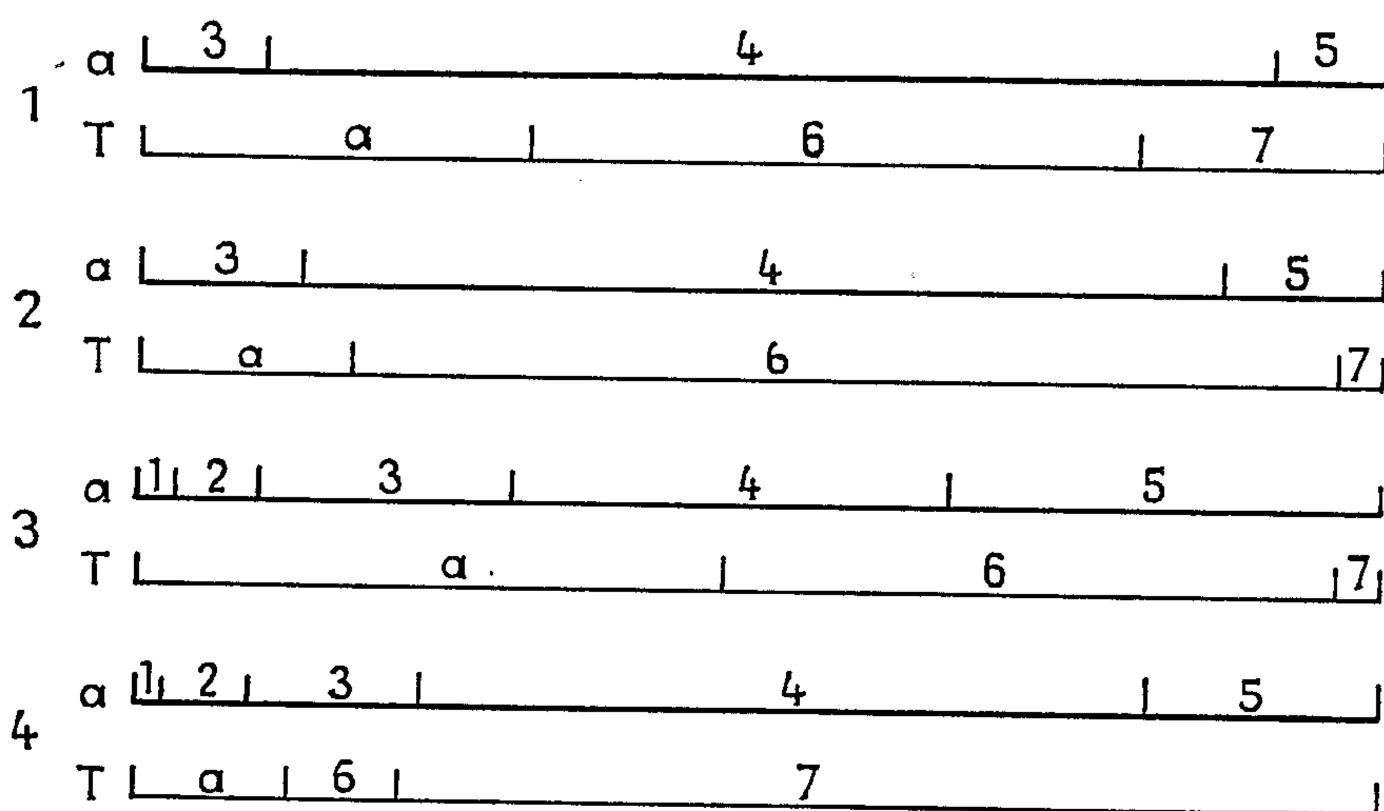
Les pollens sont classés dans les sept catégories suivantes :

1. Éléments subtropicaux et tropicaux.
2. Éléments montagnards dans la région méditerranéenne orientale.
3. Éléments méditerranéens.
4. Graminées.
5. Divers.
6. Éléments désertiques et halophiles.
7. Plantes d'oueds, de mares permanentes ou semi-permanentes et de lieux humides.

Voici, rapidement, les raisons principales qui ont dicté le choix de ces catégories.

Les restes des flores tropicales quaternaires sont connus en Afrique du Nord par des empreintes de feuilles trouvées dans les dépôts continentaux fluvio-lacustres, d'âge villafranchien, au lac Ichkeul, à l'Ouest de Bizerte, en Tunisie (1).

Il a été possible de déterminer, dans des sédiments pléistocènes, déposés en période humide, dans le massif du Hoggar, les pollens de deux genres actuellement tropicaux ou subtropicaux, une Euphorbiacée : *Antidesma* et une Mimosacée : *Entada*. Ces pollens sont rarement rencontrés, leur importance est cependant primordiale et le groupe 1 a été créé pour elles.



Dans les spectres 1, 2, 3, 4,
la ligne *a* représente le détail de la section *a* du spectre total T.
Les chiffres sur le spectre représentent les éléments de la végétation suivant le numérotage indiqué dans le texte.

Ces spectres polliniques représentent les pourcentages des différents éléments des flores dans les régions sahariennes au dernier pluvial pléistocène à : Aïn Brimba (Sud Tunisien), 1; à l'oued Akarit près de Gabès, 2; à Tarhenanet, Hoggar, altitude 2 000 m, 4. Le spectre 3 représente les pourcentages des différents éléments d'une flore villafranchienne à Ilamane, Hoggar, altitude 2 300 m.

Le groupe 2, éléments montagnards dans la région méditerranéenne orientale, a été créé pour la raison suivante : quand il arrive de déterminer un pollen de Tilleul par exemple, il n'est pas possible de le faire avec la seule collection des pollens français, au contraire la détermination est possible lorsqu'on dispose d'une collection plus vaste comprenant les pollens des massifs montagneux d'Asie mineure. La découverte postérieure de pollens de *Picea*, *Pterocarya*, *Zelkova*, *Juglans*, *Ostrya* impose de porter une attention toute particulière aux pollens des flores balkaniques et d'Asie mineure. De ce fait, toutefois, la détermination d'un pollen de Chêne devient problématique. En général, les arbres à feuilles caduques seront comptés dans ce groupe.

Le groupe 3, des éléments méditerranéens, sera borné aux pollens sur lesquels aucune erreur de détermination ne peut être faite, par exemple : *Pinus*, *Cupressus*, *Quercus* p. p., Oléacées, Cistacées, *Vitis*, *Pistacia*, etc.

En ce qui concerne les graminées, il n'est pas nécessaire de dire qu'actuellement leurs pollens ne peuvent être tous déterminés avec précision, dans ces conditions il a paru valable d'en faire un élément du paysage, sans autre signification.

L'élément « Divers », constitué par de nombreux types polliniques, parmi lesquels certains pollens d'ubiquistes ont pu être déterminés, ne représente qu'une fraction de la végétation, non négligeable certes, mais en général assez peu importante numériquement.

Vient ensuite le vaste groupe des plantes désertiques et halophiles comprenant surtout les Chénopodiacées, les Composées, les *Ephedra* p. p., ce sont ces plantes qui fournissent le plus souvent la masse pollinique dans les comptages, par exemple 1567 pollens sur 2 755 près des Chotts du Sud Tunisien, 1912 pollens sur 2 341 près de Gabès, pendant le dernier pluvial pléistocène; 161 pollens sur 355 au sommet du Hoggar pendant un pluvial plus ancien.

Le dernier groupe est celui des plantes des lieux humides, il donne, souvent en très grand nombre les pollens d'une végétation extrêmement localisée, il y a donc lieu de les compter à part.

L'analyse pollinique du sédiment étant faite et chaque élément ayant été compté, il reste à présenter les résultats. Il est rare, dans les sédiments des régions sahariennes qu'on puisse dessiner des diagrammes complets, mais il est possible de dessiner le spectre qui permet de mieux se représenter les résultats.

Les pourcentages peuvent être calculés de la façon suivante : Le pourcentage des plantes d'oueds ou de lieux humides est calculé par rapport au total des pollens et spores comptés, en effet les sédiments riches en pollens se sont toujours formés dans des milieux humides qui portent une flore particulière; il faut éliminer l'influence souvent prépondérante du milieu si l'on veut que ressorte l'aspect général d'une végétation clairsemée fournissant peu de pollens sur les lieux de fossilisation. D'autre part, si l'on inclut les pollens des désertiques et halophiles dans la somme des pollens sur laquelle on effectuera le pourcentage des autres éléments, ceux-ci ne représenteront plus parfois que moins de 10 % du total, ils seront « écrasés » dans le spectre qui n'exprimera plus que l'aridité du paysage (*voir* sur la figure le spectre 2 T par exemple).

Les pourcentages des différents éléments des groupes 1, 2, 3, 4, 5 devront donc être calculés sur le nombre a de pollens restant lorsqu'on aura enlevé du nombre total des pollens comptés, d'abord les pollens du groupe 7, puis ceux du groupe 6; encore faudra-t-il, pour que le spectre soit valable, que ce nombre a soit au moins égal à 100.

Les exemples qui sont donnés ci-avant montrent l'avantage d'une telle présentation des résultats qui fait ressortir la similitude de deux sédiments que des résultats globaux ne laissaient pas pressentir et qui, au contraire, fait ressortir les différences entre des spectres polliniques de plaine et de montagne.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) C. Arambourg, J. Arènes et G. Depape, *Archives du Muséum National d'Histoire naturelle*, 7e série, 2, 1953.

(2) M. Van Campo et R. Coque, *Pollen et Spores*, 2, nº 2, 1960.

(3) M. Van Campo, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1297.

(*Laboratoire de Palynologie de l'École Pratique des Hautes Études au Muséum National d'Histoire naturelle.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la température sur la germination des graines de* Phacelia tanacetifolia *Benth.* Note (*) de M[lle] **Marie Martin**, transmise par M. Raoul Combes.

La germination des graines de *Phacelia tanacetifolia* est inhibée par les températures élevées. Cette inhibition semble liée à l'intégrité du tégument; elle est levée par les scarifications mécaniques ou par les fortes tensions d'oxygène.

La graine de *Phacelia tanacetifolia* présente deux inhibitions de germination; l'une photosensible, l'autre thermosensible [1]. Nous nous proposons d'étudier cette dernière. L'embryon est inclus dans un albumen amylacé, ruminé, qui adhère entièrement au mince tégument brun qui l'entoure.

Techniques. — Toutes les expériences sont effectuées à l'obscurité, à diverses températures définies. Elles portent sur des lots de 100 graines.

Dans certains cas, nous opérons sur des graines entières et intactes; dans d'autres cas, sur des graines dont le tégument a été éliminé à sec aussi complètement que possible, à l'aide de papier de verre; en effet, le caractère ruminé de l'albumen ne permet pas de détacher la totalité du tégument.

Pour d'autres expériences, nous opérons sur des embryons isolés, c'est-à-dire dépourvus de l'albumen et du tégument. L'isolement des embryons se fait à partir de graines ayant subi une imbibition de 2 ou 3 h sur papier filtre humide et, après une scarification mécanique du tégument du côté du pôle radiculaire, l'embryon est expulsé par pression des doigts sur le pôle cotylédonaire. Les embryons sont ensuite cultivés, tantôt sur papier filtre humide sans précautions d'aseptie particulières, tantôt en conditions stériles sur milieu gélosé.

Enfin, dans tous les cas où il est nécessaire d'opérer à différentes tensions d'oxygène, ces dernières sont obtenues en déplaçant, par le mélange gazeux utilisé, l'eau contenue dans des fioles de 35 ml environ.

Relations entre la température et le taux de germination. — Des essais sont effectués à des températures s'échelonnant entre 5 et 35°C. Les résultats obtenus (*fig.* 1) montrent que les températures permettant également le déroulement final de la germination se situent entre 5 et 20°C. La vitesse de germination est plus lente à températures fraîches, mais le taux final de germinations accomplies est le même. Pour les températures supérieures à 20°C, le taux de germination final décroît au fur et à mesure que la température s'élève et il s'annule pratiquement à partir de 30°C.

Rôle des différentes parties de la graine dans l'influence inhibitrice des températures chaudes. — Deux groupes d'essais sont réalisés.

D'une part, les embryons isolés dépourvus de l'albumen sont cultivés sur milieu gélosé en conditions stériles, à 16 et 30°C. Les deux lots

présentent le même taux de germination final : 75 %, après 6 jours de culture, ce qui montre que l'embryon n'est pas directement sensible à l'inhibition par les températures élevées.

D'autre part, des graines « détégumentées » et possédant l'albumen sont mises à germer, sans précautions particulières d'aseptie, sur du papier filtre, à 16 et 30°C. Cette série d'essais n'est pas accomplie en conditions aseptiques, en raison de l'extrême difficulté d'aseptiser ce type de graine après enlèvement du tégument recouvrant l'albumen. L'expérience ne peut être poursuivie longtemps car, à 30°C, l'albumen non recouvert par le tégument se délite et se décompose après le premier

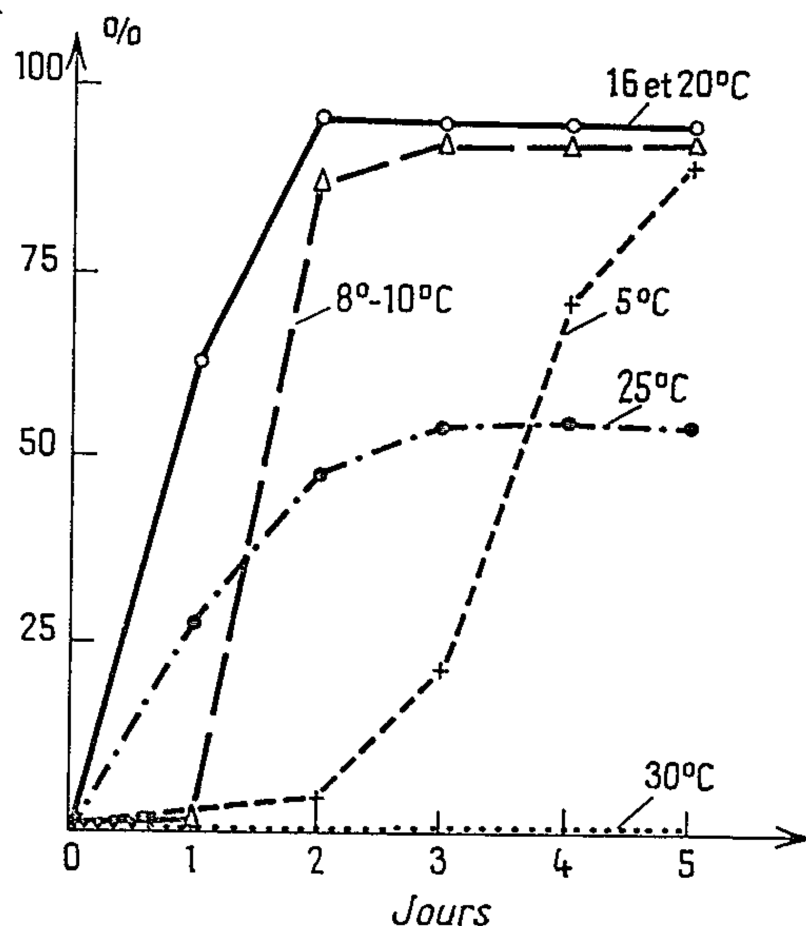


Fig. 1. — Vitesse et pour-cent final de germination en fonction de la température.

jour de culture, entraînant ainsi l'arrêt de croissance puis la mort de la jeune plantule; cette courte durée suffit cependant pour qu'on puisse observer la saillie de la radicule et son géotropisme, et apprécier ainsi le taux de germination. Aux deux températures employées, ce taux de germination est estimé à environ 80 %.

Il semble donc que c'est par l'intermédiaire du tégument et non de l'albumen que s'accomplit principalement l'inhibition thermosensible.

Sensibilité à l'inhibition thermique. — Des graines sont mises à 16°C pendant un nombre d'heures variable puis transférées dans une étuve à 30°C. La figure 2 montre qu'après un séjour à 16°C allant de 11 à 20 h environ, l'inhibition par les températures élevées est d'autant plus faible que les graines sont restées plus longtemps à la température de 16°C. c'est-à-dire ont avancé le déroulement de leur germination. Après plus de 20 h passées à 16°C, les températures élevées, telles que 30°C, n'ont plus aucune action inhibitrice et les graines traitées germent aussi bien que les témoins.

Hydratation des graines. — La vitesse d'hydratation ou imbibition physique des graines a été mesurée à 16 et 30°C. Elle est la même pour les deux températures et ne paraît donc pas jouer un rôle dans l'inhibition thermosensible.

Scarifications. Action de l'oxygène. — Des scarifications mécaniques du tégument sont effectuées à différents endroits de la graine. Seules les graines dont le tégument a été scarifié du côté du pôle radiculaire germent normalement. A ce pôle, le tégument recouvrait la radicule sans interposition notable d'albumen.

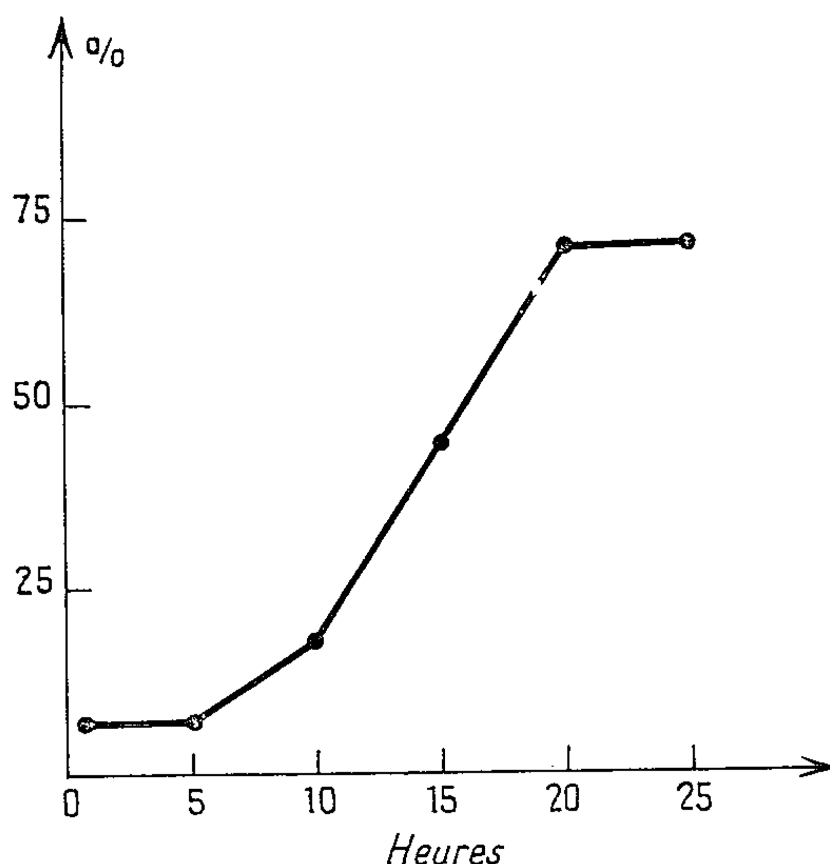


Fig. 2. — Influence du moment où est donnée la température de 30°C au cours de la germination.

Abscisse : heures passées à 16°C avant transfert à 30°C.
Ordonnée : pour-cent final de germination.

Par ailleurs, l'inhibition thermosensible des graines intactes à 30°C est levée en partie par l'oxygène. Dans un mélange d'oxygène et d'azote à la pression atmosphérique, tel que la pression propre de l'oxygène soit de 0,5 atm, le taux de germination des graines intactes à 30°C atteint 55 %, alors que dans l'air il n'aurait pas dépassé 3 %. Si la germination s'accomplit dans de l'oxygène pur à la pression atmosphérique, le taux de germination est de 65 %.

La germination des graines de *Phacelia tanacetifolia* est inhibée à la température de 30°C. Le tégument, et non l'albumen, paraît jouer un rôle prépondérant dans l'inhibition qui semble se manifester entre la 10e et la 20e heure après l'humidification. Cette période correspondrait à la phase dite de « germination » selon Rollin ([1]).

On sait que de telles inhibitions d'origine apparemment tégumentaires et qui peuvent être levées partiellement par l'oxygène, chez *Xanthium pensylvanicum* ([2]) ont été attribuées à l'imperméabilité partielle du

tégument à l'oxygène, à des inhibiteurs ou à l'insuffisance d'énergie disponible dans l'embryon pour permettre la saillie de la radicule ([3]).

Les expériences ici rapportées n'autorisent pas à choisir entre ces hypothèses, mais elles fournissent un matériel qui pourra être utile pour leur étude.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) P. ROLLIN, *Influence de la lumière et de la température sur la germination* (*Thèse*, Paris, 1963).

([2]) W. CROCKER, *Growth of plants*, Reinhold Publish. Corporation, New York, 1948, 459 pages.

([3]) H. IKUMA et K. V. THIMANN, *Plant and cell physiology*, 4, 1963, p. 169-185.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Développement et croissance des sporophytes du* Marsilea drummondii *A. Br.* (*Filicinées, Marsiléacées*) *prétraités par la kinétine.* Note (*) de Mme **Lucienne Sossountzov**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Sur les sporophytes prétraités par la kinétine, puis remis sur milieu témoin, les méristèmes caulinaires reprennent une activité morphogène normale, alors que les méristèmes foliaires, irréversiblement lésés, donnent naissance à des organes de structure aberrante, dont le développement est sans rapport avec les phénomènes propres à la normalité.

Dans une Note précédente [1], ont été décrites les anomalies morphologiques présentées par les sporophytes du *Marsilea drummondii* cultivés aseptiquement en présence de kinétine. Ce composé provoque la formation de feuilles anormales et celle d'un pseudo-cal apical dont les très nombreux bourgeonnements ne peuvent proliférer, bien que, comme le montre l'examen histologique, ils soient constitués de tissus méristématiques peu différenciés.

Il a paru intéressant, dans ces conditions, de suivre le comportement de ces méristèmes, lorsque les cultures qui les portent sont transférées sur un milieu normal, dépourvu de kinétine. Après un maintien de 45 jours sur des milieux contenant 0,01 et 1 mg/l de kinétine, les sporophytes ont donc été transportés, *entiers*, sur leur milieu habituel [2]. Pour chaque concentration, 24 pieds ont été observés 80 jours après le transfert.

Observations. — 1. Les cultures provenant du milieu à 0,01 mg/l de kinétine, chétives en présence de celle-ci, se développent intensément lorsqu'elles sont remises dans des conditions normales (*fig.* 1, 2 et 3). D'aspect très dense, elles sont constituées par une masse de tissus nécrosés formés avant la transplantation, qui porte les organes sains et turgescents qui se sont développés après celle-ci. Les bourgeons, principaux et latéraux, donnent naissance à de nombreuses feuilles chlorophylliennes, à pétiole plus ou moins allongé. Ces feuilles sont de divers types : les premières formées, peu nombreuses, sont aciculées ou spatulées; ensuite, se différencient des feuilles de plus en plus longuement pétiolées, bi- ou trifoliolées (ces dernières sont très atypiques chez le *Marsilea*) (*fig.* 2, 3 et 4), et des feuilles quadrifides palmées, de loin les plus nombreuses. Les ramifications les plus vigoureuses, placées généralement à la base ou dans la partie médiane des rhizomes initiaux et, dans de très rares cas, le bourgeon terminal forment des feuilles quadrifides épanouies (*fig.* 1). Le système radiculaire de ce « buisson » ne présente plus d'anomalies dans les parties néoformées. Au niveau de chaque nouveau nœud, le bourgeon latéral demeure latent. Le retour à une morphologie normale, traduite par la formation de feuilles quadrifides épanouies, est le fait d'organes

qui ont été initiés par les apex caulinaires et qui se sont développés après la transplantation en milieu normal.

Tout autre est le comportement des feuilles et des racines formées par le bourgeon terminal, lors du prétraitement. Les racines se développent, puis se nécrosent rapidement et meurent. Quant aux feuilles qui, sous l'action de la kinétine, restent à l'état d'ébauches ou affectent la forme d'un rachis plus ou moins allongé, terminé par un, deux, trois ou quatre pointements méristématiques (à la place des 4 folioles habituelles), elles se différencient en organes totalement aberrants (*fig.* 5 à 9). Leurs méristèmes donnent une, deux, trois ou quatre pièces à l'apparence de « pétioles », terminées soit par de très petites lames foliacées aux formes insolites (*fig.* 5, 6 et 7), soit par deux folioles très développées (*fig.* 6), ou par quatre folioles, petites mais normales (*fig.* 7 et 8). On observe parfois la présence de courtes racines au point de jonction des « feuilles » néoformées et du pétiole initial (*fig.* 9).

2. A la plus forte concentration (1 mg/l), la kinétine provoque un bourgeonnement anarchique aboutissant à la formation d'un pseudo-cal de quelques millimètres, constitué par des organes incapables de se différencier. Remis sur milieu témoin, 4 cals sur 24 montrent une reprise d'activité. Il faut ajouter soit de l'acide indol-β-acétique [3], soit de l'indolacétonitrile [4] pour obtenir le développement des 20 autres cultures.

Traités ou non par ces auxines, les bourgeons, principal ou latéraux (il est impossible de distinguer le premier des derniers), donnent naissance à des feuilles et à des racines (*fig.* 10 et 11). Les premières feuilles formées sont anormales. Ensuite, les feuilles sont aciculées, spatulées, bifides ou trifoliolées. Les plus normales, les dernières formées et les moins nombreuses, sont quadrifides palmées. Les feuilles quadrifides épanouies apparaissent plus tardivement que dans le cas précédent : quatre mois environ après la transplantation.

Conclusions. — 1° La kinétine, même à forte dose, n'a pas d'action léthale sur le sporophyte du *Marsilea drummondii.* En sa présence, la morphogenèse de la plante est déviée de son cours habituel, mais les

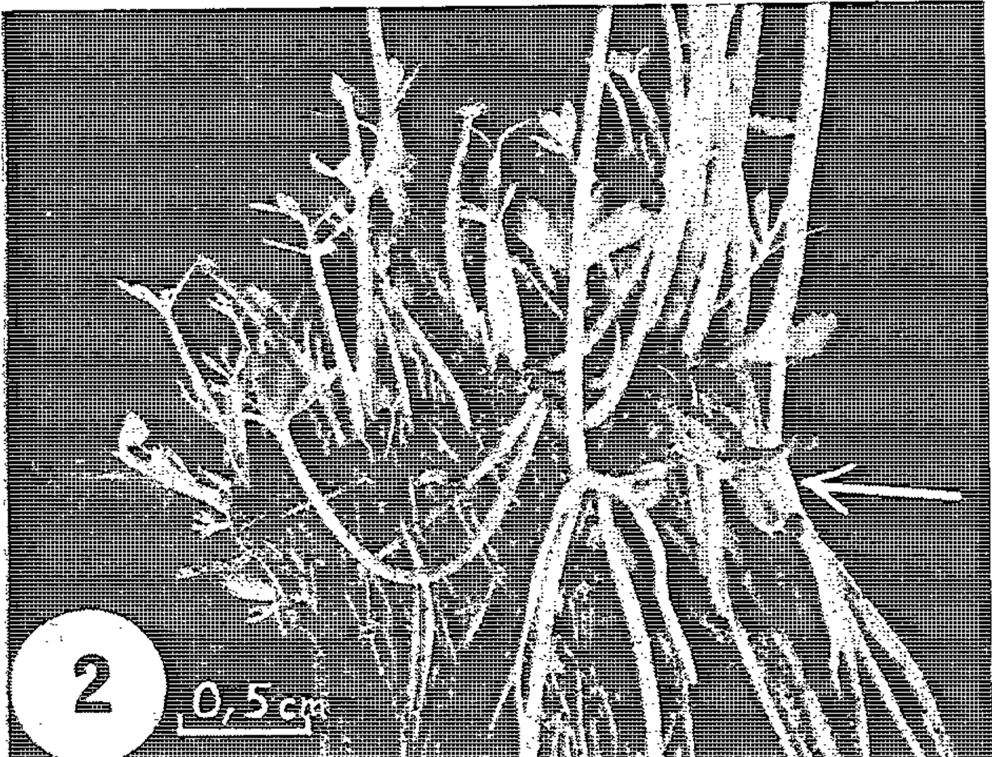
EXPLICATION DES FIGURES.

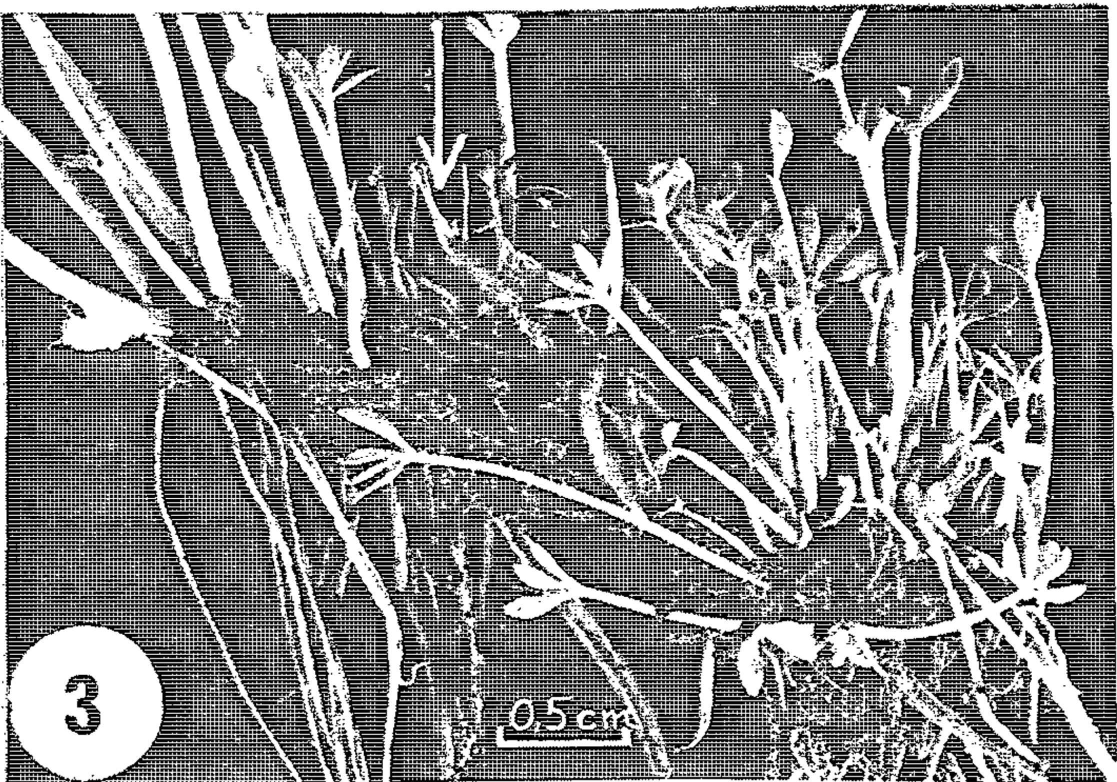
Fig. 1. — Aspect morphologique d'un sporophyte du *Marsilea drummondii* prétraité par 0,01 mg/l de kinétine, 80 jours après son transfert sur milieu témoin.

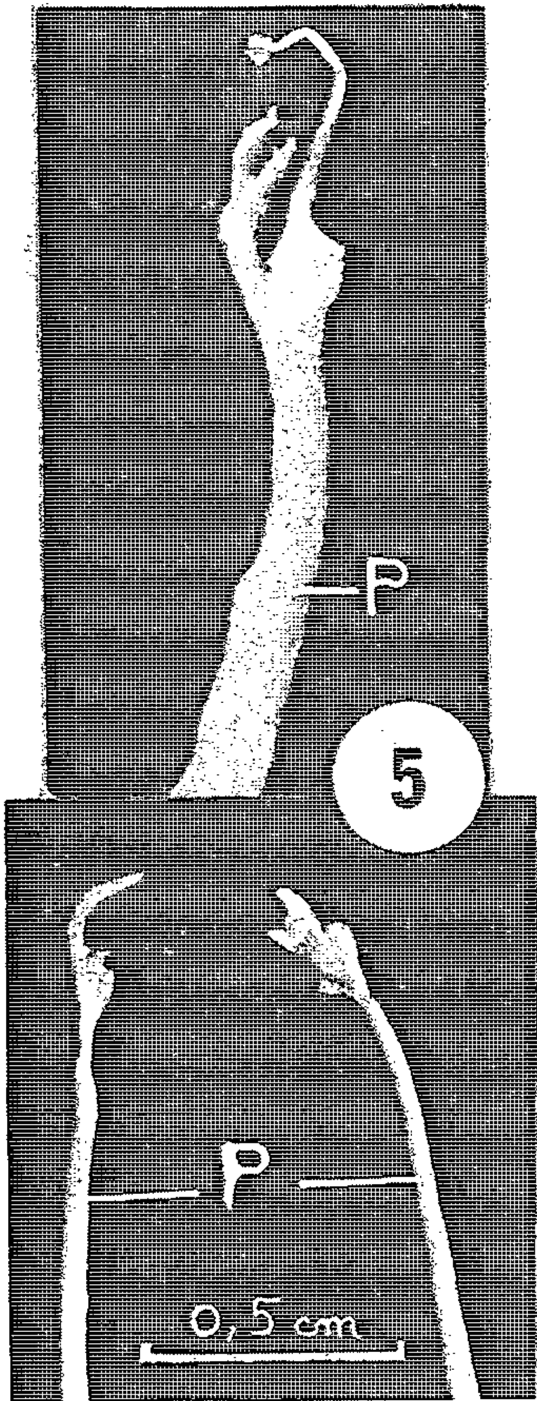
Fig. 2 et 3. — Détails relatifs à la même culture; figure 2 : dans la même position que la figure 1. Les flèches indiquent les feuilles principales anormales, formées lors du prétraitement et qui se sont développées après la transplantation.

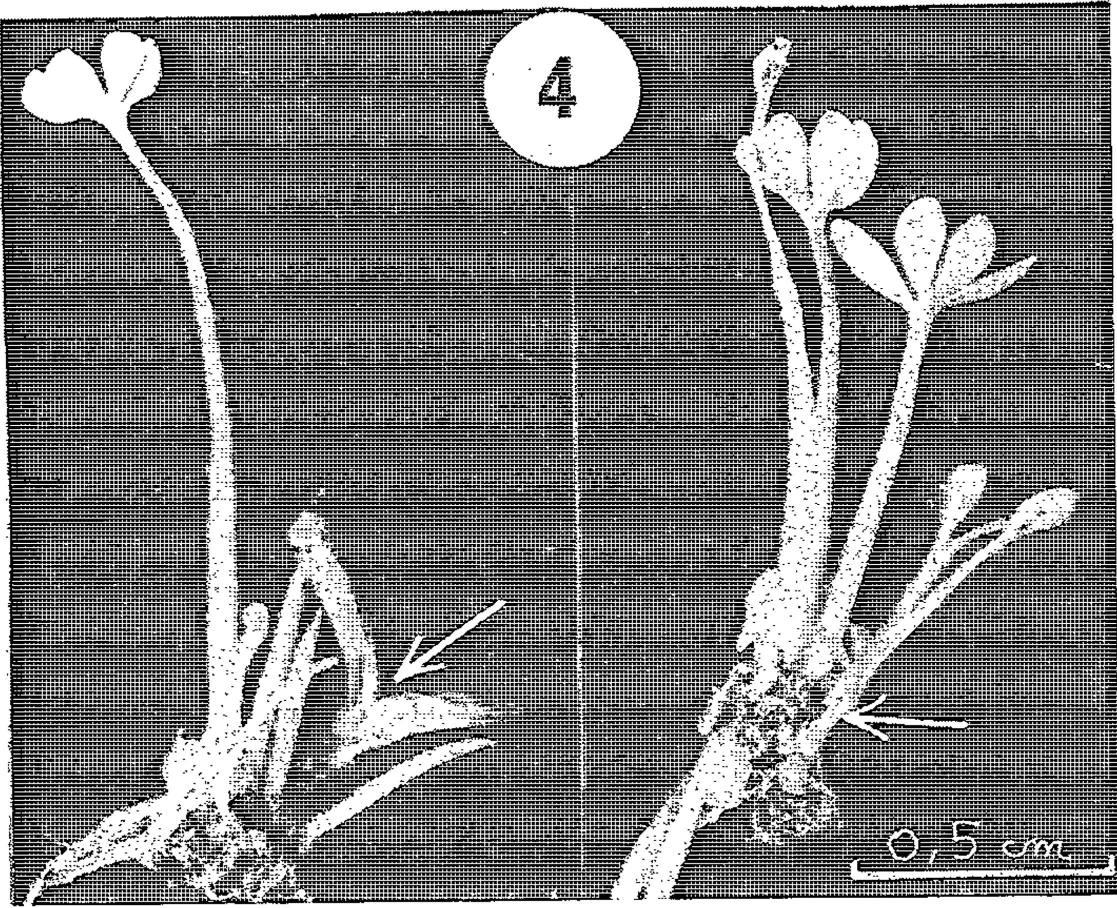
Fig. 4. — Deux exemples de ramifications nées du fonctionnement d'un bourgeon latéral présent sur la culture initiale à la base d'une feuille principale bifide (indiquée par la flèche). Les premières feuilles formées sont aciculées ou bifides. Ensuite, se développent des feuilles quadrifides palmées.

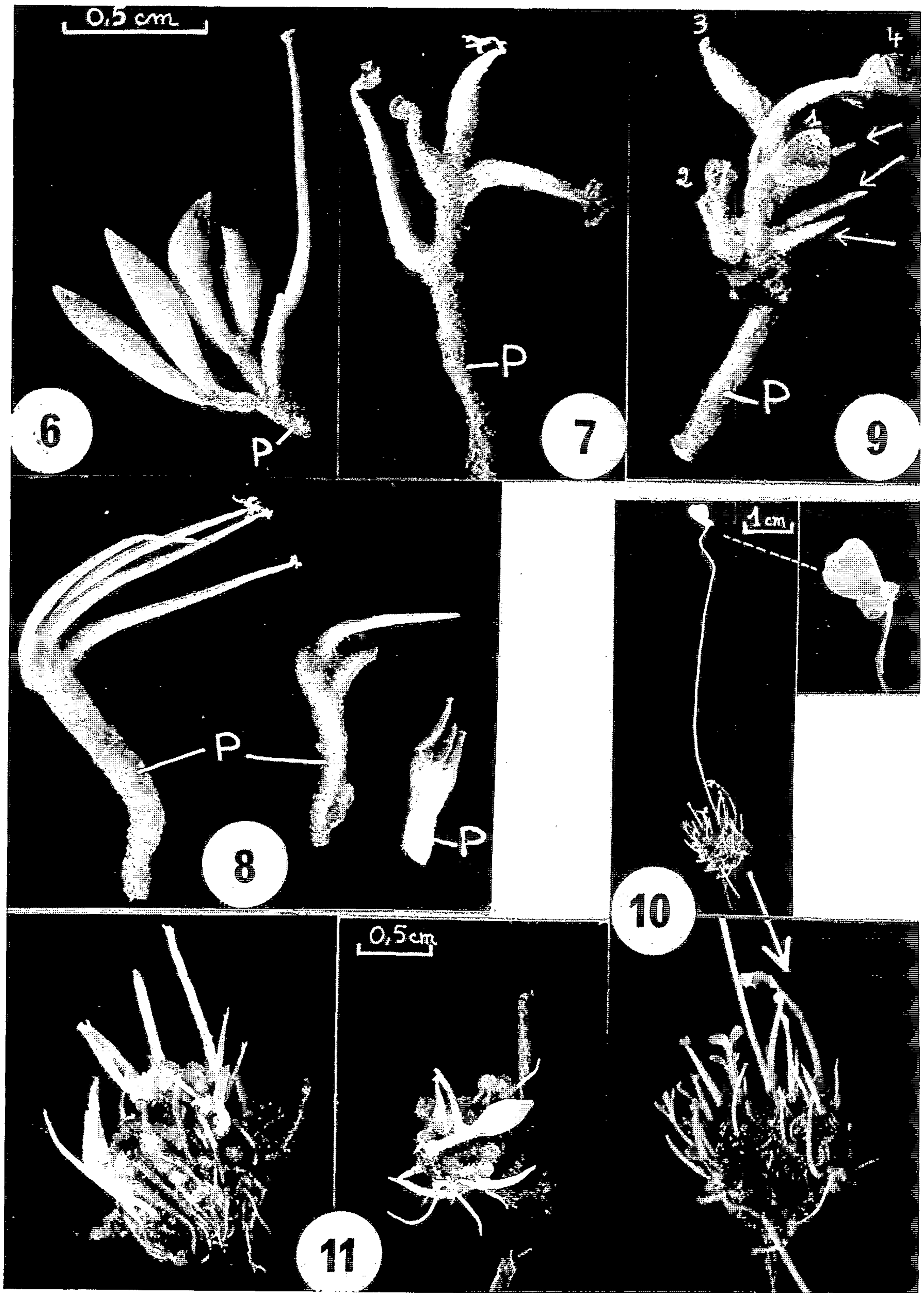

1
1cm


2
0,5 cm

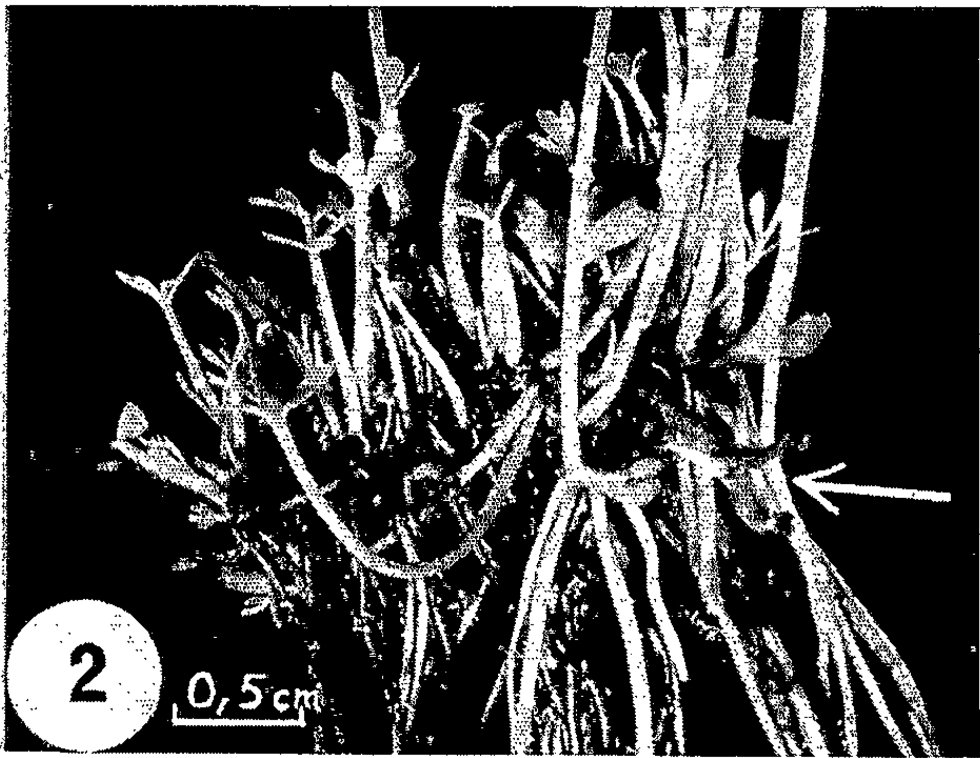

3
0,5 cm


P
5
P
0,5 cm

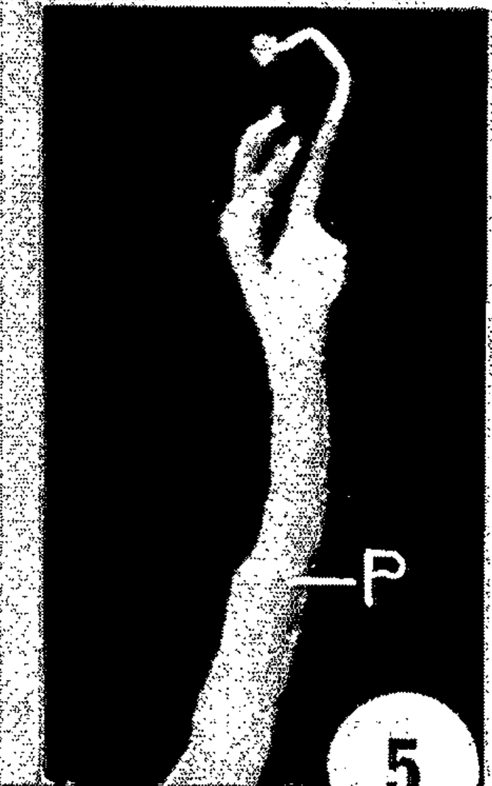

4
0,5 cm

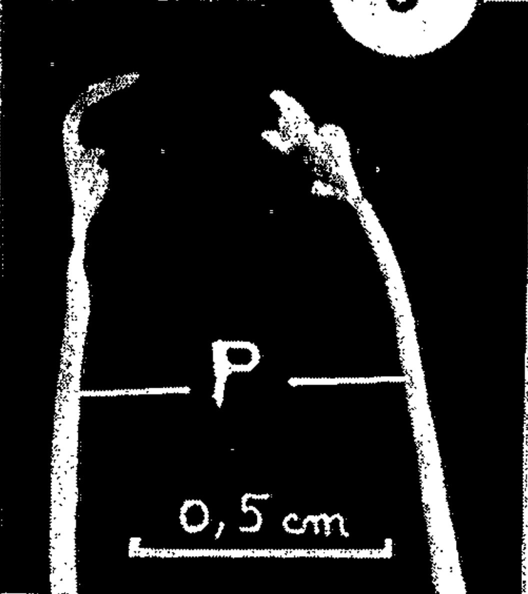

0,5 cm
P
6
P
7
3
4
1
2
P
9
P
P
P
8
1 cm
10
0,5cm
11

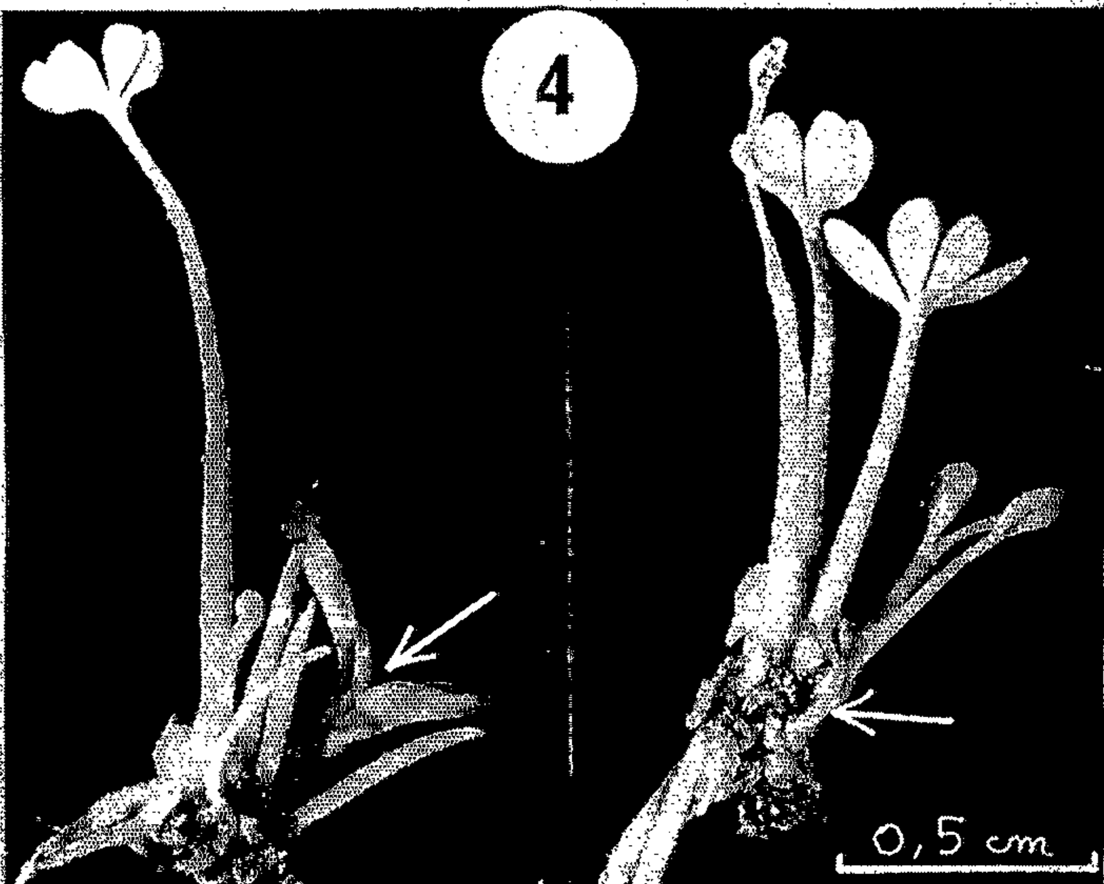

1
1cm

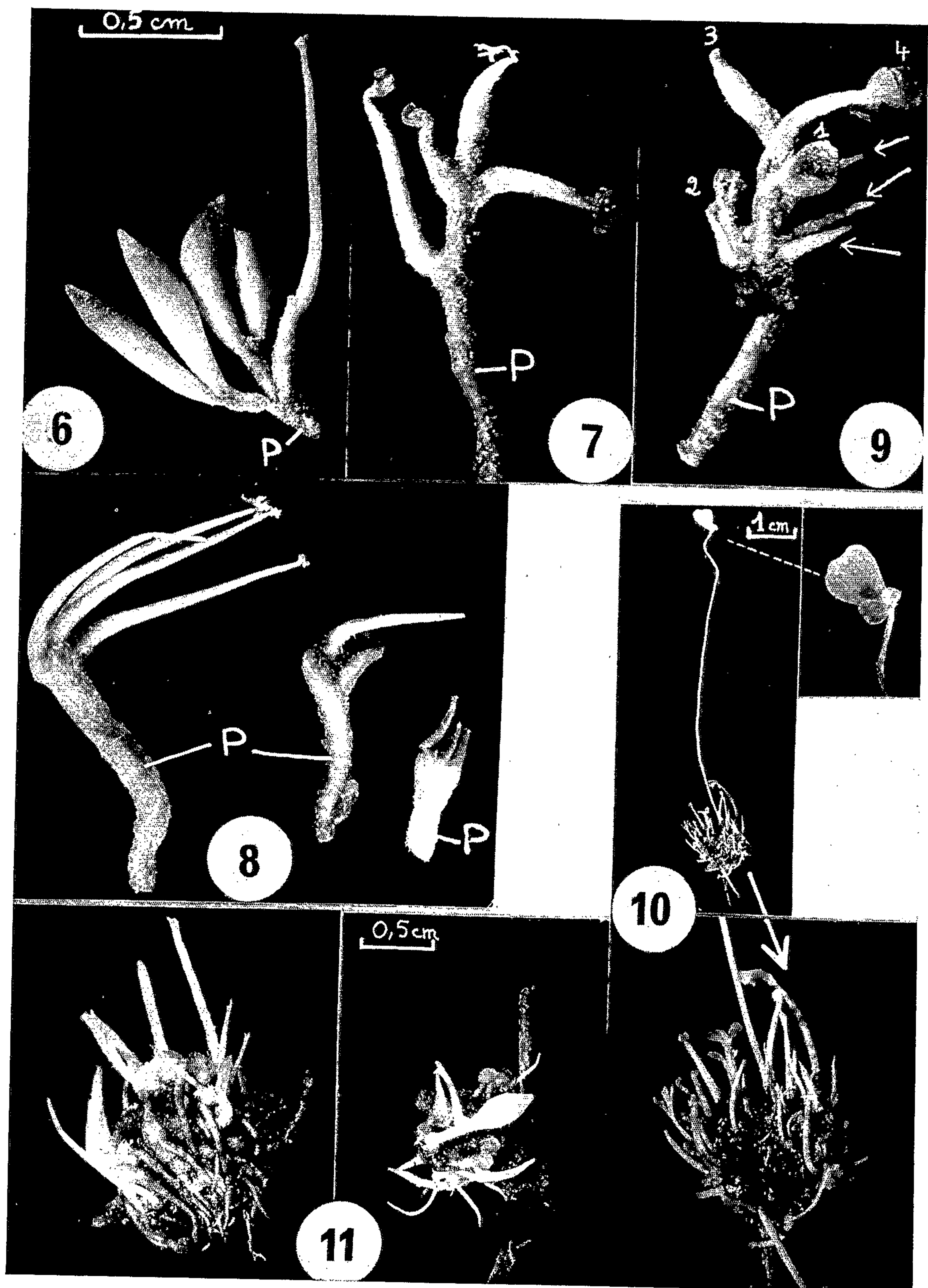

2
0,5 cm


3
0,5cm


P
5


P
0,5 cm


4
0,5 cm


0,5 cm
6
P
7
P
3
4
1
2
P
9
P
P
8
P
1 cm
10
0,5 cm
11

de 10, 50 et 100. L'antagonisme considéré pourrait être ainsi de type compétitif; il faut cependant formuler certaines réserves car, malgré la répétition du phénomène, quelques exceptions sont aussi à considérer.

La figure 1 fait en outre ressortir quelques particularités de cette levée d'inhibition. En effet, en présence d'une dose donnée d'auxine, la croissance pondérale de *N. galligena* est une fonction linéaire de la concentration en acide malique. Cette courbe présente le plus souvent des paliers pour certaines concentrations d'acide malique.

Tableau I.

A.I.A. (M/l)	acide malique (M/l)										
	0	$0,75.10^{-4}$	$1,5.10^{-4}$	3.10^{-4}	$7,5.10^{-4}$	$1,5.10^{-3}$	3.10^{-3}	$3,75.10^{-3}$	6.10^{-3}	$7,5.10^{-3}$	$1,5.10^{-2}$
0	17	17,1	17	16,9	17,2	17	17,1	17,2	17	17,5	17,8
$0,3.10^{-4}$	9,6			9,6 (10)		13,2 (50)			16		
$0,6.10^{-4}$	6,8			6,8		12,5	11,5 (50)		16,5 (100)		
$0,75.10^{-4}$	6,7	6,8 (1)			10,3 (10)			12,9 (50)		16 (100)	
$1,5.10^{-4}$	6		6,2 (1)	6,4		13 (10)	13		14,9	14,1 (50)	17,1 (100)
3.10^{-4}	5			5,5 (1)		9	10,9 (10)		14		13,7 (50)

2° L'arsénite de sodium exerce une action inhibitrice sur la croissance de *N. galligena* (*fig.* 2). Alors qu'elle atteint 17 mg dans les séries témoins, elle est de 12,4 mg dans celles recevant 3.10^{-4} M/l d'arsénite. Si l'on

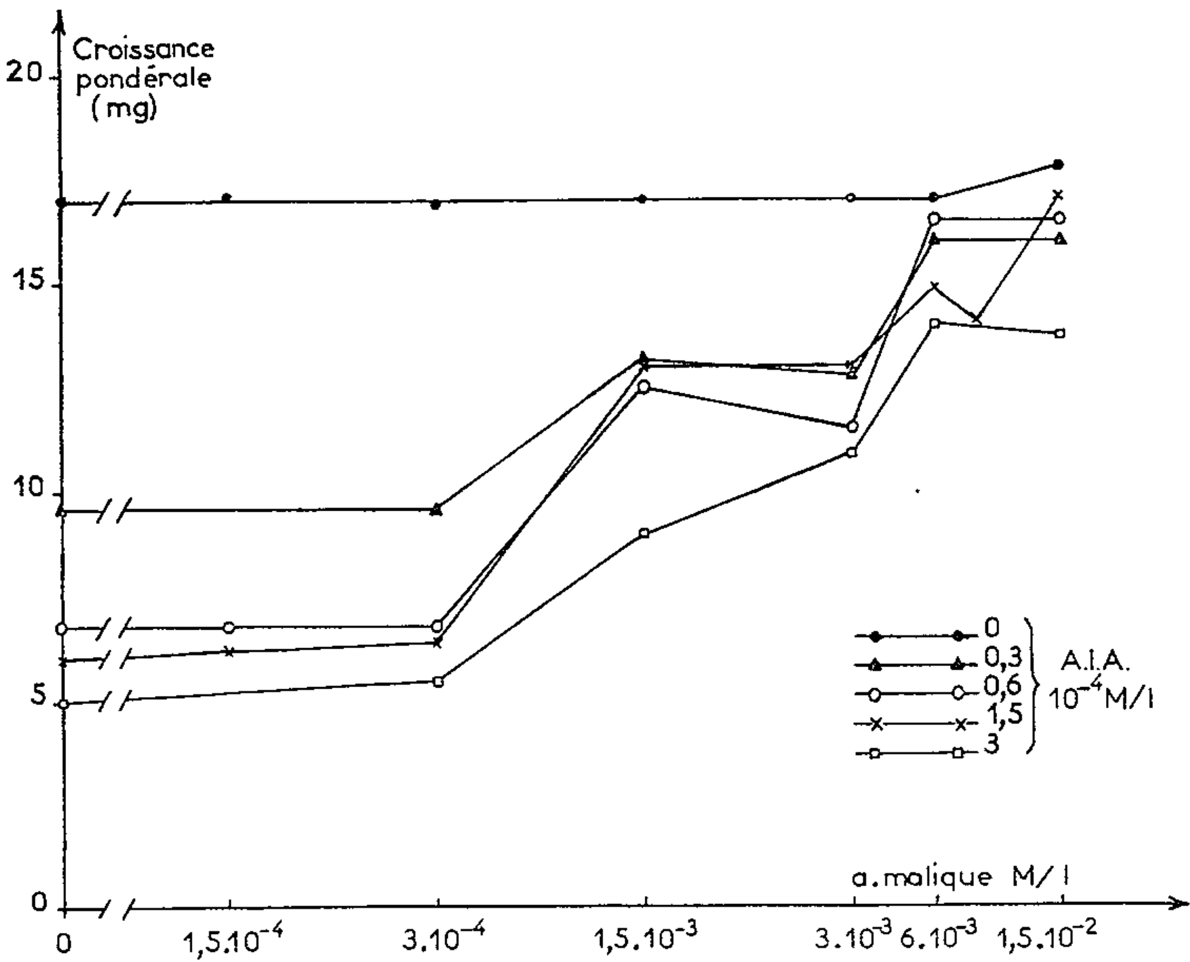


Fig. 1. — Croissance pondérale, au bout de 15 jours, de *N. galligena* cultivé en milieu de base contenant des doses croissantes d'acide malique en présence ou non d'A. I. A.

fournit en même temps que l'arsénite, soit 3.10^{-3} M/l d'acide malique, soit 0,1 mg/l de biotine, le poids des cultures retrouve des valeurs au moins égales à celle des témoins. La biotine se trouve même alors accélératrice de la croissance du test. Il faut remarquer aussi, qu'une dose donnée d'acide malique ou une autre de biotine lèvent de la même manière l'inhibition de croissance provoquée par 1.10^{-5} à 3.10^{-4} d'arsénite. L'acide malique ou la biotine antagonisent donc chacun entièrement et *sans compétition*, l'inhibition de croissance due à l'arsénite, tout au moins, aux doses utilisées.

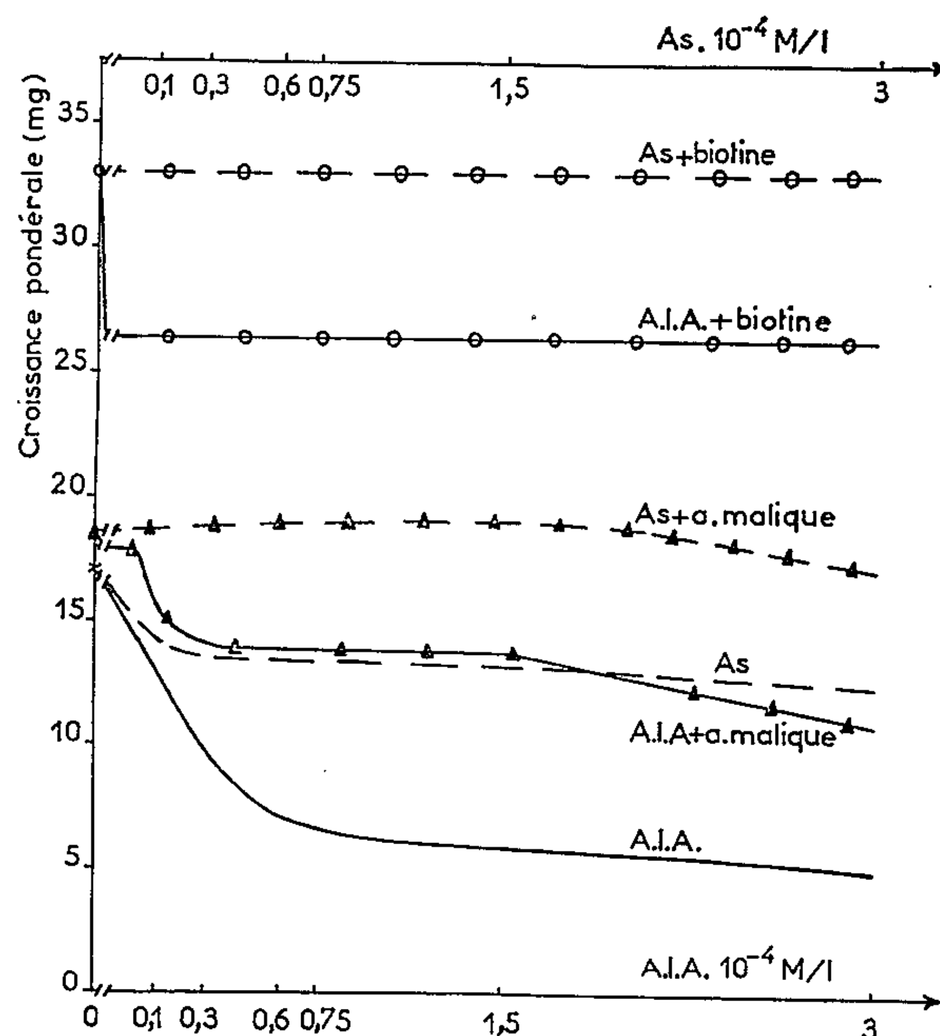


Fig. 2. — Croissance pondérale, au bout de 15 jours, de *N. galligena* cultivé en milieu de base contenant soit l'A. I. A., soit l'arsénite de Na (As) en présence ou non d'acide malique (3.10^{-3} M/l) ou de biotine (0,1 mg/l).

Si l'on compare maintenant le mode d'action des deux inhibiteurs, il faut souligner d'une part, qu'à concentrations égales avec l'arsénite, l'A. I. A. provoque toujours une inhibition beaucoup plus importante, supérieure d'environ 35 % de la croissance du témoin. D'autre part, la biotine joue avec chacun des deux inhibiteurs un rôle comparable en rétablissant complètement et sans compétition une croissance normale de l'organisme. Enfin et surtout, l'antagonisme A. I. A.-acides organiques, de type compétitif, est différent de l'antagonisme arsénite-acides organiques, de type non compétitif (*fig.* 2).

De cet ensemble de résultats, il ressort que :

1° Il existe chez *N. galligena* une relation directe entre le besoin en acides organiques et la quantité d'A. I. A. exogène déterminant une inhibition de croissance. Cette relation revêt le type d'antagonisme de type compétitif. Les expériences en cours montrent que plusieurs acides orga-

niques du cycle de Krebs ou situés juste avant leur entrée dans ce cycle, sont aussi capables de présenter une telle relation.

2° Un composé comme l'arsénite de sodium, reconnu pour bloquer, parmi d'autres, l'oxydation du pyruvate, stoppe partiellement ici le développement de *N. galligena*. Cependant, il faut noter que si l'effet inhibiteur de l'arsénite est inférieur à celui de l'A. I. A., il est cependant levé par les mêmes corps, soit acide malique et biotine; mais les types d'antagonisme établis se révèlent différents dans l'un et l'autre cas. On peut penser que l'A. I. A. bloquerait d'une façon autre que celle de l'arsénite, une ou des chaînes qui servent à la croissance mais où seraient engagés, dans tous les cas, acides organiques et biotine. Or, il est connu que la biotine joue un rôle dans la carboxylation de l'acide pyruvique [(4), (5), (6)] et dans les processus de décarboxylation des acides β-cétoniques (7). Enfin, chez *N. galligena*, elle stimulerait la respiration (8). Tenant compte de ces considérations et des faits communiqués ici, il était alors souhaitable de connaître par quel moyen les acides organiques neutralisaient l'action des fortes doses d'A. I. A. exogène chez *N. galligena*. Les travaux en cours me donneront l'occasion de donner prochainement de nouvelles précisions sur ce point.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) S. JEREBZOFF-QUINTIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 727.
(2) *Ibid.*, 248, 1959, p. 1389.
(3) Résultats non publiés.
(4) H. C. LICHSTEIN, *Vitamins and Hormons*, 9, 1951, p. 27.
(5) T. TERROINE, *Vitamins and Hormons*, 18, 1960, p. 1.
(6) M. F. UTTER et D. B. KEECH, *Feder. Proc.*, 19, 1960, p. 36.
(7) S. J. WAKIL et M. WAITTE, *Bioch. Bioph. Res. Comm.*, 9, 1962, p. 18.
(8) J. BERDUCOU, *Comptes rendus*, 255, 1963, p. 2164.

(*Travail du Laboratoire de Phytohormones, Centre de Physiologie végétale, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE. — *Incorporation de l'acide palmitique* ^{3}H *dans les sphingomyélines de la muqueuse intestinale de Rat, au cours de l'absorption* (1). Note (*) de Mmes **Geneviève Di Costanzo** et **Jacqueline Clément**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Deux heures après ingestion d'acide palmitique ^{3}H chez le Rat, ce sont les sphingomyélines qui, parmi les constituants lipidiques de la muqueuse intestinale, présentent l'activité spécifique la plus élevée, l'activité se trouvant répartie à la fois sur la sphingosine et la partie acides gras. Après administration d'acides stéarique et oléique marqués, ces phospholipides ne sont pas radioactifs.

Dans une étude antérieure (2) sur la composition en acides gras des phospholipides de la muqueuse intestinale de Rat, nous avions remarqué que les sphingomyélines, qui contiennent chez l'animal à jeun, environ 20 % en moles d'acide palmitique, en renferment 80 % 2 h après ingestion d'un régime à 10 % de saindoux (pour-cent en moles d'acide palmitique dans le saindoux utilisé : 27). Nous avons voulu voir s'il s'agissait bien d'une incorporation préférentielle de l'acide en C_{16} dans les sphingomyélines au cours de l'absorption en comparant les activités spécifiques (AS) de ces phospholipides après ingestion d'acide palmitique, stéarique ou oléique marqués dans des conditions expérimentales aussi semblables que possible.

Comme on sait par ailleurs, à la suite d'un certain nombre de travaux [(3), (4), (5)] que la sphingosine admet comme précurseur l'acide palmitique, nous avons mesuré aussi l'activité de la partie aminoalcool des sphingomyélines.

Notre étude a été faite sur des lots de 20 rats Wistar adultes qui reçoivent chacun, après 24 h de jeûne, 4 g de régime synthétique comportant 40 mg d'acides palmitique ou stéarique ou oléique tritiés en 9-10 (AS résultante : 90 000 d/mg/m), les deux premiers sont incorporés dans 360 mg d'huile d'olive, le dernier dans 360 mg d'un mélange huile de tournesol 1/3 et graisse de mouton 2/3 afin que le degré de désaturation global des graisses du régime soit voisin dans les trois cas. On sacrifie les animaux 2 h après le repas, on prélève les 2/3 antérieurs de l'intestin grêle, on les rince avec 30 ml de NaCl 9 °/₀₀ et l'on recueille la muqueuse par grattage. On extrait les lipides à froid par du méthylal-méthanol, et l'on sépare les différents constituants en utilisant des techniques combinées de séparations chromatographiques sur colonne d'acide silicique et sur couches minces, l'une d'elles ayant été spécialement mise au point (2) pour séparer les divers phospholipides et en particulier les sphingomyélines.

On s'assure de l'identité des sphingomyélines isolées par l'absence de liaisons-esters, de glycérol et de sucre, par la constatation d'un rapport N/P voisin de 2; la choline est caractérisée par le réactif de Draggendorf; après hydrolyse acide, on sépare la fraction acides gras et

la sphingosine. Celle-ci est déterminée par la méthode spectrophotométrique de Lauter-Trams (6) par comparaison avec un échantillon de sphingosine pure servant de référence. On mesure la radioactivité des deux fractions à l'aide du scintillateur Tracerlab LSC 10 A.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

AS *des sphingomyélines de la muqueuse intestinale* (*sphingosine et acides gras*) *après ingestion d'acides* C_{16}, C_{18} : o *et* C_{18} : 1 *tritiés.*

	Acides gras ³H ingérés.					
	C_{16}.		C_{18} : o		C_{18} : 1.	
Temps après ingestion...	2 h.	2 h.	2 h.	4 h.	2 h.	4 h.
AS sphingosine............	1 380	1 037	60	24	28	12
AS acides gras.............	4 940	3 600	115	400	14	30

Les résultats sont absolument démonstratifs : 2 h après ingestion d'acide palmitique marqué, l'AS de la sphingosine et celle des acides gras sont très élevées par rapport à celles obtenues après administration des acides C_{18} : o et C_{18} : 1.

Pour nous assurer qu'il ne s'agissait pas, dans le cas des acides stéarique et oléique d'une incorporation retardée, nous avons effectué de nouvelles mesures 4 h après ingestion sans obtenir d'ailleurs d'activités notables dans ces phospholipides. La faible AS trouvée dans ce cas est peut-être due, soit à une légère impureté en palmitique des deux acides étudiés, soit à leur passage métabolique à l'acide en C_{16}. Les acides stéarique et oléique ont été cependant bien absorbés, car après 2 h d'administration nous trouvons que les acides gras de certaines fractions lipidiques sont très marqués, 6 à 30 fois plus que ceux des sphingomyélines.

Dans le cas de l'acide palmitique, par contre, ce sont parmi tous les autres lipides, les sphingomyélines qui ont l'AS la plus élevée. Nous concluons donc que l'acide palmitique est l'acide engagé préférentiellement dans les sphingomyélines de la muqueuse intestinale au cours de l'absorption. La signification de ce fait reste à dégager.

Comme la sphingosine présente par ailleurs une activité appréciable (1/3 de celle des acides gras des sphingomyélines) après ingestion d'acide palmitique marqué, nos expériences *in vivo* confirment dans le cas de la muqueuse intestinale ce qui avait été démontré *in vitro* pour le cerveau, le foie et la rate, à savoir que l'acide palmitique est un précurseur de la sphingosine [(4), (5)].

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) Travail exécuté au Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences, Dijon.

(2) G. Di Costanzo et J. Clément, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 137.
(3) I. Zabin et J. F. Mead, *J. Biol. Chem.*, 205, 1953, p. 271.
(4) I. Zabin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5834.
(5) R. O. Brady et G. J. Koval, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1072.
(6) C. J. Lauter et E. G. Trams, *J. Lipid Research*, 3, 1962, p. 136.

PHYSIOLOGIE. — *Le développement de l'apprentissage du labyrinthe élevé chez le jeune Rat.* Note (*) de M. **Mladen Blozovski** et Mme **Denise Blozovski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'apprentissage du labyrinthe élevé par un jeune Rat, du 8e au 30e jour, passe par trois stades : *a.* stade végétatif caractérisé par un comportement d'exploration faible et rapidement fatigable; *b.* stade d'exploration intense, sans inhibition et avec une brève mémorisation; *c.* stade d'apprentissage rapide caractérisé par une mémoire durable et par l'apparition de phénomènes émotionnels. Ces stades sont très parallèles aux processus de développement histochimiques du système nerveux central.

A la naissance le raton est sourd, aveugle, poïkilotherme et ne se déplace qu'en rampant. Son activité bioélectrique corticale est presque inexistante; la différenciation cellulaire du cortex commence à peine; cette dernière semaine est l'étape de la réduction rapide de la densité cellulaire. Vers le 8e jour, le raton se dresse sur ses pattes et se déplace avant même que ses yeux ne soient ouverts. L'électrocorticogramme (ECoG) devient continu, mais son amplitude ne représente qu'un dixième de celle de l'adulte. Pendant la seconde semaine le nombre des axones augmente considérablement. A partir du 16e jour la thermorégulation se stabilise et l'ECoG prend l'aspect adulte. Les ramifications dendritiques sont en plein développement entre le 18e et le 24e jour. Cette période critique de développement intense nous a paru particulièrement intéressante pour l'étude du phénomène d'apprentissage.

Caldwell et Werboff (1962) (1) ont montré que le conditionnement simple du raton, par des stimulus vibrotactiles (SC) liés aux chocs électriques de la patte avant (SA), est possible dès la naissance.

Méthode. — 68 ratons noirs (*Rattus norvegicus*) sont placés individuellement sur un labyrinthe élevé en matière plastique transparente (hauteur : 70 cm; largeur de la piste : 6 cm; hauteur du bord de protection : 5 cm). Aucune restriction n'est pratiquée dans le régime alimentaire. Dans la pièce d'expérimentation (T = 23-25°C), les ratons vivent avec leurs mères dans des cages individuelles. Le matin le rat est placé au point de départ o (*voir* schéma, *fig.* 1); il dispose de 10 mn au maximum pour parcourir le labyrinthe et descendre éventuellement dans une cage vide placée à l'autre bout du labyrinthe. Une seconde séance suit immédiatement la première. Deux expériences identiques se déroulent le lendemain. Les ratons d'une même portée (5-8) sont utilisés pour l'expérience correspondant à un âge donné. Les moyennes des résultats sont présentées dans les figures 1 et 2.

Résultats. — Le premier stade (du 8e au 17e jour) se caractérise par une exploration de plus en plus intense au fur et à mesure que l'animal devient plus âgé. Les très jeunes animaux s'arrêtent d'explorer très rapidement.

Dès le début de la seconde et de la quatrième séance, l'animal reste au point de départ pratiquement sans bouger et déjà légèrement refroidi. Au cours de cette période précoce les animaux n'atteignent pas la seconde moitié du labyrinthe. Mais, fait à souligner, l'exploration est plus intense pendant la troisième exposition que pendant la première, et cela ne semble pas être dû au fait que les animaux ont un jour de plus.

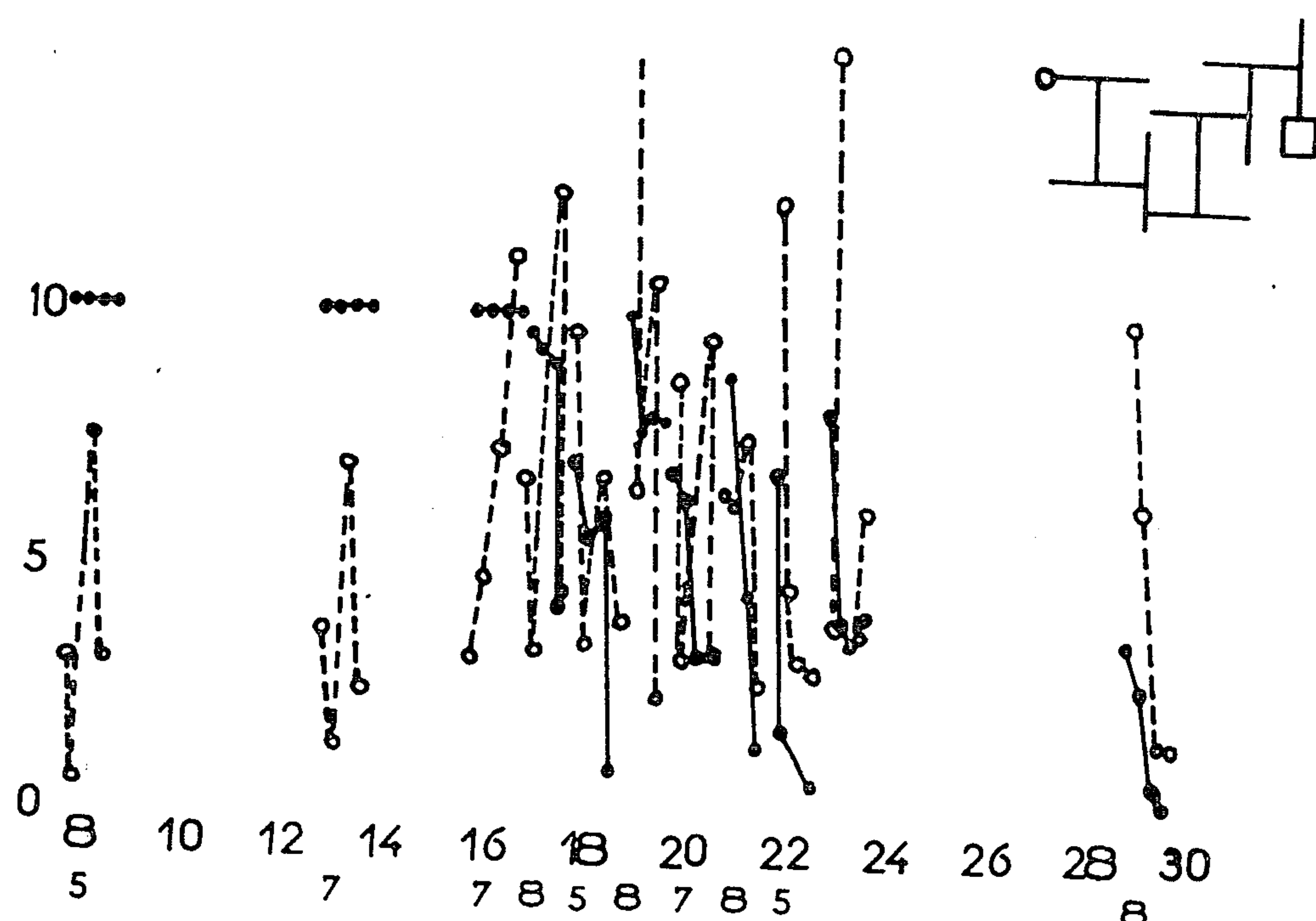


Fig. 1. — Temps de parcours et nombre d'erreurs.
En abscisse : *en haut*, les jours après la naissance; *en bas*, le nombre d'animaux.
En ordonnée : les moyennes arithmétiques :
des minutes pour le temps de parcours (trait plein);
du nombre des erreurs (trait discontinu).
Les quatre points par jour correspondent aux quatre séances successives.
En haut à droite : schéma du labyrinthe. Pour la troisième et la quatrième séance, les différences des moyennes des temps de parcours du 8e au 20e jour sont significatives ($p < 0{,}0027$) par rapport aux résultats du 29e jour.

A 13 jours les yeux commencent à s'ouvrir (ils le sont complètement vers le 15e jour). Les animaux se dressent sur leurs pattes arrière en appuyant les pattes avant sur le bord. Dès cet âge ils donnent l'impression d'avoir peur de s'engager dans les longs couloirs. Aux 16e et 17e jours l'exploration est intense et durable. La plupart des animaux s'engage dans la seconde moitié du labyrinthe, au moins dans les dernières séances. Les réactions émotives (défécation pendant le trajet) sont nettes à partir du 16e jour; mais il n'y a pas de corrélation entre la quantité éjectée et l'intensité de l'exploration.

Du 8e au 21e jour se développe une seconde période. Certains animaux grimpent sur le bord du labyrinthe, veulent franchir cette barrière, perdent l'équilibre et tombent. Bien que les ratons fassent de nets progrès pendant la seconde séance, le lendemain ils semblent avoir en partie oublié ce qu'ils ont appris et doivent le réapprendre au cours de la troisième séance. Mais le bilan final de la quatrième séance montre que l'apprentissage a bien eu lieu.

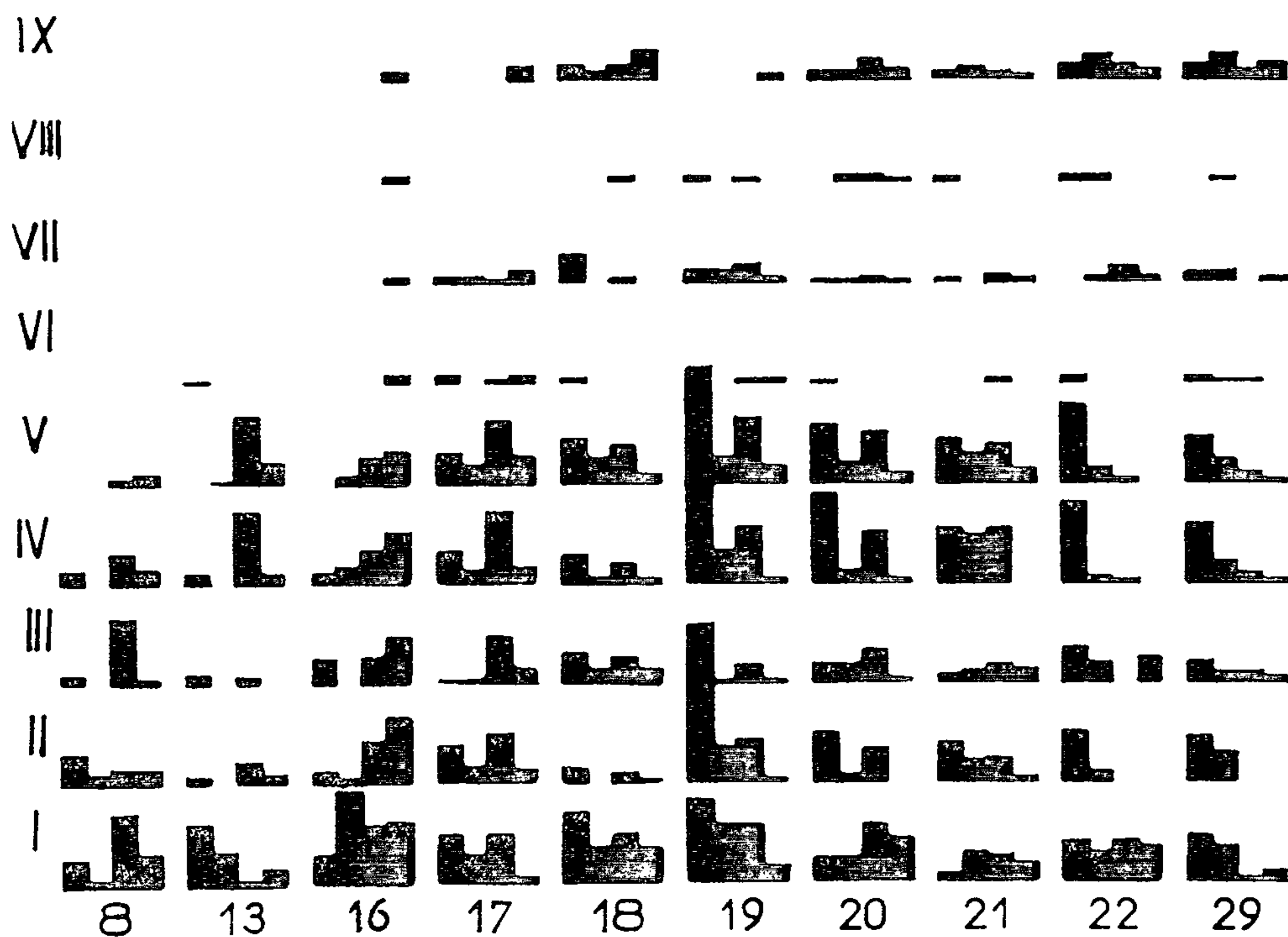


Fig. 2. — Les erreurs disposées dans le temps et l'espace.
En abscisse : les jours après la naissance, avec en subdivision les quatre séances.
En ordonnée : les neuf erreurs possibles.
Commencement du trajet en bas et fin du trajet en haut.
Valeurs exprimées en moyennes arithmétiques.

Dès le 22e jour les animaux entrent dans une troisième phase où l'apprentissage se montre stable, avec une diminution constante du nombre des erreurs au cours des quatre séances. Ils sont très habiles et maintiennent un très bon équilibre lorsqu'ils grimpent.

Au 29e jour les phénomènes émotionnels apparaissent chez les animaux : ils sursautent au moindre bruit sec et veulent s'échapper lorsque l'expérimentateur s'approche pour les prendre. Cette troisième phase est la période de la mémorisation stable.

Au cours de ce travail avec les jeunes ratons, nous n'avons pas trouvé de signe d'inhibition nette et de longue durée telle qu'on la rencontre souvent chez les rats adultes.

En comparant le développement de l'apprentissage du jeune animal avec les effets pharmacodynamiques des substances psychotropes telles que la morphine et le LSD sur l'animal adulte, on est frappé par la ressemblance des stades par lesquels passe l'animal. Sous l'action de ces drogues, l'animal régresse temporairement jusqu'aux stades les plus primitifs de son évolution.

La comparaison de nos résultats avec l'analyse histologique du système nerveux central en développement montre qu'il existe une nette corrélation.

(*) Séance du 3 février 1964.
(1) D. F. Caldwell et J. Werboff, *Science*, 136, 1962, p. 1118-1119.

(Laboratoire de Psychophysiologie,
Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Succinodeshydrogénases ovariennes de* Glossiphonia complanata (*L.*) (*Hirudinée Rhynchobdelle*), *en rapport avec la phase d'accroissement des œufs*. Note (*) de Mme **Denise Damas**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'auteur met en évidence la présence de mitochondries et de succinodéshydrogénases liées à la synthèse des éléments énergétiques servant à la nutrition des œufs futurs, dans le rachis anhyste de l'ovaire.

Pendant la phase d'accroissement des œufs, précédant la vitellogenèse, chacun des deux ovaires de cette sangsue d'eau douce contient un long cordon germinatif (cd.) replié plusieurs fois sur lui-même (*fig.* 1).

Il présente alors une masse granuleuse centrale anhyste ou rachis (rach.) autour de laquelle sont groupées les ovogonies (ovog.) très nombreuses. Les ovocytes en croissance (ovcy.), en nombre limité, sont toujours situés à la périphérie du cordon, près d'être libérés dans la cavité ovarienne.

Au cours de son évolution, le cordon germinatif passe par plusieurs étapes. A un très jeune stade, le jeune cordon (cd. j.) (*fig.* 1, 2 et 3) présente un aspect syncytial de cellules femelles indifférenciées; un peu plus tard les cellules germinales émigrent au pourtour du cordon, alors que s'ébauche au centre la plage anhyste encore floue du futur rachis. A un stade ultérieur, pendant la phase de croissance des œufs, le rachis du cordon (cd. ag.) (*fig.* 1), parvenu au maximum de son extension, émet des digitations centrifuges (dig. rach.) et subit en même temps un durcissement de sa surface; la pellicule ainsi formée le sépare nettement des cellules germinales. Enfin les œufs sont libérés dans la cavité ovarienne pour effectuer leur vitellogenèse; corrélativement, les digitations rachidiennes s'estompent et le cordon s'efface par une dégénérescence rapide et complète.

Le développement progressif de cet axe pendant la croissance des œufs, lui confère un rôle certainement lié à l'évolution des cellules femelles.

Les seules indications histologiques relatives à cette structure sont celles fournies par Brumpt [1]. Il suggère, sans pouvoir le prouver, que les ovocytes en accroissement doivent puiser dans le rachis les substances nécessaires à leur évolution.

La matière rachidienne d'un très jeune ovaire est vide de toute enclave; elle contient quelques mitochondries et corps golgiens entraînés lors des divisions dans le protoplasme résiduel qui la compose.

Au stade d'accroissement des ovocytes, de nombreuses enclaves apparaissent : glycogène, lipides; des constituants morphologiques cytoplasmiques y foisonnent : RNA, mitochondries, corps de Golgi.

Le plus curieux est certainement, à ce stade, le résultat obtenu par la méthode de Gomori au tellurite (*fig.* 1). Les succinodéshydrogénases, visualisées par le dépôt noir de tellurium, sont plus ou moins inexistantes

dans un jeune cordon (cd. j.), la réaction est très intense au contraire dans un cordon à rachis bien développé (cd. ag.). La région médullaire apparaît alors en noir franc, de même que les ovocytes en croissance et certaines

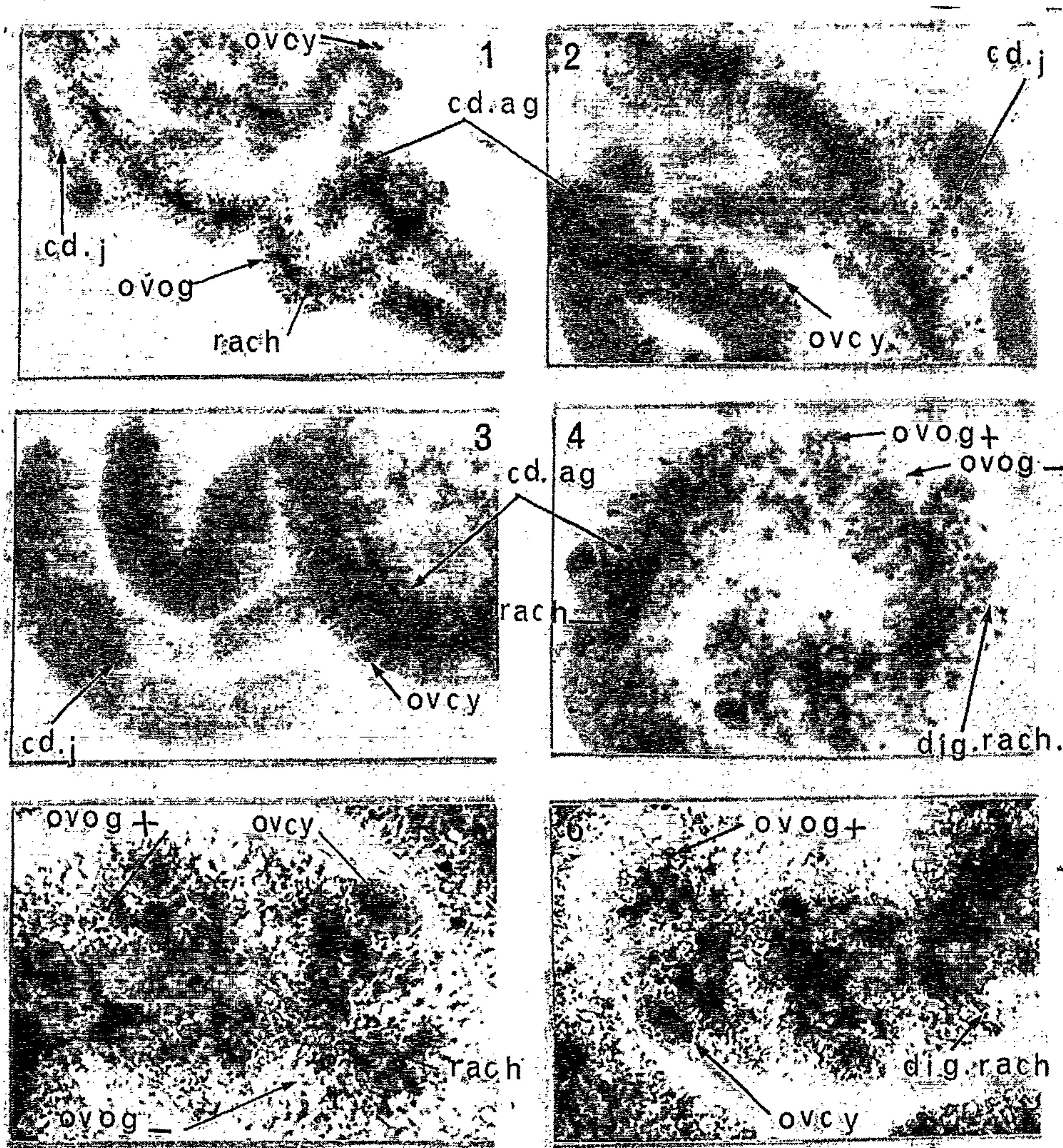


Fig. 1 à 6.

Montages *in toto* de cordons ovariens de *Gl. complanata.*

Méthode de Gomori au tellurite, localisation des succinodéshydrogénases.

Fig. 1 : Cordon ovarien monté *in toto. Sur la gauche,* une zone jeune à aspect syncytial, la presque totalité du cordon germinatif porte des ovocytes en accroissement, le rachis y est bien net.

Fig. 2 et 3 : On distingue à la fois des fragments jeunes du cordon et des fragments où les cellules femelles sont en phase d'accroissement.

Fig. 4, 5 et 6 : Fort grossissement de cordons à rachis au maximum de son développement. Les ovocytes sont en croissance, quelques ovogonies privilégiées voisinent avec d'autres demeurées inactive.

cd. ag., cordon âgé à rachis bien net et ovocytes en accroissement (diamètre : 100 μ environ); cd. j., zone jeune du cordon à ovogonies; dig. rach., digitation rachidienne; ovcy., ovocyte en accroissement; ovog. +, ovogonie privilégiée présentant une réaction positive; ovog. —, ovogonie demeurée inactive; rach., rachis ovarien.

ovogonies privilégiées (ovog. +) tranchant en noir à côté de leurs sœurs restées inactives (ovog. —). On notera que les éléments germinaux présentant une réaction positive se trouvent toujours en contact intime avec l'extrémité d'une digitation rachidienne (dig. rach.).

Le phénomène était intéressant à signaler. En effet, il est rare de trouver dans une zone anhyste comme le rachis les constituants morphologiques et les enzymes d'habitude réservées au cytoplasme des cellules nucléées, en particulier les succinodéshydrogénases dont on sait qu'elles ont pour support habituel les mitochondries.

Les organites abandonnés sur place lors de la migration centrifuge des jeunes ovogonies doivent, pendant la phase de croissance des œufs, sous l'induction d'un influx parvenu des ovogonies, se mettre à proliférer. Cette pullulation des organites de synthèse permet l'élaboration des produits nutritifs : sucres, graisses, etc. Ces derniers sont ensuite déversés dans les futurs œufs, permettant leur nutrition, donc leur croissance. Le rachis peut alors remplir son rôle nourricier.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(¹) E. Brumpt, *Thèse*, Paris, 1901, 156 pages.

(Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie comparées de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des cellules neurosécrétoires du noyau hypothalamique latéro-dorsal interstitiel chez le Cobaye mâle.* Note (*) de M. **Marc Mazzuca** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Les travaux entrepris depuis quelques années par le Professeur Barry et ses collaborateurs [[2]-[5]] tendent à démontrer l'intervention du noyau hypothalamique latéro-dorsal interstitiel (N.H.L.D.I.) du Cobaye dans le contrôle de la sécrétion préhypophysaire de gonadostimuline B, aussi nous a-t-il paru intéressant d'étudier la structure fine de ses cellules.

Nos recherches ont porté sur une vingtaine de cobayes mâles adultes. La fixation a été obtenue de différentes manières :

1. Soit par perfusion d'une solution de glutaraldéhyde tamponnée, à pH 7,4 et postfixation par immersion des fragments d'hypothalamus prélevés dans une solution de OsO_4 tamponnée à 1 % (cette méthode a été abandonnée car la fixation, en particulier des mitochondries, n'était pas satisfaisante, *fig.* 6).

2. Soit par perfusion d'une solution de OsO_4 tamponnée à 1 ou 2 % et à pH 7,4. La difficulté de cette méthode réside dans le prélèvement de la région du N.H.L.D.I., étant donné son petit volume (1 mm^3) et la coloration noire du cerveau après perfusion d'osmium.

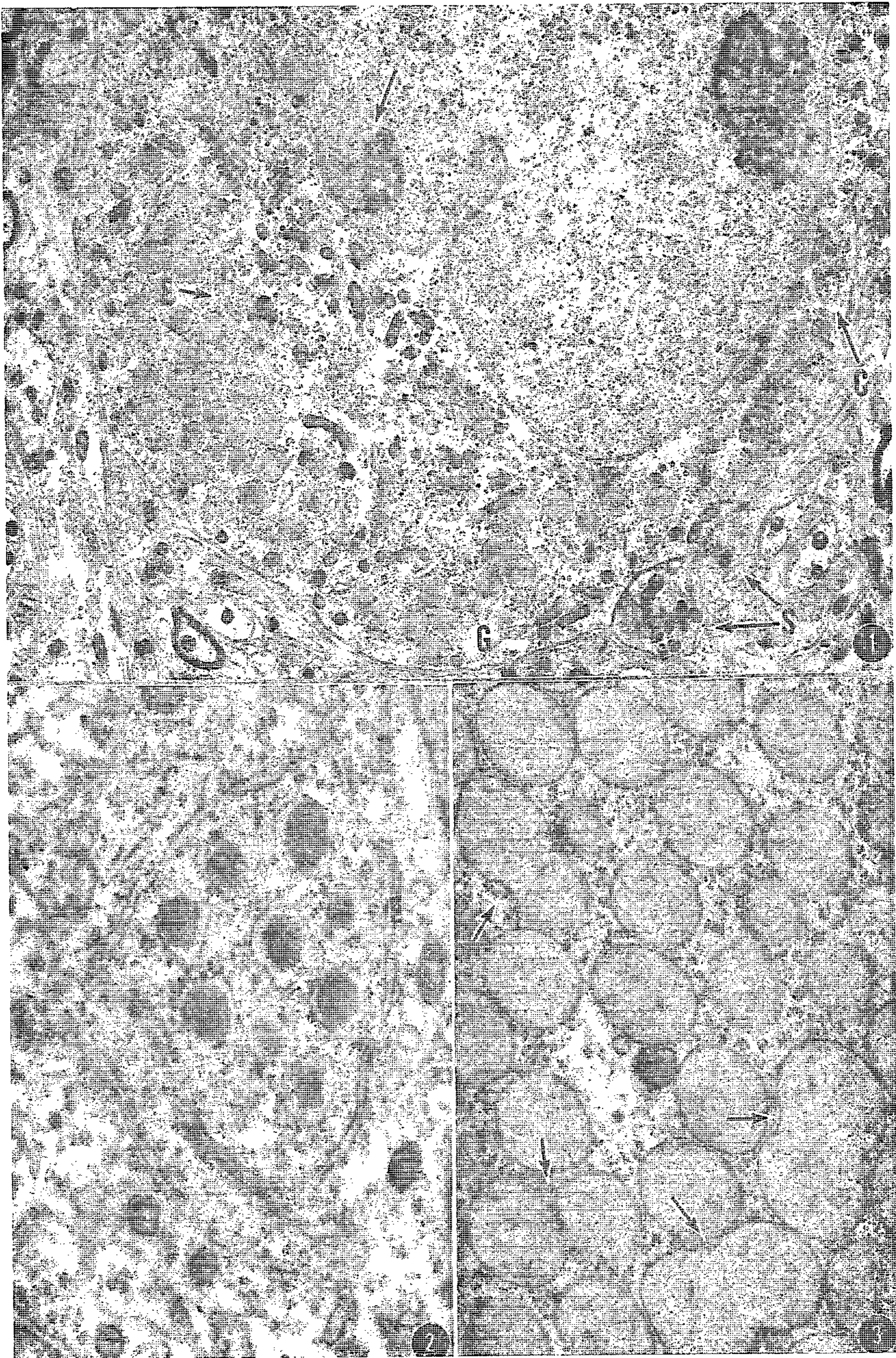
Après désydratation les fragments d'hypothalamus ont été inclus dans de l'araldite. Les coupes demi-fines et ultrafines ont été faites à l'aide d'un ultramicrotome Porter-Blum et de couteaux de verre, et examinées dans un microscope RCA-EMU-3D après coloration au citrate de plomb (Reynolds). Les coupes demi-fines, pour le repérage du N.H.L.D.I., ont été examinées au microscope optique après coloration par une solution alcaline de bleu de toluidine (Richardson).

Explication des Figures.

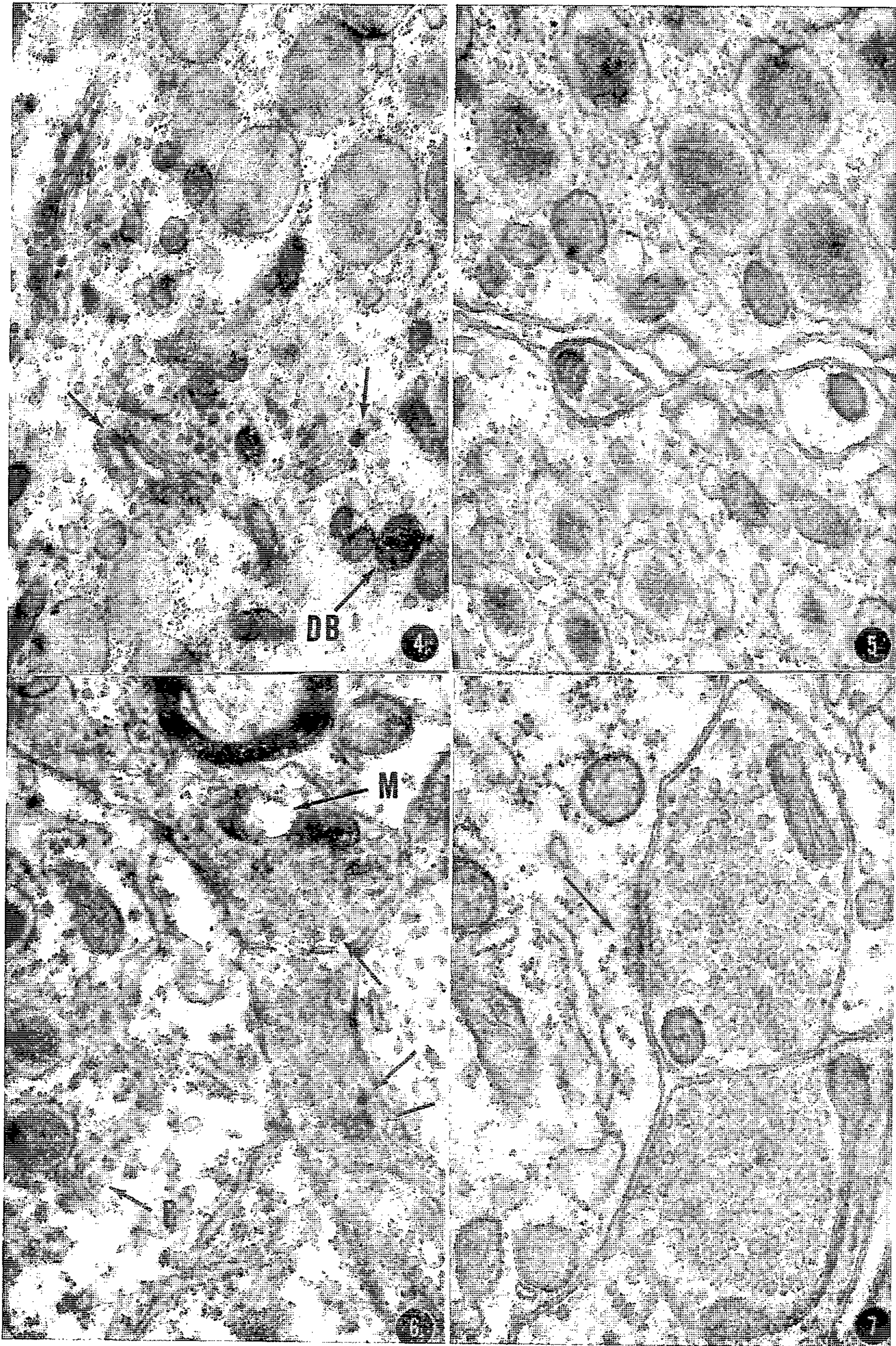
Fig. 1. — Aspect le plus habituel d'une cellule neurosécrétoire du N.H.L.D.I. Remarquer le noyau volumineux, encoché, avec deux nucléoles excentriques; sur la face latérale du nucléole marqué d'une flèche se trouve une substance plus dense, finement granuleuse, qui pourrait être de la chromatine nucléolo-associée. Dans la région périnucléaire noter la présence de l'appareil de Golgi très dispersé, avec quelques corps osmiophiles. (C) corps multivésiculaire; (G) granulations neurosécrétoires, à leur périphérie des ribosomes libres; (E) ergastoplasme très réduit; (S) pieds terminaux périsomatiques. Remarquer le polymorphisme des fibres nerveuses dans cette région de l'hypothalamus. (G × 11000; perfusion d'une solution de OsO_4 à 2 %.)

Fig. 2. — Aspect de granulations neurosécrétoires disposées à la périphérie de la cellule, en plages distinctes. (E) ergastoplasme lamelleux, encerclant pratiquement le groupe de granulations. (G × 31000; perfusion de glutaraldéhyde, postfixation osmique.)

Fig. 3. — Autre aspect de granulations neurosécrétoires; certaines, marquées d'une flèche, entrent en confluence. (G × 30 000; perfusion d'une solution de OsO_4 à 1 %)



L
C
G
S
1
2
3


DB
4
5
M
6
7

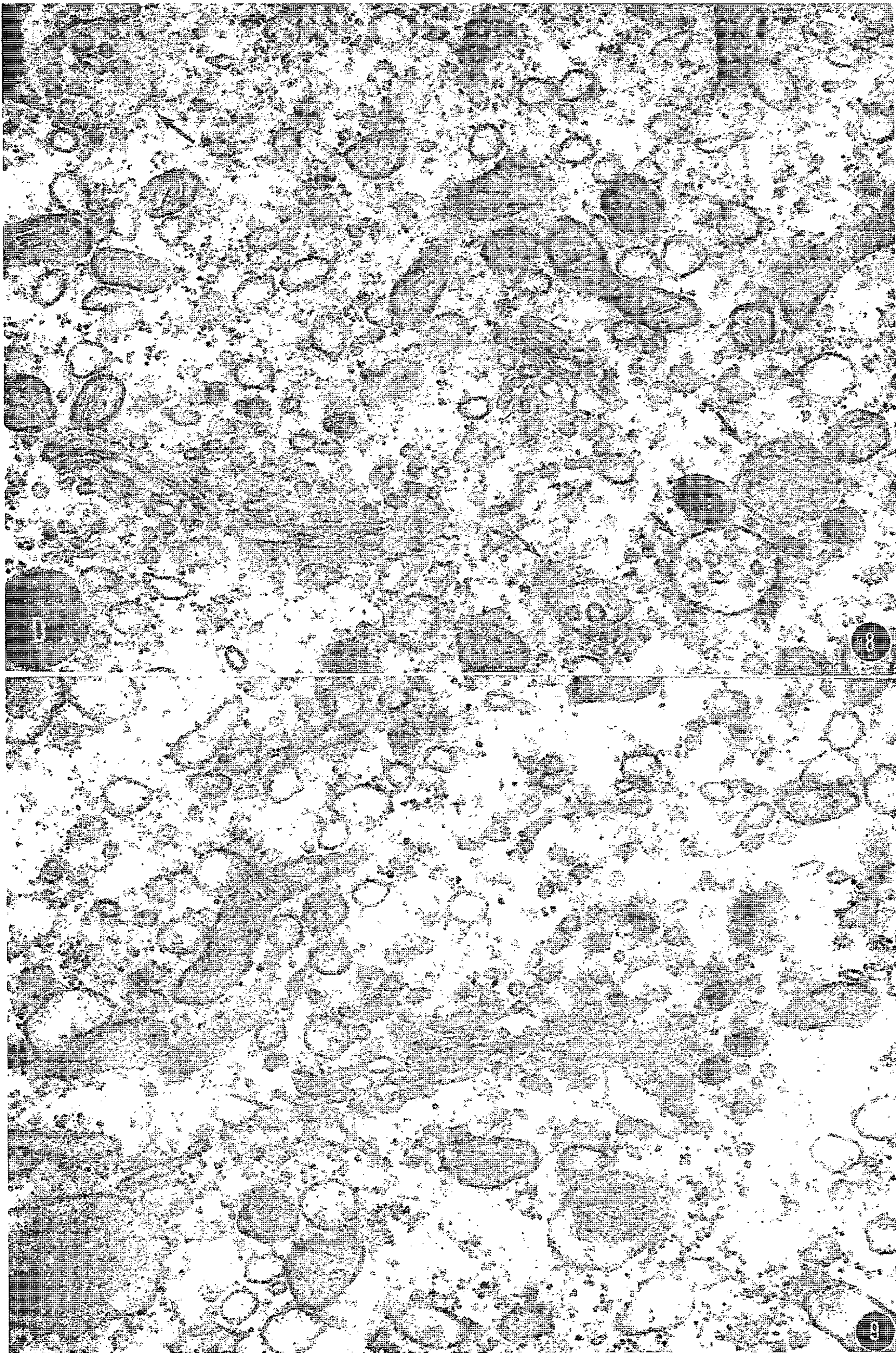

D
8
9

Fig. 4. — Région de l'appareil de Golgi; noter la présence de microvésicules golgiennes centrées par un produit osmiophile; la flèche indique un « dense body » entouré d'une double membrane. (G × 27 000; perfusion d'une solution de OsO_4 à 1 %.)

Fig. 5. — Cellules neurosécrètoires voisines avec des granulations de tailles différentes. (G × 42 000; perfusion d'une solution de OsO_4 à 2 %.)

Fig. 6. — Quatre pieds terminaux périsomatiques : les flèches indiquent des microvésicules « pleines ». (R) ribosomes disposés en rosette. Noter la mauvaise fixation en particulier d'une mitochondrie (M) qui a littéralement « explosé ». (G × 32 000; perfusion de glutaraldéhyde, postfixation osmique.)

Fig. 7. — Pieds terminaux périsomatiques; la flèche indique une zone de condensation de la région d'apposition entre un pied terminal et la cellule neurosécrétoire. (G × 50 000; perfusion d'une solution de OsO_4 à 2 %.)

Fig. 8. et 9. — Région de l'appareil de Golgi : trois corps multivésiculaires (flèches). (D) « dense body ». Noter la multitude de microvésicules golgiennes et les rapports étroits qu'elles semblent entretenir avec les sacs ergastoplasmiques. Fig. 8 : G × 45 000; Fig. 9 : (G × 50 000; perfusion d'une solution de OsO_4 à 2 %.)

Les cellules du N.H.L.D.I. sont caractérisées par les éléments suivants :

1. D'assez grande taille (25 à 30 μ environ), elles possèdent un noyau volumineux, de forme tourmentée, avec souvent de nombreuses indentations. Ce noyau contient généralement un ou deux nucléoles disposés excentriquement (*fig.* 1); autour du nucléole on peut voir une zone plus dense, finement granuleuse qui semble être de la chromatine nucléolo-associée. La membrane nucléaire est de type classique, formée de deux feuillets denses, qui, à intervalles réguliers se rapprochent l'un de l'autre sans cependant s'accoler; il ne nous a jamais été possible de voir de véritables pores dans la membrane nucléaire.

2. Les granulations neurosécrétoires sont d'une taille moyenne de 0,8 μ environ; elles se présentent sous des aspects différents suivant l'état de charge neurosécrétoire de la cellule.

a. Granulations petites et peu nombreuses, très osmiophiles, d'un diamètre minimal de 1400 à 1500 Å (*fig.* 2 et 5), toujours situées à l'intérieur de sacs ergastoplasmiques, disposées à la périphérie de la cellule soit en plages distinctes (*fig.* 2), soit d'une façon plus homogène.

b. Granulations plus volumineuses, plus nombreuses, moins denses, d'un diamètre maximal de 1,5 μ envahissant pratiquement tout le cytoplasme, entourées d'une membrane bien visible, avec à la périphérie des ribosomes disposés par petits paquets (*fig.* 1, 3 et 4).

c. Enfin on peut observer parfois des images de confluence de ces granulations (*fig.* 3), mais il ne nous a pas été permis de voir le résultat final de cette confluence.

3. L'ergastoplasme, très abondant lorsque les grains sont petits, et très réduit lorsque ces granulations augmentent de volume, se présente soit sous un aspect tubulaire classique (*fig.* 1, 2 et 6), soit le plus souvent sous forme de vésicules ergastoplasmiques d'une taille de 0,3 à 0,8 μ environ; ces vésicules semblent présenter des rapports très étroits avec

l'appareil de Golgi, surtout lorsque les granulations neurosécrétoires sont de petit diamètre (*fig.* 9).

4. Quant à l'appareil de Golgi, il est toujours périnucléaire, très dispersé et surtout constitué par une multitude de microvésicules golgiennes. Certaines de ces microvésicules sont centrées par un matériel très dense, très osmiophile, qui a son origine dans le corps de Golgi lui-même comme le montrent les figures 4 et 9.

5. D'autre part toujours au voisinage immédiat de l'appareil de Golgi, il existe des corps multivésiculaires de forme plus ou moins arrondie (*fig.* 8).

Il faut aussi noter la présence dans cette région, de corps denses, très osmiophiles (dense ou « dark bodies » des auteurs anglo-saxons) dont certains sont entourés d'une membrane nettement visible (lysosomes ou mitochondries en dégénérescence ?) (*fig.* 4).

6. Le chondriome est représenté par des mitochondries généralement assez volumineuses et condensées dans la région périnucléaire.

7. Enfin, autour de la cellule se trouvent toujours de nombreux pieds terminaux périsomatiques à l'intérieur desquels on peut parfois observer, en dehors des microvésicules synaptiques classiques, d'autres microvésicules légèrement plus grosses, contenant un produit osmiophile à l'intérieur, semblables aux microvésicules de type I décrites par Palay (*fig.* 6). Très souvent la zone d'apposition entre pieds terminaux et cellules présente à certains endroits une région densifiée (« desmosome-like » de Robertson) comparable à la *zonula adhærens* de Farquhar et Palade (*fig.* 6). A ce niveau on observe parfois un plus grand nombre de microvésicules synaptiques (zones de décharge des microvésicules ou zone d'adhérence relativement plus étroite et plus solide nécessitée par les variations de forme des cellules du N.H.L.D.I. au cours de leur cycle glandulaire ?).

Après ces quelques observations il nous est possible d'envisager quelques aspects physiologiques de ces cellules neurosécrétoires : un point semble certain, toutes les cellules du N.H.L.D.I. ne sont pas en même temps dans le même état de charge neurosécrétoire, comme le montre la figure 5 où l'on peut voir deux cellules neurosécrétoires voisines avec des granulations de taille différente.

Il faut envisager aussi le problème de l'origine des grains neurosécrétoires; ils commencent toujours à être visibles au microscope électronique, seulement à l'intérieur de l'ergastoplasme, mais, étant donné les rapports très étroits et les sortes de transitions qui existent entre les vésicules golgiennes et les vésicules ergastoplasmiques (*fig.* 8 et 9) on peut émettre l'hypothèse de la formation d'un précurseur de substances actives au niveau de l'appareil de Golgi et d'un remaniement de ce préproduit au

niveau des sacs ergastoplasmiques avec élaboration à ce niveau des substrats protéiques des grains pour aboutir au véritable produit de sécrétion.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) Visiting-Fellow, Laboratory of Neuroanatomical Sciences, National Institutes of Neurological Diseases and Blindness, National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, U. S. A.

(2) J. Barry et J. Leonardelli, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 747.

(3) J. Barry et J. F. Torre, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4366.

(4) J. Barry et M. Mazzuca, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2835.

(5) J. Barry, J. Leonardelli, G. Lefranc, M. Mazzuca et J. F. Torre, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1370.

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude des cellules corticotropes dans diverses conditions expérimentales chez le Rat de Gambie* (Cricetomys Gambianus). Note (*) de

MM. **Alfred Quenum** et **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

Au niveau du lobe antérieur de l'hypophyse chez *Cricetomys Gambianus*, la troisième catégorie d'éléments acidophiles est particulièrement bien représentée. Elle réagit de manière spécifique aux conditions expérimentales entraînant une hypersécrétion de corticotrophine telles que surrénalectomie, administration de lysine-vasopressine ou de métopirone. Elle semble par conséquent responsable de l'élaboration de cette hormone.

Chez le Rat de Gambie, dont l'hypophyse a déjà été explorée par l'un de nous [(1), (2)], la troisième catégorie d'éléments acidophiles a des caractères bien tranchés et une localisation très nette. Ces éléments siègent dans les régions antéro-médiane et postéro-latérale de la glande. Après coloration par la méthode tétrachrome (3), ces éléments se distinguent des cellules acidophiles classiques par leur affinité pour l'érythrosine comme chez le Chat [(4), (5)], le Rat blanc (6) et le Macaque (7). Comme chez ces espèces, en outre, leurs granulations sont fines et très dispersées. Elles se différencient d'autre part des cellules à prolactine qui, en dehors de la gestation sont de taille beaucoup plus exiguë.

Pour tenter d'élucider le rôle fonctionnel de ces éléments auxquels chez d'autres espèces, on a attribué la sécrétion de la corticotrophine, nous avons soumis des rats de Gambie à diverses conditions expérimentales susceptibles de stimuler l'activité corticotrope telles que surrénalectomie, administration de lysine-vasopressine ou de métopirone (8), agressions non spécifiques.

1° *Surrénalectomie.* — Cinq mâles ont été surrénalectomisés et leur hypophyse a été prélevée 2 à 3 jours après l'intervention. Malgré ce bref délai, les modifications hypophysaires sont spectaculaires. La glande semble à première vue, envahie par une multitude d'éléments chromophobes hypertrophiés. Cependant, un examen plus attentif montre très fréquemment dans ces cellules, un liséré périphérique de granulations érythrosinophiles. D'autres éléments, de plus petite taille présentent une charge plus importante de ces mêmes granulations et semblent en voie de différentiation. Certains de ces éléments sont en mitose. Par contre, les cellules mucoprotidiques, aisément identifiables ne montrent à ce stade, aucune modification.

2° *Lysine-vasopressine.* — Quatre mâles ont été traités par la lysine-vasopressine à raison de 4 U. I. par jour pendant 6 jours pour trois d'entre eux et de 10 U. I. par jour pendant 6 jours pour le quatrième animal. Chez tous les animaux traités, les cellules érythrosinophiles montrent une image de stimulation. Chez les trois premiers, ces éléments semblent beaucoup plus abondants que normalement, mais ils sont moins hyper-

trophiés que chez les animaux surrénalectomisés et loin d'être vidés comme chez ces derniers, ils apparaissent le plus souvent chargés de granulations. Par contre, chez l'unique animal traité par de grosses doses, la plupart des cellules érythrosinophiles manifestent une hypertrophie massive, mais elles sont fortement dégranulées et leur ergatoplasme est très apparent. Dans ce dernier cas par conséquent, les phénomènes de sécrétion l'emportent sur les phénomènes d'élaboration.

3° *Métopirone.* — Sept mâles et trois femelles ont reçu de la métopirone par tubage gastrique à raison de 125 mg tous les deux jours pendant 10 jours. On sait que ce produit inhibe la synthèse des II-corticostéroïdes et provoque de ce fait, une hypersécrétion de corticotrophine. Son action se traduit non seulement par une augmentation de poids de la surrénale [5] mais ainsi que nous l'avons constaté chez tous nos animaux par une déplétion presque totale des lipides biréfringents au niveau du cortex. Ce test nous confirme donc qu'il y a bien eu hypersécrétion de corticotrophine à la suite du traitement par la métopirone. Or, bien que les hypophyses des femelles semblent réagir plus intensément que celles des mâles, les modifications qu'on observe dans les deux sexes sont très comparables à celles que manifestent les animaux surrénalectomisés. A nouveau, en effet, la glande est envahie d'une manière plus ou moins massive par de grands éléments qui semblent à première vue des cellules chromophobes contenant un ergastoplasme développé mais en réalité beaucoup de cellules montrent un liséré périphérique de granulations érythrosinophiles; de plus, elles présentent une très nette polarité vis-à-vis des sinusoïdes.

Cependant, l'administration simultanée d'hydrocortisone a un effet opposé. Chez cinq mâles qui ont reçu simultanément 50 mg de métopirone et 50 mg d'hydrocortisone tous les deux jours pendant 10 jours' nous avons en effet observé une forte réduction de taille des éléments érythrosinophiles qui ne sont plus représentés que par des îlots discrets de cellules d'aspect presque indifférencié, pauvres en ergastoplasme et en granulations.

4° *Agressions chroniques.* — Ni l'administration quotidienne de 0,25 mg d'adrénaline pendant 6 jours, ni celle de 0,5 mg de bichlorhydrate d'histamine pendant le même laps de temps n'ont provoqué chez les neuf animaux soumis à ce traitement de modifications nettes au niveau des cellules érythrosinophiles. Seuls, deux animaux traités pendant le même laps de temps, par une injection quotidienne de 1 ml d'eau distillée, ont montré des signes d'activation de ces éléments dont beaucoup sont nettement hypertrophiés. Il est possible que la stimulation de l'activité corticotrope de l'hypophyse par l'adrénaline ou par l'histamine soit beaucoup plus fugace que celle provoquée par l'administration d'eau distillée.

En conclusion, il est indubitable que diverses conditions expérimentales qui toutes stimulent la sécrétion de corticotrophine, provoquent chez

Cricetomys Gambianus, les mêmes modifications hypophysaires qui se traduisent par une activation des cellules érythrosinophiles comme chez le Chat ou chez le Rat blanc. Ces éléments constituent une troisième lignée de cellules acidophiles et, malgré l'absence de contrôle biochimique, leur signification corticotrope semble évidente.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) A. Quenum, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 396.
(2) A. Quenum, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 712.
(3) M. Herlant, *Bull. Micr. appl.*, 10, 1960, p. 37.
(4) J. Racadot et M. Herlant, *Ann. Endocrinol.*, 21, 1960, p. 828.
(5) J. Racadot, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1970.
(6) M. Herlant et J. Klastersky, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2709.
(7) Chr. Girod, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1157.

(8) La lysine-vasopressine nous a été fournie par la Maison Sandoz et la métopirone par la Maison Ciba.

(*Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Dakar et Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Université libre de Bruxelles.*)

BIOLOGIE. — *Effets d'injections de substances nucléaires d'érythrocytes de pintade à des sujets Rhode Island Red génétiquement connus.* Note (*) de MM. **Pierre Leroy, Jacques Benoit, Roger Vendrely** et Mme **Colette Vendrely**, présentée par M. Robert Courrier.

La substance nucléaire d'érythrocytes de pintade injectée de façon systématique à des poules Rhode Island Red M-44 entraîne, dès la première génération, une forte extension des eumélanines du plumage, comparable à celle obtenue après injection de sang total de pintade, mais avec une intensité et un pourcentage plus élevés. Le plasma de pintade injecté seul à des animaux de même souche n'a pas donné, jusqu'ici, de résultat significatif.

Poursuivant notre programme de recherches sur les effets du sang hétérologue d'oiseau injecté de façon méthodique à des poules Rhode Island Red M-44, nous avons fractionné le sang de pintade : la substance nucléaire d'érythrocytes ainsi que le plasma ont été injectés séparément à des sujets de même race et de même souche que pour les expériences antérieures. Les animaux traités aux substances nucléaires ont donné une première génération qui se différencie des témoins et des sujets issus de parents traités au plasma.

Préparation du matériel nucléaire. — Les érythrocytes vidés de leur cytoplasme et réduits pratiquement à leur matériel nucléaire [1] sont obtenus par lyse en présence de saponine.

100 ml de sang de pintade sont recueillis par ponction veineuse et collectés dans 300 ml de sérum citraté, hépariné (chlorure de sodium, 8,5 g; citrate de sodium, 1,5 g; héparine, 2 mg/l) pour prévenir la coagulation et empêcher l'action éventuelle d'une désoxyribonucléase. Le mélange est ensuite centrifugé à 8 000 X g pendant 5 mn. Les érythrocytes réunis en culot sont alors remis en suspension dans 200 ml de solution physiologique citratée additionnée de saponine (saponine Merck, pure, blanche, 2 g/l) et on laisse le tout en contact 5 mn en chambre froide, en agitant de temps en temps. Les noyaux libérés par laquage des cellules sont obtenus par centrifugation (5 mn à 8 000 X g) et lavés à deux reprises avec du sérum citraté. Le culot final de noyaux est remis en suspension dans 100 ml de sérum glucosé isotonique pour être injecté aux animaux.

Injections. — Les injections ont été faites chaque semaine par voie intrapéritonéale à des animaux âgés de 15 jours. Le traitement a débuté le 2 janvier 1963 et s'est poursuivi jusqu'au 10 juillet de la même année. Tous les animaux traités et leurs témoins issus des mêmes parents venaient du Centre Avicole du Magneraud et étaient de géniteurs connus. Leur phénotype était conforme à celui de leur souche (souche M-44)

établie par L. P. Cochez, directeur du Centre. Aucune anomalie de coloration du duvet, ni plus tard de celle du plumage, n'a été observée sur les animaux de ce lot.

10 mâles et 16 femelles furent traités aux substances nucléaires; 4 mâles et 12 femelles ont servi de témoins.

La quantité totale de substances nucléaires injectées à chacun des sujets est faible si on la compare à celle qui fut injectée au cours du traitement au sang total. Elle a été de 47 à 53 ml par animal, alors que pour le sang elle oscillait entre 150 et 200 ml.

Le 10 juillet 1963, date de la fin du traitement, trois parquets de reproduction contrôlée (pedigree) furent constitués. Chacun comprenait 1 mâle et 6 femelles pris *indistinctement* parmi les 26 traités : deux parquets concernaient les animaux injectés, les animaux témoins.

Résultats. — Le nombre total de poussins nés du 27 août 1963 (1re éclosion) au 29 octobre (10e et dernière éclosion) a été de 86. Pendant la même période le parquet de témoins a donné 93 sujets.

La première analyse du phénotype faite 8 jours après l'éclosion a montré que sur 67 poussins survivants, issus de parents traités, 20 (soit une proportion de 28 %) présentaient des différences caractéristiques de pigmentation : eumélanines abondantes sur les primaires, duvet jaune clair, ligne médiodorsale très marquée de noir. Trois mois plus tard, sur 59 survivants, 33 (soit 55,9 %) présentent une répartition et une extension anormales du noir sur l'ensemble du corps ou sur des zones particulières : flancs, bas du dos, couverture des ailes. L'intensité du noir est supérieure à celle observée précédemment chez des sujets F_1 issus de parents traités au sang total. Aucun des 80 témoins élevés dans les mêmes conditions de nourriture et de biotope n'a présenté de phénotype étranger à celui de la souche.

Injections de plasma. — Le plasma recueilli grâce à l'emploi d'un anticoagulant (héparine Choay, 5 000 U. I./ml) a été injecté à 24 sujets répartis en deux lots traités, l'un du 29 novembre 1961 au 6 juin 1962, l'autre du 27 juillet 1962 au 13 mars 1963; la quantité totale de plasma injecté a été comprise entre 150 et 200 ml. La reproduction en parquets contrôlés a donné 58 poussins : 17 pour le premier lot, 41 pour le second. Aucun de ces sujets n'a présenté de modification aberrante, contrairement aux résultats de Kushner (2) et de Tolokonnikova (3).

Conclusion. — Dans les conditions expérimentales décrites, le plasma de pintade injecté seul ne produit, en première génération, aucun effet significatif. Bien que les résultats de deux expériences semblables soient concordants, une nouvelle vérification est actuellement en cours.

Les modifications obtenues après l'injection du complexe nucléaire d'érythrocytes de pintade sont, dès la première génération, du même

type que celles provoquées après l'injection de sang total. Les expériences qui se poursuivent nous permettront de préciser plus tard si la transmission des effets observés est conforme au processus antérieurement décrit ([4]).

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) L'examen microscopique montre en effet qu'un tel matériel consiste en noyaux purs sur lesquels restent accolées les membranes cellulaires rétractées après action de la saponine.

([2]) H. F. Kushner, E. V. Tolokonnikova et I. G. Moiseeva, *Dokl. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 129, 1959, p. 674-677.

([3]) E. V. Tolokonnikova, I. G. Moiseeva et S. A. Bogatyreva, *Zhur. Obschei. Biol.*, 22 (1), 1962, p. 66-73.

([4]) P. Leroy et J. Benoit, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4501.

(*Laboratoire de Photobiologie du C. N. R. S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise
et *Institut de Recherches sur le Cancer Gustave Roussy,*
Villejuif, Seine.)

ÉCONOMIE RURALE. — *Influence de la vitesse de croissance sur la valeur des coefficients d'allométrie des tissus corporels de l'Agneau.* Note (*) de MM. **Roger Boccard**, **Pierre Le Guelte** et **Jacques Arnoux**, présentée par M. Clément Bressou.

La croissance relative des éléments corporels est, depuis les travaux de Teissier (1931) ([1]), Huxley (1932) ([2]), souvent exprimée par l'équation

$$y = ax^{\alpha}$$

ou sa forme logarithmique

$$\log y = \log a + \alpha \log x.$$

La variable y est la valeur de l'élément considéré et x la valeur de l'élément de référence, le plus souvent le poids vif de l'animal; a, une constante qui dépend des unités choisies; la pente α de la droite d'allométrie (ou coefficient d'allométrie) traduit le rapport de l'accroissement relatif de la variable dépendante (y) à celui de la variable indépendante (x).

Pour Huxley (1932) ([2]), α est une constante caractéristique d'un élément corporel pour un stade de développement précis d'un individu, d'une espèce.

Mais Richards (1935) ([3]) a montré que le coefficient d'allométrie pouvait être sensible aux conditions de milieu.

Nous avons voulu vérifier sur des agneaux de race Préalpes, disséqués à des âges divers, la validité des hypothèses de constance ou de variabilité du coefficient α.

Dix-sept animaux furent choisis à la naissance parmi les agneaux mâles pesant de 3,5 à 3,7 kg. Deux furent aussitôt abattus, les autres répartis en trois groupes d'élevage.

Le maintien en cage individuelle et un régime lacté exclusif permirent un contrôle alimentaire tel que, pour chaque groupe, une croissance constantes fut obtenue entre la naissance et deux mois et demi.

La variable indépendante x est le poids vif des animaux, déduction faite du contenu des organes digestifs et les variables dépendantes y_1, y_2, y_3 sont respectivement le poids du tissu musculaire, le poids du tissu osseux et le poids du tissu adipeux.

Après transformation en valeur logarithmique des variables, le calcul des coefficients de régression de y_1, y_2, y_3 sur x pour chaque vitesse de croissance fournit les estimations des coefficients d'allométrie présentés dans le tableau I, ainsi que l'écart-type des cœfficients d'allométrie (s_{α}) et la variance résiduelle après régression ($s^2_{\text{rés}}$).

La vitesse de croissance agit de façon significative sur la valeur des coefficients d'allométrie du tissu musculaire.

TABLEAU I.

Vitesse de croissance (g/jour).	Tissu musculaire.			Tissu osseux.			Tissu adipeux.		
	α.	s_α.	$s^2_{rés}$.	α.	s_α.	$s^2_{rés}$.	α.	s_α.	$s^2_{rés}$.
225...	1,16	0,024	0,000 221	0,76	0,037	0,000 521	1,87	0,131	0,009 091
175...	1,21	0,034	0,000 453	0,69	0,035	0,000 404	1,83	0,199	0,015 483
125...	1,31	0,024	0,000 123	0,68	0,033	0,000 712	1,54	0,264	0,015 483

Cette influence de la vitesse de croissance n'est pas significative pour le tissu adipeux, vraisemblablement à cause de la grande variabilité intrinsèque de ce tissu, comme l'indique l'ordre de grandeur des variances résiduelles obtenues.

Le tissu osseux, à développement plus lent que celui de l'ensemble du corps durant la période de croissance considérée, n'est pas significativement touché par la variation de vitesse de croissance.

La valeur d'un coefficient d'allométrie n'est donc pas une constante propre d'un stade de développement, mais une variable fonction de la vitesse de croissance, c'est-à-dire à la fois fonction de l'âge et du poids de l'animal.

Les variations du coefficient d'allométrie, bien que significatives, dans notre cas, sont cependant faibles et n'entraînent que des modifications pondérales légères, au niveau des grands groupes tissulaires (Tulloh, 1962) (4). Ceci a pu masquer jusqu'alors l'influence propre de la vitesse de croissance sur la valeur du coefficient α tiré de l'équation $y = ax^\alpha$ lorsque la croissance relative était étudiée par rapport au poids vif d'animaux à croissance inconnue ou imparfaitement contrôlée.

Par ailleurs, cette action de la vitesse de croissance peut cependant expliquer une partie des différences relevées entre les valeurs des coefficients d'allométrie de croissance (calculés chez un animal à différents âges) et celles du coefficient d'hétérauxie ou allométrie de taille (calculé chez des animaux de même âge à différents poids) car en effet l'expression des phénomènes par la seule équation $y = ax^\alpha$ tend à éliminer le facteur âge.

Conclusion. — Dans l'étude du phénomène de la croissance relative et dans l'équation représentative, il est par conséquent indispensable de tenir compte à la fois de l'âge et du poids des animaux considérés.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) G. TEISSIER, *Trav. Stat. Roscoff*, 9, 1931, p. 31.

(2) J. S. HUXLEY, *Problems of relative growth*, Methuen, London, 1932.

(3) O. RICHARDS, *Paper from Tortugas Laboratory*, 29, 1935, p. 173.

(4) N. M. TULLOH, *Nature*, 197, 1963, p. 809.

(*Laboratoire de Recherches sur la Viande, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Biométrie, C. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE. — *Étude spectrale de la liaison de l'isonicotylhydrazone de phospho-5'-pyridoxal avec l'apo-transaminase aspartique-glutamique.* Note (*) de MM. **Pierre Gonnard** et **Claude Nguyen-Philippon**, transmise par M. Gaston Cordier.

L'apo-transaminase aspartique-glutamique, préparée selon la technique de Banks et Vernon, modifie le spectre de l'isonicotylhydrazone de phospho-5'-pyridoxal, montrant l'existence d'une combinaison. Ce spectre demeure cependant tout à fait différent de celui du phosphate de pyridoxal étudié dans les mêmes conditions. Il n'y a pas de scission de l'hydrazone par l'apo-enzyme.

La mise en évidence d'une activité coenzymatique d'hydrazones de phospho-5'-pyridoxal vis-à-vis des pyridoxalo-enzymes a donné lieu à des interprétations contradictoires. Le fonctionnement de ces enzymes, en effet, n'est théoriquement possible que si la fonction aldéhyde du phosphate de pyridoxal est libre, ce qui implique une hydrolyse des hydrazones libérant le cofacteur. Cependant plusieurs arguments s'opposent à l'existence d'une telle hydrolyse ([1]). Une seule expérimentation semblait mettre en évidence l'hydrolyse d'une hydrazone : Torchinsky étudiant les spectres d'absorption en lumière ultraviolette, en pH acide, de l'apo-transaminase glutamique aspartique, préparée selon une technique originale, associée au phosphate de pyridoxal (PLP) ou à l'isonicotylhydrazone de phospho-5'-pyridoxal (INHPP) conclut à une hydrolyse de l'hydrazone. En effet, après déduction de l'absorption due à l'apo-enzyme, les spectres sont les mêmes dans les deux cas [([2]), ([3])], le spectre de l'INHPP a disparu pour faire place à celui du PLP.

Nous avons entrepris l'étude de l'influence sur les spectres d'absorption du PLP, de l'INHPP et de l'isoniazide (INH), d'une apo-transaminase comparable à celle utilisée par l'auteur, préparée selon la technique de Banks et Vernon ([4]), privée de PLP, dont l'activité a été préalablement vérifiée après addition de cofacteur.

L'étude a été effectuée à pH 7,4, parce que l'activité enzymatique est déterminée dans ces conditions, et à pH 5, pour se placer dans des conditions comparables à celles décrites par Torchinsky, bien que l'acidité modifie les spectres de INH et INHPP, qui existent alors sous des formes tautomères [([5]), ([6])]. Il est possible que le comportement et la stabilité des effecteurs ne soient pas les mêmes dans ces conditions.

INH à concentration élevée se combine à l'apo-enzyme ([7]). PLP se combine aux groupes ε-NH_2 libres de la lysine de l'apo-enzyme et peut aussi se combiner à une proétine non spécifique : l'albumine plasmatique ([8]). Il y aurait à pH 7,5 fixation sur deux sites de la protéine. Aux concentrations molaires 2 pour le PLP et 1 pour l'albumine, celle-ci est saturée, nous avons donc choisi ces conditions expérimentales.

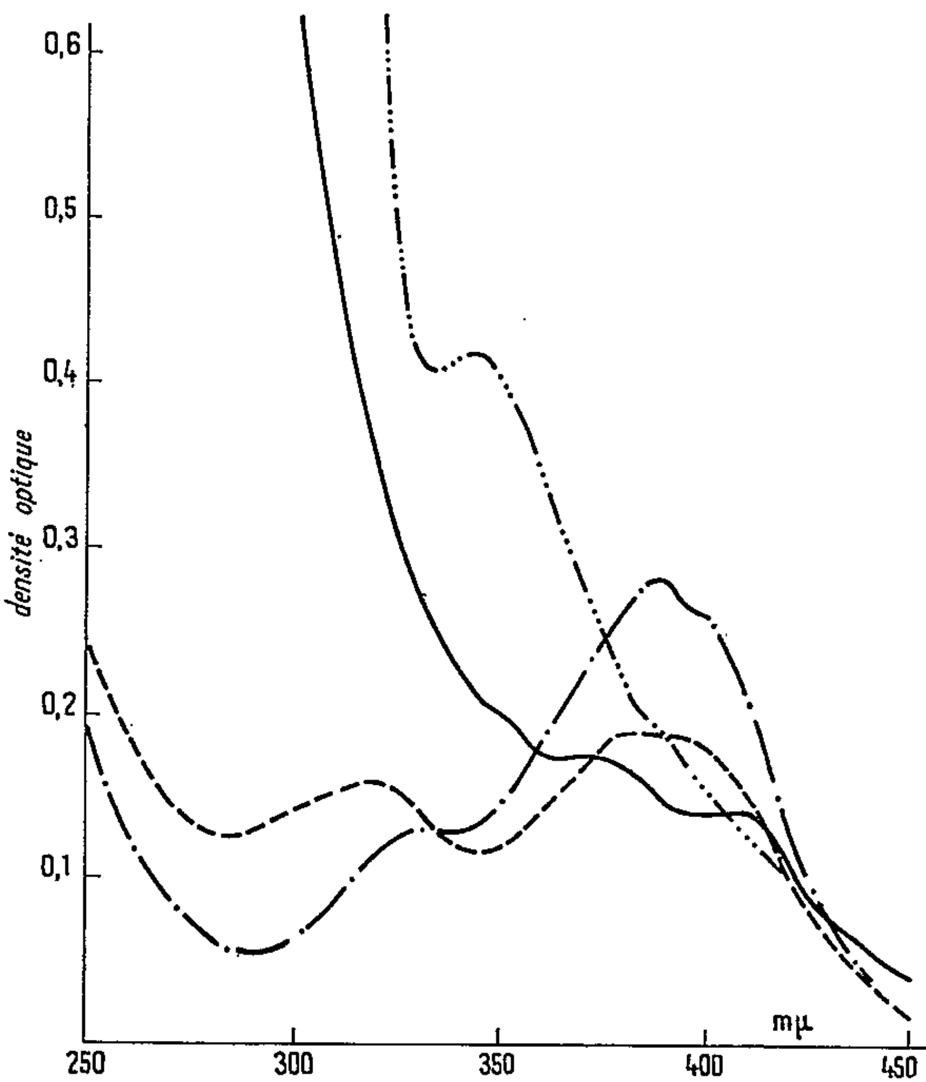
Les concentrations suivantes ont été utilisées pour permettre la lecture des spectres.

1.	Apo-transaminase	$2,5.10^{-5}$ M
2.	Apo-transaminase	2,5 »
	INH	5 »
3.	Apo-transaminase	2,5 »
	PLP	5 »
4.	Apo-transaminase	2,5 »
	INHPP	5 »
5.	Apo-transaminase	2,5 »
	INH	5 »
	PLP	5 »

Dans ce dernier cas INH est mis en contact avec l'apo-enzyme et PLP ajouté ensuite, ou bien, PLP mis en contact avec l'apo-enzyme et INH ajouté ensuite.

Les lectures sont effectuées après 1 h, les spectres étant stabilisés. Une nouvelle lecture de contrôle est effectuée après 24 h.

Les concentrations indiquées ont été retenues à la suite de plusieurs essais parce qu'elles permettent une bonne lecture des spectres dans la zone importante des modifications.



Spectres d'absorption ultraviolette.

——— INHPP en présence d'apo-transaminase, diminué de l'absorption due à l'apo-transaminase.

—····— INHPP.

— — — PLP en présence d'apo-transminase, diminué de l'absorption due à l'apo-transaminase.

········· PLP.

Quatre préparations enzymatiques ont été étudiées afin de contrôler la reproductibilité des résultats et parce que la fragilité de l'apo-enzyme limite le temps d'étude.

Les spectres sont exprimés en déduisant l'absorption due à l'apo-enzyme. La comparaison avec les spectres des effecteurs permet de constater les modifications suivantes :

Le pic du PLP à 330 mμ est augmenté et déplacé vers 320 mμ. Le pic à 385 mμ est très abaissé.

Ces caractères sont très proches de ceux observés par Dempsey et Christensen étudiant l'influence de l'albumine bovine sur le spectre du PLP ([8]).

L'épaulement du spectre de INHPP à 342 mμ est supprimé et l'ensemble du spectre abaissé. Il apparaît plusieurs épaulements peu accentués à 350, 375 et 410 mμ.

Le spectre de INH est modifié par l'apparition d'un pic à 270 mμ.

En présence de PLP et d'INH on observe un spectre voisin de celui obtenu avec PLP si celui-ci est mis en contact avec l'apo-enzyme en premier, un spectre comparable à celui obtenu avec INHPP si INH est mis en contact avec l'apo-enzyme en premier.

Nous n'avons pas constaté de différences sensibles entre les spectres déterminés à pH 7,4 et 5.

Nous avons étudié les spectres à des concentrations équimoléculaires d'apo-enzyme et d'effecteurs afin de ne pas saturer la protéine et de vérifier que la partie d'effecteur en excès (notamment INHPP) dans le cas du rapport moléculaire 2 à 1 ne dissimule pas la partie fixée et éventuellement scindée. Les spectres obtenus sont semblables à ceux décrits pour les rapports moléculaires 2 : 1.

Ces résultats ne correspondent pas à ceux rapportés par Torchinsky, c'est-à-dire que si le spectre de INHPP est modifié, indiquant une combinaison certaine avec l'apo-enzyme, il demeure tout à fait différent de celui de PLP, ce qui montre que l'hydrazone n'est pas scindée par l'apo-enzyme. La contre-épreuve : c'est-à-dire l'addition à l'apo-enzyme de PLP et d'INH montre que si INH est présent dans le milieu, l'affinité de PLP pour lui est plus grande que pour l'apo-enzyme et qu'il se forme INHPP se combinant ensuite à la protéine qui ne paraît donc pas capable de scinder l'hydrazone.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

([1]) P. Gonnard, *Symposium on Chemical and biological Aspects of Pyridoxal Catalysis*, Pergamon Press, 1963.
([2]) Y. M. Torchinsky, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 10, 1963, p. 401.
([3]) Y. M. Torchinsky, *Biokimia U. R. S. S.*, 28, 1963, p. 731.
([4]) B. E. C. Banks et C. A. Vernon, *J. Chem. Soc.*, G. B., 1961, p. 1698.
([5]) E. Cingolani et A. Gaudiano, *Rend. Ist. sup. di Sanita*, 17, 1954, p. 601.
([6]) P. Gonnard et J. P. Nguyen Chi, *Enzymologia*, 20, 1959, p. 237.
([7]) W. T. Jenkins, S. Orlowski et I. W. Sizer, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2657.
([8]) W. B. Dempsey et H. N. Christensen, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 1113.

(Laboratoire de Chimie, Nouvelle Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'existence d'une fraction désoxyribonucléique à marquage rapide dans des cellules animales.* Note (*) de M. **Paul Mandel**, Mlle **Marguerite Wintzerith**, Mmes **Irène Borkowska** et **Liba Mandel**, présentée par M. René Fabre.

Au cours de l'incubation *in vitro* des noyaux de cellules hépatiques et d'un hépatome, en présence d'acide orotique ^{14}C, d'adénine-8-^{14}C et de thymidine-^{3}H, on note la présence d'une fraction d'acide désoxyribonucléique (DNA) qui incorpore les précurseurs beaucoup plus rapidement que le DNA chromosomal. Cette fraction de DNA se retrouve dans le milieu d'incubation.

Au cours d'expériences antérieures ([1]) concernant la distribution des acides ribonucléiques (RNA) du noyau de foie et de l'hépatome ascitique de Zajdela, nous avons été frappés par la présence, dans la fraction nucléolaire isolée selon V. G. Allfrey et A. E. Mirsky ([2]), de petites quantités de DNA qui incorporaient activement du $^{32}PO_4^{\equiv}$. Ce DNA à activité spécifique beaucoup plus élevée que le DNA chromosomal, se situait surtout dans l'interphase phénol-eau au cours de l'extraction du RNA selon la méthode de K. S. Kirby ([3]). Nous avons observé, d'autre part, que durant l'incubation de noyaux de foie ou de noyaux de l'hépatome de Zajdela *in vitro*, une fraction de DNA quitte rapidement le noyau. Ce DNA incorpore beaucoup plus rapidement le $^{32}PO_4^{\equiv}$ que le DNA chromosomal qui reste à l'intérieur de ces noyaux. Nous avons, de ce fait, réalisé une série d'essais pour préciser la vitesse d'incorporation de précurseurs radioactifs : acide orotique-6-^{14}C, adénine-8-^{14}C, thymidine-^{3}H dans le DNA qui quitte le noyau et le DNA qui y reste.

Les noyaux de foie et de l'hépatome ascitique de Zajdela ont été isolés selon la méthode précédemment décrite ([1]) qui est une adaptation de la technique de J. Chauveau et coll. ([4]) et de Zalta et coll. ([5]). Nous utilisons le milieu d'incubation de Logan et coll. ([6]), mélange d'un volume égal de solution A (pour 100 ml de solution il y a 1,8 g de glucose, 0,625 g de chlorure de sodium, 0,534 g de chlorure de magnésium) et de solution B (pour 100 ml il y a 2,506 g HNa_2PO_4, 12 H_2O, 0,414 g $HNaPO_4$, H_2O et 8,55 g de saccharose). 2 ml de suspension de noyaux sont repris dans du saccharose 0,25 M (environ 15 ml de saccharose 0,25 M pour des noyaux provenant de 50 g de foie ou de la tumeur de 10 rats) sont incubés dans un volume égal de milieu de Logan à 37°C, sous agitation constante pendant des temps variables. L'incubation se fait en présence de précurseur radioactif, soit 1 μCi adénine-8-^{14}C, soit 1 μCi acide orotique-6-^{14}C, soit 5 μCi de thymidine-^{3}H pour 4 ml de volume total du milieu et en présence de 10 μg de polyvinylsulfate par millilitre. Les essais sont arrêtés par un refroidissement brusque à — 10°C suivi de centrifugation immé-

diate en vue de la séparation du milieu d'incubation d'une part, des noyaux d'autre part. Les noyaux et liquides d'incubation auxquels on ajoute 0,5 ml de sérum albumine à 1 %, sont traités à l'acide perchlorique (concentration finale : 0,6 N). Après centrifugation, on effectue deux lavages avec du $HClO_4$ 0,6 N froid, un lavage avec une solution du précurseur froid à concentration 1000 fois supérieure à la concentration de l'isotope marqué utilisé, deux lavages avec du $HClO_4$ 0,2 N, un lavage à l'eau distillée froide et trois extractions au mélange chloroforme-méthanol (2 : 1 v/v). Le résidu sec est hydrolysé par du KOH N/2 pendant 18 h à 37°. Pour être certain que l'activité mesurée se trouve effectivement dans le DNA nous avons procédé après l'hydrolyse alcaline et après séparation des ribonucléotides, de la fraction précipitable contenant le DNA, à une digestion de cette dernière fraction à la RNAse et ensuite après reprécipitation et séparation de l'acidosoluble à la digestion à la DNAse. La quantité d'oligonucléotide du DNA rendu acidosoluble par la DNAse, a été dosée selon K. Burton ([7]) et les radioactivités mesurées au compteur à scintillation Packard. Les résultats ainsi obtenus figurent au tableau.

Origine des noyaux.	Précurseur.	Temps d'incubation (mn).	A. S. de DNA quittant le noyau.	A. S. de DNA restant dans le noyau.
Foie de Rat...........	Acide orotique ^{14}C	1	197,5	2,85
		10	535	3,03
	Adénine-^{14}C	1	156	2,17
		10	256	2,05
	Thymidine-^{3}H	1	154	2,97
		10	312	2,96
	Thymidine-^{3}H	3	189	5,45
		10	306	5,74
Hépatome de Zajdela...	Adénine-^{14}C	1	338	19,0
		10	177	10,0

Les A. S. DNA sont exprimées en coups par minute par microgramme de P. DNA.

Il ressort de l'examen de nos résultats que déjà après 1 mn d'incubation, le DNA qui quitte le noyau possède une activité spécifique extrêmement élevée comparée au DNA chromosomal du noyau. Les observations antérieures ([8]) suggèrent que le DNA rapidement marqué est d'origine nucléolaire. Des expériences en cours sont également en faveur de cette origine. Notons par ailleurs que la présence de DNA au niveau du nucléole a déjà été signalée [([9]), ([10])]. Nos essais démontrent le renouvellement très rapide de ce DNA. Il nous semble prématuré de formuler des hypothèses concernant son rôle. Cependant, étant donné l'activité de synthèse du RNA dans le nucléole [([11]), ([12]), ([13])], la présence à ce niveau d'un DNA particulier suggère son intervention possible dans la régulation de cette biosynthèse du RNA.

(*) Séance du 27 janvier 1964.
(1) M. WINTZERITH, N. PETE-KLEIN, I. LIPOVSKI-DE LAPPARENT, L. MANDEL et P. MANDEL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3690.
(2) *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 43, 1957, p. 589.
(3) *Biochim. Biophys. Acta*, 40, 1960, p. 193.
(4) J. CHAUVEAU, Y. MOULE et C. ROUILLER, *Exptl. Cell Res.*, 11, 1956, p. 317.
(5) J. P. ZALTA, R. ROZENCWAJG, N. CARASSO et P. FAVARD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 412.
(6) R. LOGAN, A. FICQ et M. ERRERA, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 402.
(7) K. BURTON, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 315.
(8) P. MANDEL, I. BORKOWSKA, M. WINTZERITH et L. MANDEL, non publié.
(9) F. ZAJDELA, Communication personnelle.
(10) R. MAGGIO, P. SIEKEVITZ et G. E. PALADE, *J. Cell. Biol.*, 18, 1963, p. 293.
(11) M. REVEL, M. DELEMEN et P. MANDEL, *Biochim. Biophys. Acta*, 68, 1963, p. 547.
(12) R. P. PERRY, A. HELL et M. ERRERA, *Biochim. Biophys. Acta*, 49, 1961, p. 47.
(13) A. SIBATANI, S. R. DE KLOET, V. G. ALLFREY et A. MIRSKY, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 48, 1962, p. 471.

(*Institut de Chimie biologique,*
Faculté de Médecine, Strasbourg
et *Applications biologiques,*
Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg-Cronenbourg.)

PHARMACOLOGIE. — *Différenciation par l'hexaméthonium des actions hypertensives respectivement exercées par l'ion potassium et l'acétylcholine.* Note (*) de M. **René Hazard** et Mme **Annick Rénier-Cornec**, présentée par M. Léon Binet.

La persistance et même l'accroissement de l'action adrénalinogène de l'ion potassium chez l'animal soumis à l'action d'un ganglioplégique comme la spartéine ont été signalés dès 1933 ([1]). Depuis lors, on a montré que la procaïne, agissant ici comme ganglioplégique antinicotinique ([2]), produisait, au moins à certaines doses [([3a]), ([3b])], les mêmes effets d'augmentation de l'hypertension produite par KCl.

Beaucoup d'autres ganglioplégiques se comportent de même : constatation importante lorsqu'on veut préciser la localisation de l'effet adrénalinosécréteur de l'ion potassium.

Mais ces mêmes ganglioplégiques se montrent en outre capables de différencier l'action hypertensive de KCl de celle qu'exerce l'acétylcholine (Ac/C) en présence d'atropine : alors que la première se trouve renforcée, la seconde est diminuée et même inversée par la procaïne [([3a]), ([4])]. Nous avons repris l'étude de cette différenciation avec d'autres ganglioplégiques : tous ont produit le même effet.

Nous rapportons ici à titre d'exemple celui de l'hexaméthonium. Pour réaliser les conditions expérimentales aussi voisines que possible nous avons opéré la comparaison sur le même animal. Les chiens étaient anesthésiés au chloralose, soumis à la respiration artificielle, vagotomisés et atropinisés. Nous avons enregistré d'abord l'hypertension produite par KCl ou Ac/C, injectés par la voie veineuse, ou artérielle suivant la technique déjà décrite ([5]); nous avons inversé leur ordre d'action pour tenir compte de l'éventuel renforcement de l'un par l'autre.

L'hexaméthonium a été injecté sous la forme de dibromure en solution à 2,3 %, qui correspond à une solution à 1,5 % d'hydrate.

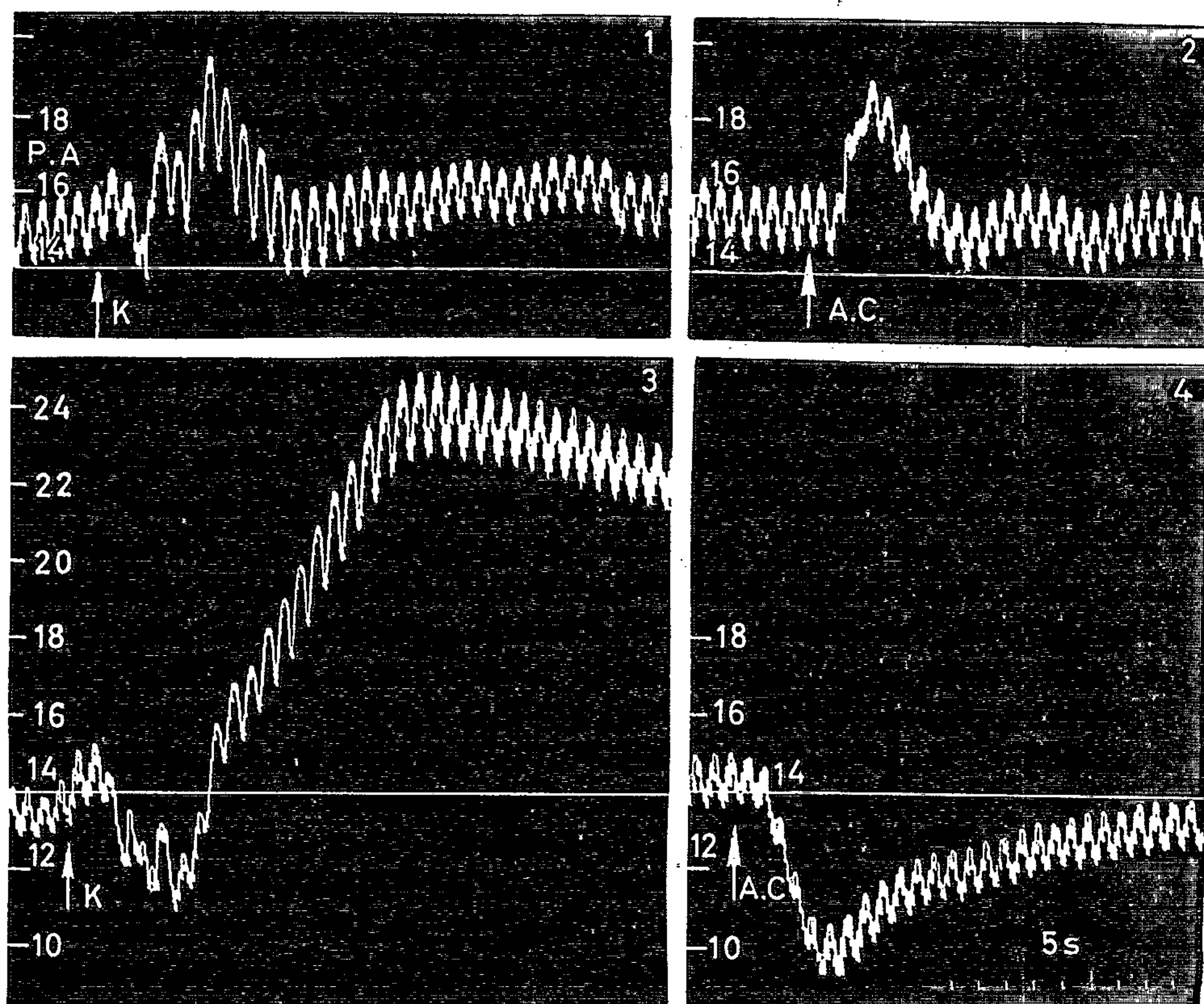
Les doses de ce dibromure ont varié de 5 à 10 mg (soit 3,25 à 6,25 mg d'hydrate) par kilogramme d'animal.

Nous avons alors procédé à de nouvelles injections de KCl et de Ac/C comme précédemment.

Leur différenciation s'est montrée, dans tous les cas (7 fois sur 7), manifeste. Elle l'est spécialement lorsque ces produits sont injectés par la voie intraveineuse : l'action de KCl est renforcée d'emblée alors que celle de l'Ac/C est inversée (*fig.*). Par la voie intra-artérielle on constate que l'hypertension produite par KCl est maintenue ou augmentée alors que celle que produit Ac/C est supprimée en général, parfois seulement diminuée.

L'inversion par l'hexaméthonium de l'Ac/C persiste pendant un temps prolongé, jusqu'à 2 h pour les doses que nous avons utilisées.

D'autres auteurs (6) avaient constaté avant nous que des doses un peu plus faibles d'hexaméthonium produisaient l'inversion passagère de l'hypertension cholinique.



Chien ♀ (12 kg) : Chloralosé, respiration artificielle. Vagotomie double, 0,001 g de sulfate d'atropine par kilogramme. Pression carotidienne avec repères en centimètres de mercure. L'animal reçoit par la voie intraveineuse : en 1 et 3, en K : 0,015 g de KCl par kilogramme; en 2 et 4, en A. C. : 200 μg d'acétylcholine par kilogramme; et entre 2 et 3, 0,01 g par kilogramme d'hexaméthonium (exprimé en dibromure). *En bas à droite*, les temps (5 s).

Ainsi l'hexaméthonium apporte une preuve supplémentaire de la dissociation qu'il faut établir entre l'ion potassium et l'acétylcholine en ce qui concerne leur action adrénalinogène.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) R. Hazard, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1455.

(2) R. Hazard, *C. R. Soc. Biol.*, 136, 1942, p. 459-460.

(3) R. Hazard et A. Quinquaud : *a. XVIe Réunion de l'Association des Physiologistes de langue française* (*J. Physiol.*, 40, 1948, p. 215 A-216 A); *b. C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 51-53.

(4) R. Hazard et J. Cheymol, *C. R. Soc. Biol.*, 137, 1943, p. 280-281.

(5) R. Hazard et A. Rénier-Cornec, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 347.

(6) R. W. Gardier, B. E. Abreu, Alice B. Richards et H. C. Herrlich, *J. Pharmacology and Experim. Thérap.*, 130, nº 3, 1960, p. 340-345.

MICROBIOLOGIE. — *L'activité bactériocinique des neurotoxines des germes Gram-négatifs.* Note (*) de M. **Ion Mesrobeanu**, Mme **Lydia Mesrobeanu**, Mlles **Irina Croitoresco** et **Natalia Mitrica**, présentée par M. Pierre Lépine.

Les neurotoxines des germes Gram-négatifs ont une action bactériocinique remarquable tant sur les cultures microbiennes Gram-négatives que sur certaines cultures Gram-positives.

Dans des publications antérieures (1) nous avons démontré la possibilité d'isoler, à partir des autolysants, des germes Gram-négatifs des substances de nature lipoprotéique, thermolabiles et antigéniques, qui par inoculation aux animaux de laboratoire déclenchaient des phénomènes neurotoxiques similaires à ceux provoqués par l'injection des neurotoxines des bacilles Shiga.

Les études immunologiques ont démontré que ces substances représentent la lipoprotéine de l'endotoxine glucido-lipido-polypeptidique. Les variantes R possèdent également des neurotoxines, mais du point de vue sérologique elles sont distinctes de celles des variantes S.

Nous avons démontré que l'endotoxine O est capable d'induire chez le Lapin la formation de deux anticorps : l'un réagissant avec la fraction lipopolysaccharidique et l'autre avec la fraction lipoprotéique. A la suite de ces recherches nous avons proposé qu'on renonce à considérer le lipopolysaccharide comme une « endotoxine O purifiée », étant donné qu'il représente seulement une fraction du complexe glucido-lipido-polypeptidique.

Nos recherches ont démontré le rôle important joué par la fraction protéique de l'endotoxine O dans la toxicité des germes Gram-négatifs.

L'importance des neurotoxines du point de vue clinique, dans les infections dues aux germes Gram-négatifs, devra être également reconsidérée. Nous avons récemment pu isoler (2), à partir des urines des malades infectés avec des colibacilles, pyocyaniques et proteus, des neurotoxines solubles qui sont similaires du point de vue chimique, biologique et sérologique à celles isolées à partir du germe infectant. Ces neurotoxines sont absorbées par l'organisme humain, fait démontré par une faible quantité d'anticorps spécifiques mis en évidence dans le sang circulant.

Sur les cultures de tissus les neurotoxines solubles dans l'urine, ainsi que celles isolées du germe infectant, ont un effet cytopathogène intense, rapide et irréversible.

Gœbel et coll. (3) dans leurs recherches concernant les relations entre l'endotoxine O et les colicines K et V sont arrivés à la conclusion que ces substances sont identiques à l'endotoxine O et que le pouvoir bactériocinique est localisé dans sa fraction polypeptidique.

Ces recherches nous ont incité à étudier le comportement des neurotoxines en ce qui concerne le pouvoir bactériocinique, pour apporter encore une preuve biologique que les neurotoxines représentent la fraction polypeptidique des endotoxines O.

Nous avons utilisé les neurotoxines suivantes : *S. typhimurium* var. S et R (souches Bucarest), *Shiga* var. S et R (souches Bucarest), *Coli* S (souche LM); *Coli* R (souche Bruxelles), *Pyocyaneus* (souches SAN et 1250), *Proteus* ($X_{19}O$ et quatre souches provenant d'urocultures), *Serratia marcescens* (souche LM).

Toutes ces neurotoxines ont manifesté un pouvoir bactériocinique très intense sur la souche dont elles dérivent, y compris les colicines et pyocines, ce qui différencie nos préparations des colicines et pyocines décrites jusqu'à présent, inactives sur les souches génératrices. Ces neurotoxines ont été bactériociniques sur toutes les souches utilisées comme indicateurs et sur tous les germes Gram-négatifs essayés (Entérobactéries : dysentériques, *Coli*, *Serratia*, *Proteus* et pryocyanique, différentes souches). De plus, nous avons constaté pour les neurotoxines *Coli* LM, *Shiga* S et R, *S. typhimurium* S et R, *Proteus* essayées qu'elles possèdent un pouvoir bactériocinique encore plus remarquable sur certaines des cultures Gram-positives (staphylocoques, streptocoques, *B. subtilis*, *B. megatherium*).

Ces faits apportent des aspects nouveaux au problème des bactériocines.

Il ressort que leur activité n'a pas de liaison avec la spécificité sérologique et que les récepteurs des cellules indicatrices sont identiques pour nos préparations.

L'activité bactériocinique a été étudiée sur des milieux solides et liquides. Pour une neurotoxine *S. typhimurim* S nous avons trouvé que 0,4 μg N est capable d'exercer une zone nette d'inhibition de la culture homologue. Dans le tube de culture, 4 μg N inhibe totalement le développement de $1,5.10^5$.

Toutes les endotoxines O essayées (*Typhi* O_{901}, *Typhi* Vi, *Para* B, *Schmitz*, *Flexner*, *Sonne*, *Shiga*, *Coli*, *Proteus*, *Pyocyaneus* et *Serratia*), extraites par la technique à l'acide trichloracétique, n'ont exercé aucun pouvoir bactériocinique.

De même, les surnageants des autolysats microbiens après l'isolement à pH 3,5 des neurotoxines selon la méthode préconisée par nous, autolysats qui contiennent l'endotoxine thermostable, n'ont manifesté, après purification et concentration, aucun pouvoir bactériocinique. Les lipopolysaccharides préparés selon la méthode de Westphal sont dépourvus également d'activité.

Les cinq souches de bacilles *Proteus* étudiées, parmi lesquelles la souche $X_{19}O$, ont élaboré des neurotoxines avec un pouvoir bactériocinique remarquable tant sur la souche homologue que sur toutes les

souches Gram-négatives expérimentées (*S. typhimurium* S et R, *Pyocyaneus*, *Serratia* et *Coli*). C'est donc pour la première fois que des bactériocines sont extraites à partir de cette espèce.

Les neurotoxines solubles, isolées à partir des urines infectées avec colibacilles, ont présenté un pouvoir bactériocinique similaire à celui présenté par la neurotoxine extraite à partir du germe infectant.

Par l'action de la chaleur il est possible de séparer l'action toxique de l'action bactériocinique, celle-ci résistant à des températures qui détruisent le pouvoir neurotoxique.

Nous confirmons l'observation de Gœbel, faite sur les colicines, selon laquelle dans un flux continu de production certains lots de neurotoxines ayant toutes les qualités antigéniques, sérologiques et toxiques, sont dépourvus des qualités bactériociniques (expériences sur neurotoxines de *S. typhimurium* et *Coli*).

Les sérums antiendotoxine O et antineurotoxine inhibent l'activité bactériocinique homologue.

Les détails de nos expériences seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) L. Mesrobeanu, I. Mesrobeanu et N. Mitrică, *Arch. roum. Path. exp. et Microbiol.*, 20, 1961, p. 399; 21, n° 31, 1962, p. 349, 545 et 703; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1423.

(2) L. Mesrobeanu et coll., *The Lancet*, 16 novembre 1963, p. 1067.

(3) W. F. Gœbel, *Rockefeller Inst. Quart.*, 51, 1961; *Proc. nat. Acad. Sci.* (Washington), 48, 1962, p. 214.

(*Institut Cantacuzène, Bucarest.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Influence de la nature de la paroi bactérienne sur la pénétration des histones.* Note (*) de MM. **Jean Guillaume**, **Jean-Claude Derieux** et **Roger Osteux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La pénétration des histones dans la cellule est dépendante de la température chez *Escherichia coli;* elle est au contraire constante chez le Staphylocoque.

Les histones riches en arginine (HA) [1], sont retenues au niveau des enveloppes les plus externes d'*Escherichia coli*, quelle que soit la température; cette réaction, non spécifique, n'est pas léthale pour la bactérie [2]. Par contre la fixation des HA au niveau de la membrane et du cytoplasme est fonction du taux de croissance à la température envisagée et provoque la mort cellulaire.

L'absence d'activité bactéricide à 4°C des HA et de la polymyxine, vis-à-vis de différentes espèces à Gram négatif [3], nous a paru liée à un défaut de la pénétration des polypeptides basiques à travers la paroi. Ceci nous a amenés à étendre notre étude à des bactéries à Gram positif dont la paroi est de structure simple, et pauvre en lipides.

1. *Activité bactéricide.* — Sur le tableau I sont portées les concentrations minimales bactéricides des deux polypeptides, par contact durant 1 h avec les suspensions bactériennes. Alors que l'activité bactéricide des deux substances vis-à-vis d'*E. coli* est nulle à 4°C, elle reste constante quelle que soit la température d'incubation vis-à-vis du Staphylocoque. Il ne s'agit pas d'une interréaction entre cellules et polypeptide, car dans un mélange des deux germes mis en présence des HA à 0°C, seul le Staphylocoque est tué.

TABLEAU I.

Substance bactéricide.	Température (°C).	*E. coli* 36 B.	St. Oxford.
Histones	37	7,5	10
	4	>500	10
Polymyxine	37	2,5	1,5
	4	>50	1,5

2. *Modifications de la perméabilité cellulaire.* — On pouvait penser que les HA agissaient différemment sur l'une et l'autre espèces bactériennes. Chez les bactéries à Gram négatif, les HA provoquent des lésions de la membrane [4]; le tableau II montre qu'il en est de même pour le Staphylocoque. Les bactéries cultivées en présence de phosphate ^{32}P sont, après lavages, soumises à l'action des HA, puis la radioactivité du surnageant est mesurée. Une proportion importante du phosphore incorporé sort de la cellule en contact avec les HA à 37°C; à 0°C cet effet n'est observé que pour le Staphylocoque.

TABLEAU II.

(Résultats exprimés en pour-cent de radioactivité sortie dans le milieu extérieur par rapport à la radioactivité incorporée.)

Concentrations en HA (μg/ml).	*E. coli* K 12.		St. Oxford.	
	4°C.	37°C.	4°C.	37°C.
0	2,75	6,75	1,65	2,55
200	7,05	11,70	15,50	16,10
500	7,00	19,60	13,80	17,10

3. *Fixation.* — Les quantités des HA fixées par un nombre déterminé de bactéries durant 1 h, sont évaluées par mesure de l'activité bactéricide du surnageant. La fixation du polypeptide sur le Staphylocoque est identique, aux deux températures d'incubation essayées (tableau III) et quel que soit l'état de la cellule (vivante ou tuée par exposition au rayonnement ultraviolet); elle est nettement diminuée à 4°C pour *E. coli* et correspond aux molécules des HA retenues à la surface de la cellule.

TABLEAU III.

(Microgrammes d'HA fixées par 5.10^8 bactéries.)

	E. coli 36 B.	St. Oxford.
37°C	320	200
4°C	148	200

A la perte d'activité des polypeptides basiques vis-à-vis d'*E. coli* à 4°C, on peut donc opposer leur action bactéricide constante, vis-à-vis du Staphylocoque. La fixation au niveau de la membrane ne semble pas responsable des différences d'activité, sinon il faudrait admettre l'existence de sites vulnérables influencés par la température chez *E. coli* et indépendants d'elle chez le Staphylocoque. Il est plus vraisemblable de penser que la paroi des bactéries à Gram négatif forme une barrière à la pénétration des polypeptides basiques à basse température.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) J. GUILLAUME, J. C. DERIEUX et R. OSTEUX, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1942.
(2) J. GUILLAUME, R. OSTEUX et J. C. DERIEUX, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2095.
(3) J. GUILLAUME, J. C. DERIEUX, G. MARTIN et R. OSTEUX, *Ann. Inst. Pasteur*, Lille, 13, 1962, p. 1.
(4) J. GUILLAUME, J. C. DERIEUX et R. OSTEUX, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1070.

(*Institut Pasteur de Lille.*)

VIROLOGIE. — *Remarques sur l'isatine β-thiosemicarbazone et sur quelques inhibiteurs du développement viral* (1). Note (*) de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action de divers composés capables de remplacer la guanidine pour le mutant exigeant du poliovirus a été étudiée sur la souche sauvage et son mutant guanidine-résistant. Le seul lien entre ces corps est la présence d'un radical amino. Certaines substances ne sont pas inhibitrices, d'autres inhibent la souche sauvage à l'exclusion du mutant guanidine-résistant.

La recherche de composés inhibant le développement des virus sans nuire à la cellule hôte a permis de reconnaître les propriétés antivirales sélectives de substances, au nombre desquelles : L-arginine, DL-lysine, DL-ornithine, histidine [(2), (3)], tryptophane (3), glycine (4), phénylsérine (5), acide guanido-acétique (2), diverses amidines [(3), (6)], diverses substances possédant un radical dithiobiuret (7) ou thiosemicarbazone (8). Parmi celles-ci, l'isatine β-thiosemicarbazone est l'une des plus anciennement connues et l'une de celles aussi qui ont été utilisées avec le plus de succès dans la thérapeutique des viroses animales. La seule partie commune de ces corps est le radical amino. La ténuité et le défaut d'originalité de ce lien structural n'a point incité à envisager un mécanisme d'action unique. Cependant, les données concernant la physiologie du développement du poliovirus viennent aujourd'hui, à notre étonnement, confessons-le, imposer la conclusion qu'il faut y songer.

Une souche originale de poliovirus du type I, sensible à la guanidine, peut donner naissance à un mutant résistant dont le développement est insensible à la guanidine 10^{-3} M, lequel peut engendrer à son tour un mutant guanidine-exigeant (9). Celui-ci ne se développe pas du tout dans des cellules maintenues dans les milieux habituels, alors qu'il se multiplie en présence de guanidine qui peut être remplacée par de nombreuses substances (10). La guanidine, active pour le mutant guanidine-exigeant, inhibe le développement de la souche sauvage originale; elle est sans effet sur la souche guanidine-résistante. Comment vont se comporter les remplaçants de la guanidine ? Leur action sur le développement viral a été étudiée au cours d'un cycle unique. L'examen du tableau ci-contre révèle que les substances actives à l'égard du mutant exigeant doivent être classées en plusieurs groupes.

Le groupe A comprend les corps dépourvus d'action inhibitrice sur les souches sauvage et guanidine-résistante. Notons que la semicarbazide (2.10^{-2}M) et la glutamine (2.10^{-3}M) accélèrent le développement et augmentent deux à quatre fois le rendement en virions.

		Concentration en M.10^{-3}.	Poliovirus I, souche sauvage.	résistante à la guanidine 10^{-3} M.	guanidine exigeante.
A.	Glutamine	2	>	o	+
	Semicarbazide	20	>	o	+
	Sels d'ammonium	10	o	o	+
	Agmatine	2	o	o	+
B.	Guanidine	1	i	o	+
	Méthylguanidine	10	i	o	+
	N, N-diméthylguanidine	4	i	o	+
	L(—)-arginine	10	i	o	+
	L(+)-ornithine	20	i	o	+
	Glycine	20	i	o	+
C.	Isatine β-thiosemicarbazone	0,04	i	i<	+
	Thiourée	10	i	i<	+
	Thiosemicarbazide	10	i	i<	+
	Uracile	4	i	i	+
D.	Aminoguanidine	20	i	—	+
	Créatine	3	i	—	+
	N-carbamylglycine	10	i	—	+
	Acide guanidoacétique	10	i	—	—
	Carbazide	10	i	—	—
	Guanylurée	10	i	—	—
	Citrulline	20	i	—	—
E.	Urée	100	i	i	o

>, favorise le développement; i, inhibe le développement; i<, pouvoir inhibiteur diminué; o, pas d'inhibition ou inactif pour le mutant guanidine-exigeant; +, actif pour le mutant guanidine-exigeant; —, non étudié.

Le groupe B réunit les substances qui inhibent la souche sauvage et sont sans effet sur le mutant guanidine-résistant.

Le groupe C rassemble les composés qui inhibent la souche sauvage et aussi le mutant guanidine-résistant. Il convient cependant de noter que la sensibilité de celui-ci à l'isatine β-thiosemicarbazone, si elle n'est pas totalement abolie, est notablement diminuée. Le rendement pour des concentrations de 2, 4 et 8.10^{-5}M est respectivement 12, 7 et 0,6 % pour la souche sauvage, 54, 43 et 26 % pour le mutant guanidine-résistant [11]. La sensibilité du mutant guanidine-résistant à la thiosemicarbazide et à la thiourée est aussi diminuée. C'est ainsi que le développement de la souche sauvage est quasiment nul en présence de thiourée $M.10^{-1}$ et de 33 % pour une concentration de 10^{-2}M, alors que, pour le mutant guanidine-résistant, le rendement est de 43 et 72 % pour des concentrations respectives de 20 et $2M.10^{-2}$.

Le groupe D rapproche, arbitrairement peut-être, des inhibiteurs pour la souche sauvage encore en attente parce qu'incomplètement étudiés. Ceux d'entre eux qui ont été examinés sont actifs à l'égard du mutant

guanidine-exigeant. Pour autant qu'on puisse faire des prévisions en ce domaine, la plupart des représentants de ce groupe sont appelés à entrer dans le groupe B.

Le groupe E comprend exclusivement l'urée, inactive pour le mutant guanidine-exigeant. Le mutant guanidine-résistant est, on le sait, sensible à l'urée et le mutant urée-résistant est sensible à la guanidine ([12]).

Une remarque s'impose quant aux effets de la substitution de l'oxygène par le soufre. Le mutant guanidine-résistant, aussi sensible à l'urée que la souche sauvage, présente une sensibilité diminuée à la thiourée. L'urée est inactive à l'égard du mutant guanidine-exigeant alors que la thiourée est active. La semicarbazide favorise le développement de la souche sauvage alors que la thiosemicarbazide est inhibitrice. Il est intéressant de rappeler que, au contraire du dérivé thiosemicarbazone, les dérivés semicarbazone et amidinohydrazone de l'isatine sont dépourvus d'action virostatique ([13]).

Considérons maintenant l'ensemble des données. L'activité d'un corps pour le mutant exigeant n'est manifestement pas liée à son pouvoir inhibiteur pour le type sauvage (groupe A). L'activité inhibitrice à l'égard de la souche sauvage et la présence d'un radical carbamido ne suffisent pas à conférer l'activité pour les souches exigeantes (groupe E). Cependant, de nombreux corps *actifs* à l'égard du mutant guanidine-exigeant sont inhibiteurs pour le type sauvage et sans effet sur le mutant guanidine-résistant (groupe B). Les mutations conférant la résistance à la guanidine confèrent donc la résistance à une série de corps actifs. Cependant, l'acquisition de la résistance à la guanidine n'a pas pour corollaire une résistance complète aux agents actifs envers le mutant guanidine-exigeant (groupe C). On doit insister ici sur l'utilité pour l'analyse de l'effet des inhibiteurs de recherches comparatives systématiques sur des virus comportant des souches sensibles, résistantes et exigeantes.

Tous les corps étudiés possèdent en commun la propriété de satisfaire les besoins du mutant guanidine-exigeant. Cette propriété serait, selon nous ([10b]), l'apanage d'une substance possédant un radical guanyl, guanidino ou uréido. Les corps efficaces dépourvus de ce radical agiraient comme donateurs de NH_2 pour la biosynthèse des composés actifs. Quant à l'action de ces composés, elle porterait, non sur le métabolisme cellulaire, mais sur la structure secondaire, tertiaire ou quaternaire d'une protéine virale ([14]).

Quoi qu'il en soit, il est manifeste que nombre d'antiviraux sélectifs et parmi eux l'isatine β-thiosemicarbazone, d'une part remplacent la guanidine pour le développement du mutant guanidine-exigeant et, d'autre part, voient leur activité modifiée par les mutations qui confèrent la résistance à la guanidine. L'effet des antiviraux sélectifs en question est donc liée à la présence des structures responsables de l'activité de la guanidine. Ainsi une série de composés possédant une activité anti-

virale et dont le seul lien de parenté chimique est la présence d'un radical amino se trouvent avoir un mode d'action commun et appartenir, en dépit des diversités de leur structure, à une famille inhibitrice homogène dont certains membres sont des agents chimiothérapiques efficaces.

(*) Séance du 3 février 1964.

[1] Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

[2] M. D. EATON, B. MAGASANIK, M. E. PERRY et D. KARIBIAN, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 77, 1951, p. 505-508.

[3] M. E. RAFELSON, H. E. PEARSON et R. J. WINTZLER, *Arch. Bioch.*, 29, 1950, p. 69-74.

[4] C. RAPPAPORT, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 91, 1956, p. 464.

[5] M. W. PONS et W. S. PRESTON, *Virology*, 15, 1961, p. 164-172.

[6] M. D. EATON, C. G. LEVENSON et M. PERRY, *J. Immunol.*, 68, 1952, p. 1-9; L. MC CLELLAND et C. E. VAN ROOYEN, *Can. J. Res.*, 27 (Sec. E), 1949, p. 177-185.

[7] A. GIRARD, A. RAY, A. VAISMAN, J. EVENO et H. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 164.

[8] D. HAMRE, K. A. BROWNLEE et R. DONOVICK, *J. Immunol.*, 67, 1951, p. 305-312; R. L. THOMPSON, M. L. PRICE et S. A. MINTON, Jr., *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 78, 1951, p. 11-13; R. L. THOMPSON, S. A. MINTON, Jr., J. E. OFFICIER et G. H. HITCHINGS, *J. Immunol.*, 70, 1953, p. 229-234; S. A. MINTON, Jr., J. E. OFFICIER et R. L. THOMPSON, *Ibid.*, 70, 1953, p. 222-228; D. J. BAUER, *Brit. J. Exp. Path.*, 36, 1955, p. 105-114; D. J. BAUER et P. W. SADLER, *Nature*, 190, 1961, p. 1167-1169; D. G. O. SULLIVAN et P. W. SADLER, *Ibid.*, 192, 1961, p. 341-343; K. B. EASTERBROOK, *Virology*, 17, 1962, p. 245-251.

[9] B. LODDO, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sperim.*, 38, 1962, p. 1047.

[10] *a*. A. LWOFF, A. KOCH et M. LWOFF, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5228-5231; *b*. A. LWOFF, M. LWOFF et A. KOCH, *Ibid.*, 257, 1963, p. 4068-4070.

[11] C'est au Docteur D. J. Bauer que nous devons l'isatine β-thiosemicarbazone.

[12] A. LWOFF, M. LWOFF et A. KOCH, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3702.

[13] F. W. SHEFFIELD, D. J. BAUER et S. M. STEPHENSON, *Brit. J. Exp. Path.*, 41, 1960, p. 638-647; D. J. BAUER et P. W. SADLER, *Brit. J. Pharm. Chem.*, 15, 1960, p. 101-110.

[14] A. LWOFF et M. LWOFF, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 469-504. A. LWOFF, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 159-174; A. LWOFF et M. LWOFF, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5001; A. LWOFF et M. LWOFF, *Ibid.*, 258, 1964 (à paraître).

(*Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude immunologique de la réaction Gm/anti-Gm.* Note (*) de M. **Roger Audran** et Mme **Marion Steinbuch**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

La formation d'un complexe au cours de la réaction Gm/anti-Gm a pu être démontrée en absorbant spécifiquement l'activité anti-Gm (*a*) d'un sérum à l'aide de γ-globulines Gm (*a* +) combinées à un support cellulosique.

Les groupes sériques Gm (Gm étant l'abréviation de γ-globuline) comprennent actuellement plusieurs facteurs ([2]) qui peuvent être déterminés à l'aide de sérums anti-Gm provenant de sujets normaux ([3]). Ces sérums anti-Gm ont la propriété d'agglutiner les globules rouges humains O Rh positif sensibilisés par certains anticorps anti-D incomplets de nature γ-globulinique. Cette réaction d'agglutination peut être inhibée par certains sérums humains normaux, dits Gm(+), car ils possèdent un facteur Gm inclus dans leurs γ-globulines 7 S.

Nous avons montré précédemment que l'activité anti-Gm était supportée par une euglobuline d'indice de sédimentation 19 S, ayant la mobilité immunoélectrophorétique de la β_2-macroglobuline ([1]).

Dans la présente Note, nous avons étudié par une méthode immunochimique le système sérologique Gm/anti-Gm en vue de montrer la formation d'un complexe Gm/anti-Gm.

Les facteurs Gm étant localisés dans les γ-globulines 7 S du sérum, des préparations de γ-globulines 7 S dont la pureté a été vérifiée par immunoélectrophorèse ont été obtenues (après une première purification par le rivanol) à l'aide de la méthode de Stanworth ([4]) à partir d'un sérum Gm (*a*+) d'une part, à partir d'un sérum Gm (*a*—) d'autre part. Les γ-globulines appartenant à chacun des types Gm (*a*) ont été combinées à de la para-aminobenzyl-cellulose diazotée, l'avantage de cette combinaison étant de pouvoir séparer le support cellulosique, donc les γ-globulines, par centrifugation à partir du milieu sérique [sérum anti-Gm (*a*)] auquel cette combinaison sera ajoutée.

1. *Préparation de la combinaison PAB-cellulose/γ-globuline.* — La para-aminobenzyl-cellulose (PAB-cellulose) est diazotée de la façon suivante : 2,5 g de PAB-cellulose sèche préalablement lavés par Na_2HPO_4 0,1 M sont remis en suspension dans 90 ml de HCl N. On leur ajoute goutte à goutte 0,25 ml de $NaNO_2$ à 10 % en contrôlant la réaction avec du papier amido-ioduré. Après lavage avec successivement 125 ml de $NaCH_3COO$ à 5 %, 125 ml d'urée à 5 % et 125 ml d'eau, la PAB-cellulose diazotée est mise en suspension dans du ClaN à 9 ‰. Toutes les opérations précédentes ont été effectuées à une température voisine de 0°.

On procède alors à la combinaison du support diazoté avec les γ-globulines. La PAB-cellulose diazotée est mise en suspension dans 25 ml

de Na_2HPO_4 0,1 M à 4°. Le pH initial de 7,9 est porté à 8,9 par addition de NaOH N. On ajoute 3 ml de γ-globulines à 7,2 g/l et l'on soumet à l'agitation pendant 30 mn à 4°.

Le produit est lavé par Na_2HPO_4 0,1 M (600 ml), par NaCl à 5 % (600 ml) et enfin par NaCl à 9 ‰. On s'assure de la combinaison de la γ-globuline au support cellulosique : l'absorption d'un antisérum total par cette préparation entraîne en effet la disparition de la ligne immunoélectrophorétique correspondant aux γ-globulines.

2. *Action de la γ-globuline combinée au support cellulosique sur un sérum anti-Gm (a).* — Dans la présente expérience, un volume des combinaisons précédentes de γ-globulines Gm (*a*+) et Gm (*a*—) est mis en contact avec 10 volumes d'un sérum anti-Gm (*a*). Après 15 mn d'agitation du mélange, la combinaison γ-globuline/support cellulosique est facilement séparée du sérum anti-Gm (*a*) par centrifugation en raison de la taille et de la densité des particules cellulosiques. L'activité anti-Gm (*a*) est alors recherchée dans les deux échantillons de sérum anti-Gm (*a*) ainsi traités.

Le sérum anti-Gm (*a*) traité par les γ-globulines Gm (*a*+) combinées a perdu toute activité anti-Gm (*a*), alors que le sérum anti-Gm (*a*) traité par les γ-globulines Gm (*a*—) combinées a conservé son activité anti-Gm (*a*). La combinaison PAB-cellulose/γ-globuline Gm (*a*+) permet donc de fixer et de retirer sélectivement l'activité anti-Gm (*a*) d'un sérum anti-Gm (*a*). Il s'agit bien d'une réaction spécifique et non d'une réaction analogue à la fixation du facteur rhumatoïde sur des γ-globulines agrégées par chauffage, car le complexe formé par les γ-globulines Gm (*a*—) a un comportement différent du complexe formé par les γ-globulines Gm (*a*+).

L'existence d'une union entre l'anti-Gm (*a*) et les γ-globulines Gm (*a*+) au cours de leur interaction se trouve ainsi démontrée.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) R. Audran et J.-M. Fine, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 199.
(2) R. Grubb, *Nature*, 189, 1961, p. 845.
(3) L. Ropartz, P. Rousseau, Y. Hémet et L. Rivat, *Nature*, 188, 1960, p. 156.
(4) D. Stanworth, *Nature*, 188, 1960, p. 156.

(*Centre National de Transfusion sanguine, 6, rue Alexandre-Cabanel, Paris, 15e.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Influence de la force ionique sur les réactions des anticorps anti-RNA avec divers polyélectrolytes.* Note (*) de MM. **Emanoil Barbu**, **Jean-Pierre Dandeu** et **Gérard Quash**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans un précédent travail ([1]) nous avons montré, par immunoélectrophorèse, que les anticorps anti-RNA, présents dans les sérums des animaux immunisés à l'aide de ribosomes, sont des γ-globulines et nous avons pu séparer deux fractions *a* et *b* de γ-globulines anti-RNA. Les anticorps de la fraction *a* donnent des réactions de précipitation avec tous les RNA et polyribonucléotides tandis que ceux de la fraction *b* ne précipitent qu'en présence de certains d'entre eux [([1]), ([2])]. Les sérums humains et ceux d'animaux non immunisés contiennent également des γ-globulines présentant des réactions de précipitation comparables à celles-ci ([3]), et surtout à celles de la fraction *b*, mais dans ces sérums elles se trouvent en très faible quantité (0,1 à 0,3 mg/ml), tandis que dans les sérums des animaux immunisés à l'aide de ribosomes ces γ-globulines peuvent atteindre 1 à 2 mg/ml.

Le caractère particulier des γ-globulines fraction *a* s'était précédemment manifesté ([1]), d'une part lors de l'électrophorèse, par leur situation dans le groupe le plus basique des γ-globulines et, d'autre part, par leur adsorption préférentielle sur la bentonite.

Ces faits nous ont conduits à étudier ici les conditions d'interaction de ces γ-globulines avec divers polyélectrolytes. A titre de comparaison nous effectuons les mêmes réactions de précipitation à l'aide de γ-globulines provenant d'animaux non immunisés ou bien immunisés à l'aide d'autres antigènes.

Toutes les expériences sont effectuées, sauf indication contraire en solution de NaCl 0,14 M tamponnée, à pH 7,6 à l'aide de tri-(hydroxyméthyl)-aminométhane 0,01 M. Le même milieu sert pour le lavage des précipités; ceux-ci sont dosés selon les méthodes précédemment décrites ([4]).

Les γ-globulines fractions *a* et *b* sont précipitées à l'aide de polynucléotides à partir d'un sérum de cheval antiribosomes de *Proteus vulgaris*; elles sont ensuite extraites des précipités et purifiées par plusieurs précipitations, selon les méthodes précédemment décrites ([1]). Il est nécessaire d'effectuer au moins deux précipitations, car le premier précipité contient jusqu'à 40 % de γ-globulines qui ne précipitent plus lors d'une seconde mise en contact avec les polynucléotides. Les γ-globulines témoins sont obtenues après deux précipitations en présence de sulfate d'ammonium à 33 % de saturation.

L'examen des résultats du tableau I nous permet de faire les constatations suivantes : Les γ-globulines fraction *a* donnent des réactions de précipitation non seulement avec le RNA et les polyribonucléotides mais également avec le DNA, le sulfate de dextrane et l'héparine. Toutefois des différences

quantitatives apparaissent entre les précipitations d'une part, des RNA ou des polyribonucléotides et, d'autre part, celles des autres polyélectrolytes : le RNA, le Poly A et le Poly C précipitent 85 à 90 % de ces γ-globulines tandis que le DNA n'en précipite que 35 à 40 %, le sulfate de dextrane 55 à 60 % et l'héparine 60 à 65 %. Ces différences sont très nettes en présence de NaCl 0,3 M : il n'y a plus de précipitation avec le DNA, l'héparine et le sulfate de dextrane, tandis qu'il n'y a qu'une légère diminution de la quantité maximale de γ-globulines précipitées avec le RNA.

La précipitation de 35 % de la fraction *a* en présence de DNA n'indique pas une hétérogénéité de cette fraction; il ne s'agit que d'une condition particulière de répartition des protéines entre la solution et le précipité en fonction de la concentration saline. En effet, la quantité de γ-globulines dans le précipité est inversement proportionnelle à la force ionique. Elle est nulle en NaCl 0,2 M, mais peut atteindre en NaCl 0,04 M, 77 % de la protéine mise en œuvre.

La précipitation de la fraction *a* en présence de DNA n'a lieu qu'en excès de protéine tandis que celle en présence de RNA, de Poly C ou de Poly A ([5]) est presque totale même en grand excès de ceux-ci.

Dans nos premières expériences ([2]) nous n'avions pas obtenu une précipitation totale de la fraction *a* en présence de Poly C, comme il est montré ici, car, d'une part la fraction *a* n'était pas suffisamment purifiée et, d'autre part, la préparation de Poly C n'était pas homogène, elle contenait des chaînes de faible poids moléculaire qui se comportaient comme des inhibiteurs.

Les antisérums antiribosomes ne donnent pas de réactions de précipitation en présence de DNA natif de thymus, comme nous l'avons indiqué ([1]); toutefois, lorsque ce DNA est préalablement mis à 37°C pendant 18 h en NaOH 0,5 M nous obtenons des réactions de précipitation même avec les antisérums non fractionnés. Cependant en NaCl 0,3 M le DNA ainsi dénaturé ne donne pas de précipitation, ni avec les antisérums, ni avec la fraction *a*, il se comporte donc à cet égard comme le DNA natif.

Notons que nous n'avons pas obtenu de réactions de précipitation avec les γ-globulines témoins dans aucune des conditions expérimentales du tableau I.

La fraction *a* ne précipite pas en excès de DNA : par exemple 1100 μg de DNA pour 1 mg de γ-globulines. Si nous ajoutons à ce mélange 100 μg de Poly A ou d'un autre polyribonucléotide, nous obtenons une précipitation totale des γ-globulines.

Ceci démontre l'affinité particulière de la fraction *a* pour les polyribonucléotides.

Dans le cas des anticorps anti-DNA il n'y a pas non plus d'inhibition, par le RNA, de la réaction de précipitation du DNA [([6]), ([7])]. De plus, la fixation du complément n'est obtenue qu'avec le DNA dans le cas des anticorps anti-DNA ([6]) et seulement avec le RNA dans le cas des anticorps

anti-RNA ([8]). Toutefois les anticorps anti-DNA pourraient manifester également des interactions avec des ribonucléotides car d'une part, nous avons constaté que la quantité de γ-globulines qui précipitent en présence de Poly I est augmentée dans le cas de sérums de malades atteints de lupus érythémateux et, d'autre part, certains de ces sérums possèdent des γ-globulines qui se fixent sur le nucléole, comme on peut le constater à l'aide d'anticorps fluorescents ([9]).

Tableau I.

Constitution des précipités pour 1 mg *de γ-globulines fraction a.*

Nature du polyélectrolyte.	Polyélectrolyte ajouté (μg).	Milieu NaCl 0,14 M. γ-globulines précipités (μg).	Milieu NaCl 0,14 M. Polyélectrolyte précipité (μg).	Milieu NaCl 0,3 M. γ-globulines précipités (μg).	Milieu NaCl 0,3 M. Polyélectrolyte précipité (μg).
RNA	52	630	45	314	48
	104	790	98	461	95
	208	865	200	648	195
	416	775	305	695	374
Poly C	68	690	55	–	–
	136	712	84	–	–
	272	811	93	–	–
	544	790	94	–	–
	1 088	675	83	–	–
	2 176	568	72	–	–
DNA	13	176	11,5	0	0
	26	259	22	0	0
	52	371	40	0	0
	72	216	42	0	0
	144	0	0	0	0
Héparine	78	500	–	0	0
	156	610	–	0	0
	312	660	–	0	0
	625	640	–	0	0
	1 250	620	–	0	0
	2 500	400	–	0	0
Sulfate de dextrane	78	520	–	0	0
	156	610	–	0	0
	312	600	–	0	0
	625	552	–	0	0
	1 250	400	–	0	0
	2 500	70	–	0	0

En immunisant des animaux à l'aide de *Bacillus anthracis* qui possède une capsule riche en acide polyglutamique, Léonard et Thorne ([10]) ont obtenu des antisérums qui donnent des réactions de précipitation aussi bien avec l'acide polyglutamique qu'avec le DNA ou le RNA, mais ils n'obtiennent cette précipitation qu'à des pH inférieurs à 7 ou bien avec des antisérums dilués quatre fois dans l'eau. Or, dans ces conditions, les inter-

actions non spécifiques sont favorisées; en effet, nous savons que lorsque les sérums anti-ribosomes sont dilués dans l'eau la totalité des γ-globulines pouvant réagir avec les polyribonucléotides se retrouve dans le précipité (1). Cette précipitation est probablement due aux interactions de ces γ-globulines basiques avec d'autres protéines du sérum, interactions favorisées par la faible force ionique du milieu. Ceci est confirmé par le fait que la fraction *a* de γ-globulines, isolée du sérum et purifiée est parfaitement stable dans l'eau et ne précipite que l'orsquon lui ajoute diverses autres protéines.

En conclusion, les γ-globulines fraction *a*, par leur caractère basique, manifestent de fortes interactions avec divers polyélectrolytes acides. Il en est de même pour d'autres protéines basiques, le lysozyme par exemple. Toutefois, contrairement à ce qui se passe avec les autres polyélectrolytes, les interactions de ces γ-globulines avec les ribonucléotides continuent à se manifester même lorsque la force ionique est relativement élevée. Ce comportement est analogue à celui des réactions entre anticorps et antigènes.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) E. Barbu, G. Quash et J.-P. Dandeu, *Ann. Inst. Past.*, 105, 1963, p. 849.
(2) E. Barbu et J.-P. Dandeu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1166.
(3) E. Barbu et J.-P. Dandeu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2948.
(4) E. Barbu, J. Panijel et G. Quash, *Ann. Inst. Past.*, 100, 1961, p. 725.
(5) E. Barbu, G. Quash et J.-P. Dandeu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3523.
(6) M. Seligmann, *Rev. Franç. Ét. Clin. Biol.*, 3, 1958, p. 558.
(7) E. Barbu, M. Seligmann et M. Joly, *Ann. Inst. Past.*, 99, 1960, p. 695.
(8) A. Stahl et E. Barbu, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1816.
(9) M. Seligmann, Communication personnelle.
(10) C. G. Leonard et C. B. Thorne, *J. Immunology*, 87, 1961, p. 175.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Étude cytogénétique de deux tumeurs cancéreuses.* Note (*) de MM. **Jacques Ruffié**, **Pierre Marquès** et Mme **Anne-Marie Mourlan** (1), transmise par M. Albert Vandel.

Des anomalies chromosomiques, considérées par certains auteurs comme spécifiques, ont été signalées dans les cellules cancéreuses humaines [pour bibliographie : *voir* Cottin (2), Cottin et de Grouchy (3)].

Récemment, Grouchy et coll. (4) ont décrit deux cas de tumeurs cancéreuses dont les cellules se caractérisaient par la présence de chromosomes anormaux (K_1 et K_2) retrouvés d'une manière constante, et paraissant dériver d'un même clone cellulaire.

Nous présentons ici deux nouvelles observations où l'on trouve des éléments chromosomiques singuliers.

Matériel et méthode. — Les cellules cancéreuses étudiées proviennent de deux épanchements séreux malins (épanchement pleural et liquide d'ascite). Dans les deux cas, le liquide d'épanchement fut mis en culture en milieu 199 selon la méthode décrite pour l'étude des caryotypes des cellules du sang (5). (Blocage à la colchicine au 3e jour et éclatement par choc hypotonique, fixation et coloration.)

Résultats. — *Observation n°* 1 (Fav..., Ida) : Épanchement apparu chez une malade de 51 ans ayant subi une mammectomie une dizaine d'années plus tôt pour adénocarcinome. Nodules de perméation et épanchement pleural en 1962. Traitée à la radiothérapie et à l'endoxan.

Caryotypes. — Vingt-sept caryotypes ne portant que des chromosomes normaux. Parmi ceux-ci : 18 sont diploïdes, 5 sont hypodiploïdes (45 chromosomes) par suite de l'absence d'un élément (tantôt le 12, le 15, le 18 ou le 20). Comme le chromosome manquant n'est jamais le même, on peut penser que cette perte est accidentelle. Quatre caryotypes sont tétraploïdes ou hypotétraploïdes. Par contre, trois caryotypes se caractérisent par la présence d'un grand chromosome dicentrique (comparable par la taille aux éléments du groupe 1-5). Cet élément, qu'on pourrait appeler K 3, possède deux centromères, l'un submédian, l'autre subterminal. Deux des caryotypes sur trois étant numériquement normaux (soit à 2N, soit à 4N) il n'est pas possible de connaître l'origine exacte du remaniement. Ce chromosome est à l'état haplosomique dans les cellules diploïdes, à l'état disomique dans la cellule tétraploïde (*fig.* 1).

Nombre de chromosomes	45	46	88	90	91	92
Caryotypes normaux	5	18	1	2	0	1
Caryotypes à chromosomes anormaux	1	1	0	0	0	1

Observation n° 2 (Car..., Marie-Françoise) : Femme âgée de 72 ans, avec ascite volumineuse consécutive à un adénocarcinome d'origine sigmoï-

dienne ou peut-être ovarienne. Traitement par cobalthérapie sur maladie évoluant depuis un an.

Caryotypes. — Vingt caryotypes ne portent que des chromosomes normaux. Sur ce nombre : 16 cellules sont rigoureusement diploïdes, 2 sont à 45 chromosomes, par suite de la perte d'un élément du groupe 10-12, 1 est à 48 chromosomes, par suite de la présence d'une paire supplémentaire du groupe 19-20. Il existe aussi une cellule hypotétraploïde (88 chromosomes) ne présentant que des éléments normaux. Par contre, 7 caryotypes se caractérisent par la présence de chromosomes dicentriques de grande taille (groupe 1-5) (K 3) et dans quelques cas, de chromosomes acentriques appartenant aux groupes moyens (6-12) ou petits (17-20).

Parmi ces cellules : 4 sont diploïdes, 1 est à 47 chromosomes par addition d'un élément supplémentaire, 2 sont tétraploïdes (92) ou hypotétraploïdes (91). Le tableau ci-après résume ces résultats :

Nombre de chromosomes	45	46	47	48	88	91	92
Caryotypes normaux	2	16	0	1	1	0	0
Caryotypes à chromosomes anormaux	0	4	1	0	0	1	1

La répartition des anomalies caryotypiques se fait de la manière suivante :

1° *Cellules diploïdes :*

n° 1 : un grand dicentrique (groupe 1-5);

n° 2 : un grand dicentrique (groupe 1-5) + un petit acentrique (19-20);

n°s 3 et 4 : un grand dicentrique (1-5) + deux acentriques moyens (6-12);

n° 5 : deux grands dicentriques (1-5) + deux acentriques moyens (6-12) + trois petits acentriques (17-18).

2° *Cellules tétraploïdes :*

n° 1 : quatre grands dicentriques (1-5), trois petits acentriques (6-12);

n° 2 : huit grands dicentriques (1-5), deux moyens acentriques (6-12), six petits acentriques.

Cette répartition évoque peut-être une évolution clonale, mais on ne possède malheureusement pas assez de préparation pour saisir tous les stades intermédiaires qui permettraient de la suivre en toute certitude.

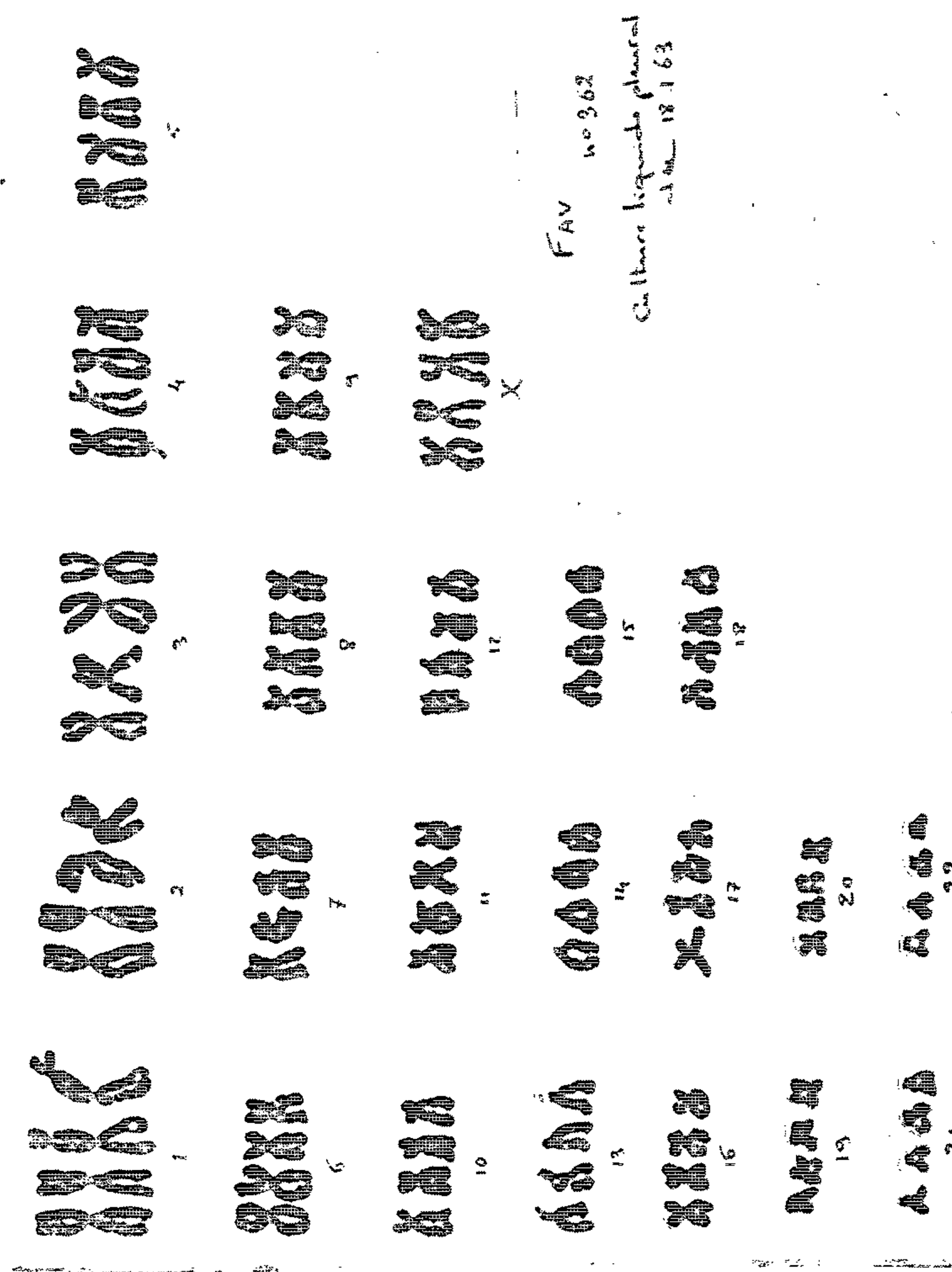
Conclusion. — 1° Certaines cellules d'épanchements malins se caractérisent par des caryotypes *le plus souvent numériquement normaux*, mais portant des grands chromosomes dicentriques à l'état haplo- ou disomique. Ces grands chromosomes qu'on pourrait appeler K 3 sont retrouvés sur les cellules tétraploïdes.

2° Dans certains cas, les cellules présentaient en plus des grands chromosomes dicentriques, des chromosomes acentriques portant sur le groupe

Explication des figures.

Fig. 1. — Cellule tétraploïde.

Fig. 2. — Une paire de chromosomes acentriques en 8. Un grand chromosome dicentrique.



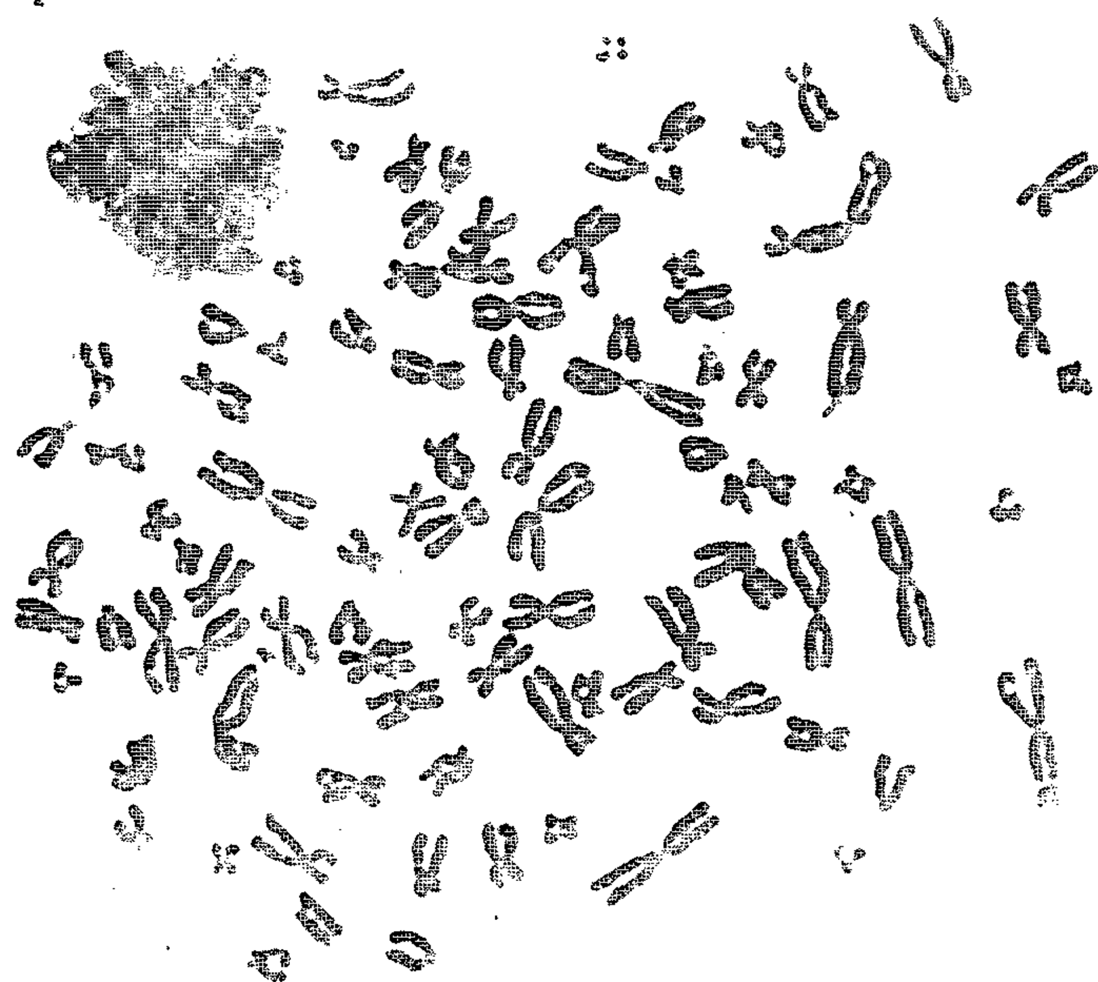


Fig. 1.

PLANCHE II.

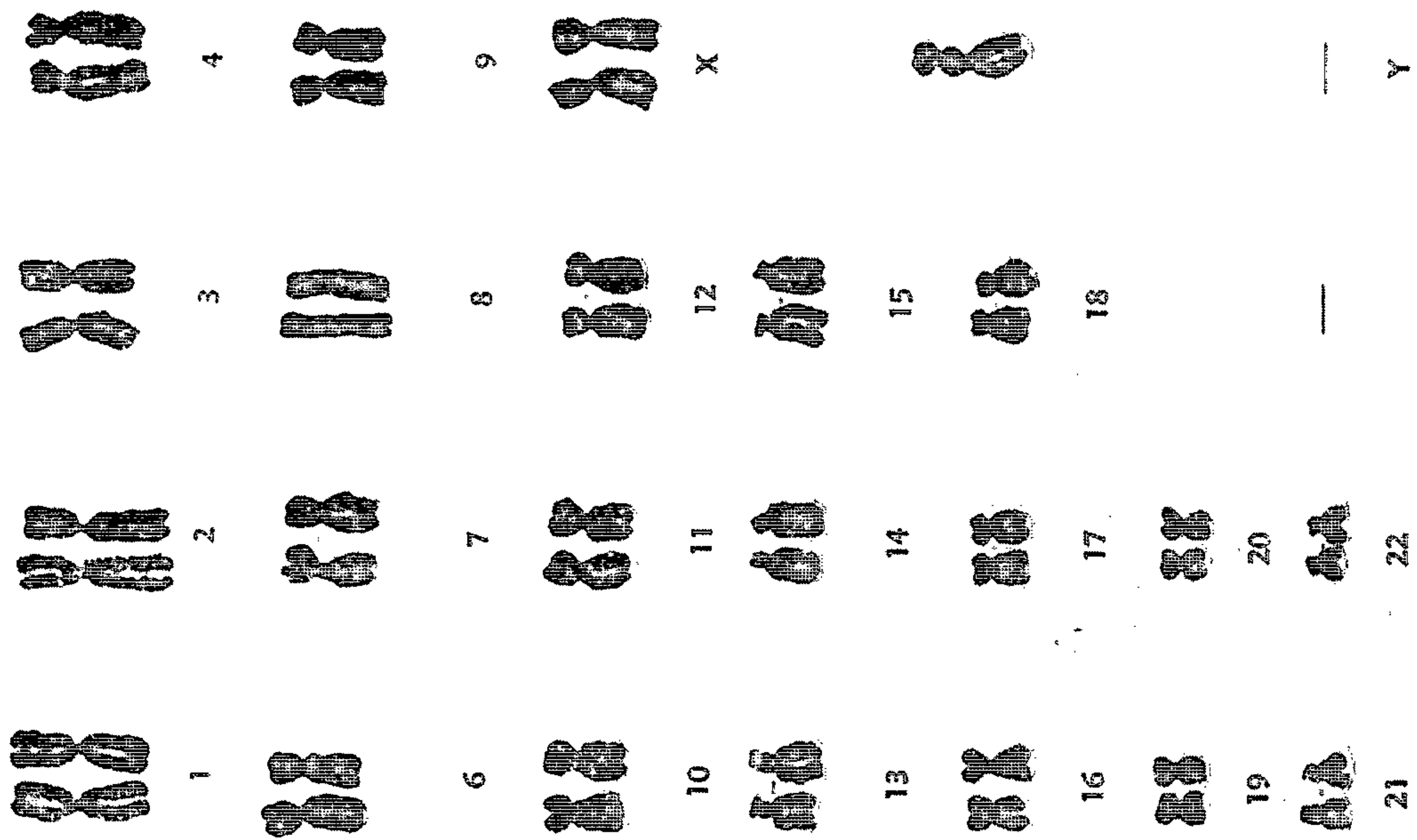


Fig. 2.

moyen ou sur les petits chromosomes. Leur nombre est variable d'une cellule à l'autre, *bien que le nombre total de chromosomes demeure normal.* Ces différents faits évoquent la possibilité d'une évolution clonale.

3° On peut penser que les cellules présentant ces anomalies sont d'origine cancéreuse. Toutefois, la première malade avait été soumise à un traitement radiothérapique, la seconde à la cobalthérapie. Aussi, ne doit-on pas exclure l'éventualité d'anomalies chromosomiques acquises sous l'effet du rayonnement (en particulier en ce qui concerne l'apparition des grands chromosomes dicentriques).

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Malaspina et M. J. Moulin.

(2) S. Cottin, *Thèse Doctorat Médecine*, Paris, 1961.

(3) J. de Grouchy et S. Cottin, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 6, 1961, p. 928.

(4) J. de Grouchy, G. Ballée et M. Lamy, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2046.

(5) J. Ruffié, *Toulouse-Médical*, 63, n° 3, 1962, p. 207-222.

(Centre d'Hémotypologie du Centre National de la Recherche Scientifique, C. H. U. de Purpan, Toulouse.)

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 23 décembre 1963.)

Note présentée le 16 décembre 1963, de M. *J. André Thomas*, Transmission de la souche de carcinome ascitique Krebs 2 de la Souris, par inoculation de fractions acellulaires :

Page 4238, schéma, Exp. I et Exp. VI, *au lieu de* Chrondriomes, *lire* Chondriosomes



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 FÉVRIER 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

M. le **Président** accueillant M. **Gaston Palewski**, Ministre d'État chargé de la recherche scientifique et des questions atomiques et spatiales, qui accompagne une Mission scientifique soviétique, prononce l'allocution suivante :

Monsieur le Ministre,

C'est la deuxième fois, qu'en moins d'une année, vous nous faites l'honneur d'assister à l'une des séances hebdomadaires de notre Académie; soyez-en profondément remercié, nos remerciements s'adressent aussi à M. l'Ambassadeur **François-Poncet**, Membre de l'Académie Française, de l'Académie des Sciences morales et politiques, Chancelier de l'Institut de France, qui est venu vous accueillir lui-même à la porte de notre Maison.

Nous sommes aujourd'hui particulièrement sensibles au témoignage d'intérêt que vous nous manifestez en accompagnant dans sa visite à notre Compagnie la Mission de savants conduite par M. **Konstantin Nikolaievitch Rudnev**, Vice-Président du Conseil des Ministres de l'Union des Républiques Socialistes Soviétiques, Président du Comité d'État pour la coordination des Recherches scientifiques (K. N. I. R.).

Mission dont font partie MM. :

Konstantin Ivanovitch Martiouchov, Vice-Président du Comité d'État pour l'Électronique.

Gueorgui Vassilievitch Ouvarov, Vice-Président du Comité d'État pour l'Industrie du Pétrole et l'Industrie chimique.

Victor Mikailovitch Glouchkov, Vice-Président de l'Académie des Sciences de l'Ukraine, Directeur de l'Institut de Cybernétique de Kiev, Membre du Conseil Consultatif du K. N. I. R.

Vladislav Mikailovitch Kovchouk, Directeur adjoint du K. N. I. R.

Valentin Vassilievitch Savastianov, oblast de Volgorad, Directeur du Cabinet de M. Rudnev.

Viktor Mikailovitch Bouchouyev, oblast de Moscou, Directeur général du Département de Chimie organique au Comité d'État pour la Chimie.

Anatoli Grigorievitch Boubnovski, Chargé des relations avec la France au Service des relations extérieures du K. N. I. R.

MONSIEUR LE VICE-PRÉSIDENT DE L'UNION DES RÉPUBLIQUES SOCIALISTES SOVIÉTIQUES,

Au nom de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, je suis heureux et honoré de souhaiter la bienvenue à vous-même et aux éminents savants qui composent la Mission que vous conduisez.

Depuis sa fondation qui remonte à près de trois siècles, notre Académie a appelé dans son sein de nombreux savants provenant de la Russie, puis de l'Union des Républiques Socialistes Soviétiques. Une cinquantaine de Correspondants dont une douzaine devinrent Associés étrangers ont ainsi participé à ses travaux.

Le plus ancien d'entre eux fut le **TSAR PIERRE Ier**, dit **PIERRE LE GRAND**, Empereur de Russie, entré comme Associé étranger « hors de tout rang » le 2 décembre 1717.

Je ne puis évidemment vous citer tous les autres. Ils figurent dans toutes les disciplines de nos sections, mais les mathématiciens, géomètres, mécaniciens et astronomes y sont les plus nombreux. Parmi ceux-ci, des noms se détachent :

Celui de **LEONHARD EULER**, nommé Associé étranger en 1755 et remplacé après sa mort en 1784 par son fils aîné **JOHANN**, astronome et physicien.

Celui de **TCHEBICHEV**, élu Correspondant pour la Section de Géométrie en 1860 et Associé étranger en 1874.

Ceux des grands astronomes **STRUVE**, le père et le fils qui furent tous deux directeurs de l'Observatoire Central de Poulkovo et se succédèrent à notre Académie comme Correspondants de 1833 à 1905.

Parmi les six savants navigateurs, voyageurs et explorateurs qui furent appelés comme Correspondants pour notre Section de Géographie et de Navigation, il en est un que je dois citer, **TCHIHATCHEF** qui fit un legs à notre Académie et dont le nom est perpétué par un prix qui porte son nom.

En Chimie un nom illustre figure, celui de **MENDELEEFF.**

Dans la Section d'Anatomie et Zoologie, un autre nom non moins célèbre, celui de **METCHNIKOFF** qui fut Correspondant, puis Associé étranger.

Enfin le père des réflexes conditionnés, **IVAN PETROVITCH PAVLOV**, Correspondant pour notre Section de Médecine et Chirurgie.

Et **SERGE WINOGRADSKY**, le grand spécialiste de la Microbiologie des sols, qui fut un de nos Associés étrangers.

Je tiens à rendre un hommage particulier à ceux de vos savants qui appartiennent aujourd'hui à notre Académie :

SERGE BERNSTEIN, Directeur de l'Institut des Sciences mathématiques de Karkov, Associé étranger;

Ivan Vinogradov, directeur de l'Institut de mathématique Steklov à Moscou, élu Correspondant dans la Section de Géométrie en 1946;

Dimitry Skobeltzyne, professeur et directeur de l'Institut de Physique nucléaire de l'Université de Moscou, élu Correspondant dans la Section de Physique en 1957;

Victor Ambartsumian, de l'Observatoire de Burakan, élu Correspondant dans la Section d'Astronomie en 1958.

Nous sommes fiers de les compter parmi nous.

Les véritables séances de travail de notre Académie sont celles des Commissions et des Comités, où nous pouvons exprimer et discuter librement nos points de vue.

Nos occupations académiques comportent également les visites de candidats à une place parmi nous ou à un poste pour lequel nous sommes tenus de donner notre avis. A ces visites s'ajoute la lecture des notices qu'ils nous remettent et cela contribue à nous donner sur la vie scientifique contemporaine une vue d'ensemble dont seuls nous avons le privilège.

Nos séances hebdomadaires sont plus particulièrement consacrées à la présentation de Notes exposant les résultats de travaux scientifiques; ces notes paraissent dans les *Comptes rendus* dans la semaine qui suit celle de leur présentation. Tout spécialiste peut ainsi suivre l'évolution des travaux qui intéressent sa discipline et en profiter pour faire progresser ses recherches personnelles.

Parmi ces Notes très nombreuses, il en est quelques rares qui déchirent un voile, ouvrant des horizons nouveaux aussitôt prospectés, faisant faire un bond soudain au progrès scientifique.

Notre Académie a eu la primeur de certaines. J'en citerai quelques-unes qui ont joué un rôle fondamental dans la naissance de ce qu'il est convenu d'appeler l'ère atomique.

Je remonterai au 19 août 1839. C'est devant l'Académie des Sciences et celle des Beaux-Arts réunies, qu'Arago dévoila publiquement le Procédé résultant des travaux de Niepce et de Daguerre, ajoutant que « la France était fière de pouvoir en doter libéralement le monde entier ». C'était la naissance de la photographie.

C'est ici que le 1er mars 1893 Henri Becquerel présenta à ses confrères une plaque photographique impressionnée à travers un écran opaque à la lumière par un cristal double d'uranium et de potassium. Première manifestation de la radioactivité.

Et qu'en juillet 1898, il présenta une Note signée de Pierre et de Marie Curie : *Sur une nouvelle substance radioactive contenue dans la Pechblende, le Radium.*

Il y a trente ans, c'était Jean Perrin qui présentait une Note de Frédéric Joliot en collaboration avec Irène Curie : *Sur un nouveau type de radioactivité*, c'était la découverte de la radioactivité artificielle.

Enfin, il y a vingt-cinq ans, le 30 octobre 1939, un pli cacheté était déposé par Franz Halban, Frédéric Joliot et Lew Kovarski. Il contenait une Note : *Sur la possibilité de produire dans un milieu uranifère des réactions nucléaires en chaîne illimitée.*

Vous connaissez la suite des applications de ces découvertes.

Nos *Comptes rendus* jouissent d'une grande faveur dans votre pays, Messieurs : 36 exemplaires y sont acheminés chaque semaine qui s'en vont dans vos diverses universités et centres de recherche. En contre-partie, nous recevons de chez vous plus de 110 revues scientifiques.

A plusieurs reprises des Membres de notre Académie ont été reçus chez vous. Ils nous ont rapporté l'effort immense accompli dans votre pays pour la formation d'une élite intellectuelle, particulièrement dans le domaine de la Recherche scientifique et de ses applications.

Nous admirons les résultats spectaculaires que vous avez obtenus dans la conquête du Cosmos par l'association du génie créateur d'une équipe de savants avec une technique d'exécution poursuivie dans ses plus infimes détails grâce à une ampleur de moyens matériels qui nous fait rêver. Et cette admiration va également aux hardis navigateurs, pionniers de cette conquête.

Nous vous félicitons chaleureusement.

*
* *

Après avoir assisté à une partie de la séance et écouté les communications de MM. Henri Moureu et Étienne Wolff, M. le **Président Rudnev** prononce en langue russe une allocution qui est aussitôt traduite ainsi qu'il suit par son interprète :

Monsieur le Président,
Messieurs,

Permettez-moi de vous remercier pour le grand honneur qui m'est fait, et, en ma personne, au peuple soviétique, au Gouvernement soviétique, par cet accueil solennel au sein de votre Académie.

Je dois vous dire, vous le savez d'ailleurs, qu'en Union Soviétique, nous admirons beaucoup les travaux éminents des Savants français; les deux communications que je viens d'entendre, et que, malheureusement, je n'ai pas pu suivre dans leurs moindres détails, parce que je ne connais pas assez bien toutes les finesses de la langue française, m'ont assez montré combien les grands esprits de la France sont préoccupés par les questions les plus actuelles et les plus passionnantes.

Je voudrais encore une fois vous remercier, et je voudrais, au nom des savants et du peuple soviétique unanime, vous dire combien nous vous souhaitons de poursuivre vos travaux dans le meilleur esprit pour le bien de l'humanité tout entière.

Merci de votre attention.

CORRESPONDANCE.

M. **René Willems**, à Bruxelles, élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale, adresse ses remerciements à l'Académie.

A la demande des auteurs, les plis cachetés :

— n° 14.321 accepté le 30 juillet 1962;

— n° 14.368 accepté le 25 février 1963

sont ouverts en séance par M. le Président. Les documents qui en sont retirés seront soumis à l'examen de la Section de Chimie.

L'Académie est informée que la « **Conference on precision electromagnetic measurements** » aura lieu les 23, 24 et 25 juin 1964 aux Boulder Laboratories of the National Bureau of Standards, à Boulder, Colorado.

Le **Recteur de l'Université de Paris** invite l'Académie à désigner l'un de ses Membres qui fera partie du Conseil d'Administration du Palais de la Découverte pour une nouvelle période triennale, en remplacement de M. *Albert Caquot*, dont les pouvoirs sont expirés mais qui est rééligible.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Jean Orcel**, *Les Sciences minéralogiques au XIXe siècle* (*Minéralogie, Cristallographie, Lithologie*), Conférence donnée au Palais de la Découverte le 10 novembre 1962;

— par M. **Léopold Escande**, le tome II : *Régimes de fonctionnement* de l'*Étude des circuits électriques*, par Jean Lagasse, dont il a écrit la *préface*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Eugène Freyssinet* (1879-1962). *Sa vie, ses œuvres.*

2° *Le Docteur Gérard Maurel* (1887-1960). *Services, Fonctions et Travaux.*

3° *Cours d'électronique*, Préparation au B. T. E. et B. T. S. E. Tome I : *Tubes semi-conducteurs et circuits*, par L. Bouchet et André Martin.

4° Conférence donnée au Palais de la Découverte le 26 octobre 1963, n° A 297, par Jean Gandilhon : *Le développement des applications de la télévision à l'enseignement.*

5° Publication de l'Observatoire de Paris : *Notes et informations : Sur l'émission parasite de la caméra électronique. Rôle des exoelectrons*, par MAURICE DUCHESNE.

6° *Revue de Chimie minérale*, tome I, fasc. 1.

7° *Aspects of determination in the spider embryo*, par ANDREAS EHN (Thèse, Uppsala).

8° Université de Moscou : *Outchenie o rekakh* (*Étude sur les fleuves*), par BORIS ALEKSANDROVITCH APOLLOV.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur GINO CASSINIS, *Correspondant pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la Science à l'Industrie,*

par M. **PIERRE TARDI.**

GINO CASSINIS est né à Milan le 27 janvier 1885. Il vient de s'éteindre à Rome le 13 janvier 1964, soit à l'âge de 79 ans après une vie exceptionnellement bien remplie, tout entière consacrée aux progrès de la Science dans son propre pays et au développement de relations internationales entre les hommes de Science des différentes Nations.

Ses études personnelles ont porté depuis 1907, c'est-à-dire depuis plus d'un demi-siècle, sur tous les domaines de la Géodésie, de la Topographie, du Calcul numérique, de la Métrologie et de la Photogrammétrie.

En *Géodésie*, le nom de Gino Cassinis restera indissolublement lié aux progrès considérables réalisés juste après la première guerre mondiale en *Gravimétrie*, qu'il s'agisse de Gravimétrie théorique ou de mesures expérimentales. La formule internationale dite *de la pesanteur normale*, adoptée par l'Association internationale de Géodésie dans son Assemblée générale de Stockholm en 1931, est en grande partie son œuvre. C'est en tous cas à son action persévérante et efficace qu'est due son adoption à l'unanimité. Et les tables d'application de cette formule, que tout géodésien garde à portée de la main, sont et restent « les tables de Cassinis ». Son œuvre expérimentale n'est pas moins importante, qu'il s'agisse de nombreuses déterminations relatives auxquelles il a procédé lui-même, ou des croisières gravimétriques en sous-marin dans le bassin de la Méditerranée qu'il a dirigées en 1931 et en 1935. Précisons que Gino Cassinis était Président de la Commission Géodésique Italienne depuis 1940.

Son esprit essentiellement pratique l'avait directement amené à s'intéresser à réglementer et à discipliner le *Calcul numérique*, qui joue un si grand rôle dans la Géodésie et les Sciences annexes. Qu'il s'agisse des questions les plus délicates de la compensation des réseaux géodésiques, de questions d'un usage plus courant, ou au contraire de questions d'un intérêt mathé-

matique général, son œuvre est importante et durable. Ses études et ses leçons sur les Calculs numériques sont condensés dans un Traité qui fait autorité.

Comme Président de la Commission italienne de *Métrologie*, Gino Cassinis a fourni une très importante contribution à l'élaboration d'un Système d'unités de mesures qui est maintenant adopté internationalement. Membre du *Comité International des Poids et Mesures* depuis 1946 comme représentant de l'Italie, il en est devenu le Secrétaire en 1952. Il s'est toujours attaché à ces fonctions (qui venaient s'ajouter à tant d'autres) avec une extrême conscience et ne les avait résignées que tout récemment (1963). Le grand succès remporté par la Conférence Générale des Poids et Mesures réunie à Paris en 1960 lui est dû en grande partie.

Gino Cassinis avait compris très tôt les immenses services que la *Photogrammétrie* aérienne peut rendre pour l'établissement de la Carte régulière d'un grand pays, qu'il s'agisse de cartes à petite échelle ou de plans cadastraux détaillés. Son rôle dans ce domaine fut très important aussi bien dans son propre pays que dans le cadre de la Société Internationale de Photogrammétrie, dont il fut le Président de 1934 à 1938, et où son influence est demeurée considérable jusqu'au bout. Il sut encourager et soutenir les efforts des grands constructeurs italiens d'appareils de restitution Nistri et Santoni et assurer à son pays une place importante en Photogrammétrie.

Mais tout autant que le Savant, c'était l'Homme et le Chef qui étaient remarquables en Gino Cassinis, Chef à l'autorité d'autant plus incontestée qu'elle était plus souriante et bienveillante. Tout autant que l' « esprit de géométrie », il possédait au plus haut point cet « esprit de finesse » que Pascal plaçait si haut.

Aussi bien les plus hautes charges s'étaient accumulées sur ses épaules (avec tout ce que cela comporte de fatigues et de soucis), tant sur un plan national que sur le plan international. Nous en avons indiqué plusieurs au passage dans les lignes qui précèdent. Il y en a bien d'autres à mentionner.

En Italie, Gino Cassinis était Professeur à l'École Polytechnique de Milan depuis 1932, et tout le monde connaît le haut renom scientifique de ce grand Établissement. Il devait en être élu Recteur en 1944 et n'abandonner cette charge qu'en 1960. Membre du Conseil Supérieur de l'Instruction de la République Italienne de 1945 à 1954, du Conseil National des Recherches depuis 1927, du Conseil Supérieur des Travaux Publics depuis 1954, Gino Cassinis avait été élu Membre de l'Académie Nationale des Lincei en 1936. Il en était depuis trois ans le Président assidu et dévoué. C'est à l'issue de la séance du samedi 11 janvier de l'Académie des Lincei qu'il devait ressentir ce grave malaise auquel il succomba le surlendemain. Mort à la tâche et en service commandé peut-on dire de lui.

Mais un homme ayant l'activité et le dévouement à la chose publique qui le caractérisaient, ne pouvait pas se cantonner sur un plan purement

scientifique. Attiré de bonne heure par la gestion des affaires publiques, plus particulièrement celles concernant la grande ville de Milan dont il était originaire et où il vivait, Gino Cassinis y remplissait depuis 1951 les fonctions d'adjoint au maire et ce n'était pas un mince sujet d'étonnement pour ses nombreux amis que de le voir s'occuper avec la même compétence et le même dévouement de questions concernant la distribution du lait et la réalisation d'un chemin de fer métropolitain dans sa grande ville, ou débattre des questions hautement scientifiques. Il avait été élu en 1961, maire de Milan et il s'acquittait de cette tâche écrasante avec la même facilité et le même sourire que de toutes les autres charges auxquelles celle-ci était venue s'ajouter.

Membre ou Correspondant de très nombreuses Académies, soit dans son propre pays, soit dans le monde entier, il avait été élu le 13 juin 1955 Correspondant de l'Académie des Sciences de l'Institut de France pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la Science à l'Industrie.

Mais, dans le secret de son cœur, il gardait une place de prédilection à l'Association Internationale de Géodésie, aux travaux de laquelle il participait depuis 1922. Il en avait été le Président de 1957 à 1960 et il y a toujours joué un rôle d'une extrême importance. On y appréciait plus particulièrement son jugement clair et son exceptionnelle connaissance des hommes. Toutes qualités essentielles dans la direction de toutes les Organisations possibles, qu'elles soient nationales, municipales ou internationales.

L'Académie des Sciences de l'Institut de France a été très sensible à la disparition du Président de l'Académie Nationale des Lincei, qu'elle s'honorait de compter parmi ses Correspondants et se flattait de considérer comme un ami fidèle.

Elle adresse à Mme Gino Cassinis et à son fils, brillant Ingénieur géophysicien, l'expression de sa profonde sympathie dans le deuil qui vient de les frapper et qui sera ressenti dans tous les milieux scientifiques français.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. Jean Lecomte adresse le rapport suivant sur les Cérémonies du Xe anniversaire de l'Université Lovanium à Léopoldville (Congo) pour lesquelles il était délégué (1) :

Monsieur le Président,
Mes chers Confrères,

Vous m'avez fait l'honneur de me désigner pour représenter notre Compagnie aux cérémonies du Xe anniversaire de l'Université Lovanium à Léopoldville (Congo). Relativement à nos très anciennes Universités

européennes, dix années représentent un intervalle de temps très restreint; mais cette commémoration se justifie pleinement, si l'on mesure l'effort, presque incroyable, qui a été réalisé sous l'impulsion de Monseigneur Gillon, recteur de Lovanium.

L'emplacement a été choisi à une vingtaine de kilomètres de Léopoldville sur une colline dominant, d'une quarantaine de mètres, la plaine de cette ville. Les différents bâtiments se répartissent sur une longueur de 6 km environ; ils comprennent un important édifice administratif, la faculté des sciences (avec ses différents départements), les sciences humaines, les sciences de l'ingénieur, une clinique de 400 lits, les maisons réservées aux étudiants (environ 700 internes), les pavillons pour loger les professeurs et leurs familles, ou les étudiants mariés, etc.

Cette année, le nombre de 1000 étudiants a été dépassé, et l'on compte environ 200 professeurs et assistants. J'ai eu l'occasion de visiter la plus grande partie des laboratoires : ils possèdent un équipement des plus modernes. Une exposition, réalisée dans l'esprit du « Palais de la Découverte », permettait de juger de l'énorme effort qui a été accompli dans les disciplines les plus diverses.

Le 1er février a eu lieu une séance solennelle au cours de laquelle Son Excellence M. Joseph Kasa-Vubu, Président de la République, a été intronisé comme Grand Chancelier de l'Université. Votre Délégué a rédigé, au nom de notre Compagnie, une adresse qu'il a remise au Chancelier. Après la séance, le chef de l'État a posé la première pierre des nouvelles cliniques (400 nouveaux lits). Dans toutes les manifestations qui ont accompagné cette célébration, on a fait honneur au représentant de l'Académie. Toutes les facilités lui ont été données au cours de son séjour.

La célébration du Xe anniversaire de l'Université Lovanium a été un événement national, parce que les autres universités du Congo ne présentent encore rien de comparable. Il était donc extrêmement utile que la France fût représentée, à côté d'autres nations européennes ou africaines. Il faut rappeler aussi que le français est la langue officielle du Congo, qui se place ainsi dans le monde parmi les pays francophones possédant le plus grand nombre d'habitants. Dans les diverses Conférences, que j'ai données à l'Université Lovanium, l'enthousiasme des étudiants non seulement m'a beaucoup touché, mais montrait bien qu'ils saisissaient toutes les finesses du français.

Dans l'avenir sombre du Congo, le seul espoir réside dans la formation intellectuelle et morale des élites et l'œuvre de l'Université Lovanium a droit à notre profonde admiration. Nous espérons qu'elle résistera aux difficultés et qu'elle pourra continuer à jouer son rôle auprès de la jeune nation Congolaise.

(*) Séance du 10 février 1964.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre non résidant, en remplacement de M. *Émile Guyenot*, décédé.

Le nombre des votants étant 66, le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour	3e tour
	Nombre de suffrages.		
M. Pierre Dangeard	21	31	40
M. Marcel Roubault	18	23	21
M. Max Mousseron	14	7	2
M. Henri Heim de Balsac	11	5	2

M. **Pierre Dangeard**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

A 16 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place de Membre libre vacante par la mort de M. *Camille Gutton*, présente la liste suivante :

En première ligne.......... M. **Jean Verne**

En deuxième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*.. MM. **Bernard Halpern**, **Maurice Letort**

En troisième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*.. MM. **Jean-Albert Gautier**, **Auguste Loubatières**, **Jean-André Thomas**

L'addition des noms de MM. **André Blanc-Lapierre**, **André Cailleux** et **Guillaume Valette** a été proposée. Faute de quorum, l'Académie n'a pas pu voter à ce sujet.

Dans une lettre adressée à l'un des rapporteurs, M. **André Thomas** a déclaré retirer sa candidature.

Les titres de tous ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 18 h 25 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Formalisations de calculs propositionnels polyvalents à foncteurs variables.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'objet de cette Note est de formaliser tout calcul propositionnel à m valeurs ayant s ($1 \leq s \leq m-1$) valeurs désignées tels qu'on peut définir, en fonction des foncteurs primitifs, des foncteurs I, $J_1, \ldots, J_m$ qui satisfont aux « conditions normales » ([1]) posées par Rosser et Turquette et dont les symboles primitifs comprennent des foncteurs variables ([2]). Soit F ([3]) une formalisation saturée quelconque, construite au moyen d'un nombre fini d'axiomes et des règles de substitution et du *modus ponens*, du calcul correspondant sans foncteurs variables et soit F* la formalisation qu'on obtient en ajoutant à F les m axiomes additionnels

$$\text{Ax}\, i:\quad \mathrm{I}\mathrm{J}_i p\, \mathrm{I}\mathrm{J}_i q\, \mathrm{I}\, \delta p\, \delta q \qquad (i = 1, \ldots, m)$$

et en généralisant, de la manière usuelle ([4]), la règle de substitution. Nous allons démontrer que F* est saturée.

Soit R une formule construite de sous-formules $R_1, \ldots, R_\alpha$ de telle sorte que s'il s'y trouve des foncteurs variables, cela est uniquement dû à la présence de ces mêmes foncteurs variables dans $R_1, \ldots, R_\alpha$, et soit S la formule qu'on obtient, en remplaçant, dans R, les sous-formules $R_1, \ldots, R_\alpha$ par les variables propositionnelles $p_1, \ldots, p_\alpha$ respectivement. Si S prend la valeur v quand $p_1, \ldots, p_\alpha$ prennent les valeurs $u_1, \ldots, u_\alpha$ respectivement, il s'ensuit aussitôt que la formule

$$\Gamma_{i=1}^{\alpha}\, \mathrm{J}_{u_i} p_i \mathrm{J}_v \mathrm{S}$$

est démontrable dans F. Donc, en vertu de la règle de substitution, la formule

$$\Gamma_{i=1}^{\alpha}\, \mathrm{J}_{u_i} \mathrm{R}_i \mathrm{J}_v \mathrm{R}$$

est démontrable dans F*.

Supposons que les variables syntactiques $P_1, \ldots, P_n$ ($\Delta_1, \ldots, \Delta_k$) dénotent des variables propositionnelles (des foncteurs variables) et soit $\Phi(P_1, \ldots, P_n)$ une formule qui ne prend que des valeurs désignées et qui ne contient pas d'autres variables que $P_1, \ldots, P_n, \Delta_1, \ldots, \Delta_k$. Supposons que les sous-formules distinctes de $\Phi(P_1, \ldots, P_n)$, desquelles les principaux connectifs sont des foncteurs variables, soient

$$\Delta_{i_1} Q_1, \quad \ldots, \quad \Delta_{i_\beta} Q_\beta$$

et que les sous-formules distinctes de Q_τ ($1 \leq \tau \leq \beta$), desquelles les principaux connectifs sont des foncteurs variables, soient

$$\Delta_{i_{\tau_1}} Q_{\tau_1}, \quad \ldots, \quad \Delta_{i_{\tau_\omega}} Q_{\tau_\omega}, \qquad \text{où} \quad \omega = \omega(\tau).$$

On peut supposer, sans compromettre la généralité, que les formules de l'ensemble $\{\Delta_{i_1} Q_1, \ldots, \Delta_{i_\beta} Q_\beta\}$ qui ne sont pas des sous-formules d'autres formules de ce même ensemble sont

$$\Delta_{i_1} Q_1, \quad \ldots, \quad \Delta_{i_\lambda} Q_\lambda$$

et que les sous-formules correspondantes de Q_τ sont

$$\Delta_{i_{\tau_1}} Q_{\tau_1}, \quad \ldots, \quad \Delta_{i_{\tau_\mu}} Q_{\tau_\mu}, \qquad \text{où} \quad \mu = \mu(\tau).$$

Nous allons démontrer que les $m^{n+\beta}$ formules

$$\Gamma_{l=1}^{n} J_{x_l} P_l \Gamma_{l=1}^{\beta} J_{y_l} \Delta_{i_l} Q_l \Phi(P_1, \ldots, P_n)$$

sont démontrables dans $F^\star$. Soit U_τ la formule qu'on tire de Q_τ en remplaçant les sous-formules $\Delta_{i_{\tau_1}} Q_{\tau_1}, \ldots, \Delta_{i_{\tau_\mu}} Q_{\tau_\mu}$ par les variables propositionnelles $P_{n+1}, \ldots, P_{n+\mu}$ respectivement, et soit z_τ la valeur que prend U_τ quand $P_1, \ldots, P_{n+\mu}$ prennent les valeurs $x_1, \ldots, x_n$, $y_{\tau_1}, \ldots, y_{\tau_\mu}$ respectivement. Donc les formules

$$\Gamma_{l=1}^{n} J_{x_l} P_l \Gamma_{l=1}^{\mu} J_{y_{\tau_l}} \Delta_{i_{\tau_l}} Q_{\tau_l} J_{z_\tau} Q_\tau$$

sont démontrables dans $F^\star$ et il s'ensuit aussitôt du fait que F est saturée que les formules

$$(\text{A}) \qquad \Gamma_{l=1}^{n} J_{x_l} P_l \Gamma_{l=1}^{\beta} J_{y_l} \Delta_{i_l} Q_l J_{z_\tau} Q_\tau$$

sont démontrables dans $F^\star$. De même si V est la formule qu'on tire de $\Phi(P_1, \ldots, P_n)$ en remplaçant les sous-formules $\Delta_{i_1} Q_1, \ldots, \Delta_{i_\lambda} Q_\lambda$ par les variables propositionnelles $P_{n+1}, \ldots, P_{n+\lambda}$ respectivement et que V prenne la valeur w lorsque $P_1, \ldots, P_{n+\lambda}$ prennent les valeurs $x_1, \ldots, x_n, y_1, \ldots, y_\lambda$ respectivement, les formules

$$(\text{B}) \qquad \Gamma_{l=1}^{n} J_{x_l} P_l \Gamma_{l=1}^{\beta} J_{y_l} \Delta_{i_l} Q_l J_w \Phi(P_1, \ldots, P_n)$$

sont démontrables dans $F^\star$.

Si $y_{l_1} = y_{l_2}$ toutes les fois que les conditions $z_{l_1} = z_{l_2}$, $i_{l_1} = i_{l_2}$ sont remplies toutes deux ($l_1, l_2 \in \{1, \ldots, \beta\}$), alors, si $P_1, \ldots, P_n$ prennent les valeurs $x_1, \ldots, x_n$ respectivement et que les tableaux de valeurs de $\Delta_1, \ldots, \Delta_k$ soient tels que $\Delta_{i_l} P$ prend la valeur y_l quand P prend la valeur z_l ($l = 1, \ldots, \beta$) il s'ensuit sans peine que $\Delta_{i_1} Q_1, \ldots, \Delta_{i_\lambda} Q_\lambda$, $\Phi(P_1, \ldots, P_n)$ prennent les valeurs $y_1, \ldots, y_\lambda, w$ respectivement et que la valeur w est désignée. Maintenant, puisque les formules (B) sont démontrables et que F est saturée il s'ensuit que la formule donnée est démontrable.

.. ..

S'il existe des nombres entiers l_1, l_2 de l'ensemble $\{1, \ldots, \beta\}$ tels que $y_{l_1} \neq y_{l_2}$, $z_{l_1} = z_{l_2}$ et $i_{l_1} = i_{l_2}$, alors deux d'entre les formules (A) sont

(C) $$\Gamma_{i=1}^{n} J_{x_i} P_i \Gamma_{l=1}^{\beta} J_{y_l} \Delta_{i_l} Q_l J_{z_{l_1}} Q_{l_1},$$

(D) $$\Gamma_{i=1}^{n} J_{x_i} P_i \Gamma_{l=1}^{\beta} J_{y_l} \Delta_{i_l} Q_l J_{z_{l_2}} Q_{l_2}.$$

Puisque $z_{l_1} = z_{l_2}$ et que $i_{l_1} = i_{l_2}$ on peut déduire la formule

(E) $$I J_{z_{l_1}} Q_{l_1} I J_{z_{l_2}} Q_{l_2} I J_{y_{l_1}} \Delta_{i_{l_1}} Q_{l_1} J_{y_{l_1}} \Delta_{i_{l_2}} Q_{l_2}$$

en appliquant la règle de substitution à $\mathrm{Ax}\, z_{l_1}$. Puisque les formules (C), (D), (E) sont démontrables et que F est saturée il s'ensuit sans peine que la formule

(G) $$\Gamma_{i=1}^{n} J_{x_i} P_i \Gamma_{l=1}^{\beta} J_{y_l} \Delta_{i_l} Q_l J_{y_{l_1}} \Delta_{i_{l_2}} Q_{l_2}$$

est démontrable dans F. Donc, puisque $y_{l_1} \neq y_{l_2}$, il s'ensuit du fait que F est saturée que les formules

$$I \Gamma_{i=1}^{n+\beta} p_i J_{y_{l_1}} \Delta_{i_{l_2}} Q_{l_2} I \Gamma_{i=1}^{n+\beta} p_i J_{y_{l_2}} \Delta_{i_{l_2}} Q_{l_2} \Gamma_{i=1}^{n+\beta} p_i q$$

et

(H) $$\Gamma_{i=1}^{n} J_{x_i} P_i \Gamma_{l=1}^{\beta} J_{y_l} \Delta_{i_l} Q_l \Phi(P_1, \ldots, P_n)$$

sont démontrables dans F*.

Puisque les $m^{n+\beta}$ formules (H) sont démontrables dans F* il s'ensuit sans peine de ce que F est saturée que F* l'est aussi.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) *Many-valued Logics* (Amsterdam, 1952), p. 25. En écrivant l'argument d'un foncteur J, on omet toujours les parenthèses.

(2) *Voir*, par exemple, *Proc. Royal Irish Acad.*, Sect. A, 54, 1951, p. 25. Un foncteur variable peut prendre pour valeur n'importe lequel des m^m foncteurs à un argument.

(3) Rosser et Turquette ont donné une formalisation au moyen de schémas d'axiomes et de la seule règle de *modus ponens* [*voir* la Note (1)]. On obtient ainsi une formalisation du genre voulu en remplaçant chaque schéma d'axiomes par l'axiome correspondant.

(4) *Voir* la Note (2).

(*The University, Nottingham, Angleterre.*)

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un modèle de H. B. Curry pour le langage mathématique.* Note (*) de M. **Solomon Marcus**, présentée par M. Paul Montel.

Dans cette Note, on va montrer que le langage mathématique, tel qu'il a été modelé dans ([5]), peut être engendré par une grammaire du type 2 au sens de ([1]), mais ne peut pas être engendré par un automate fini. On va discuter aussi un langage de Kleene et corriger quelques faits de ([7]).

Sauf une autre mention, les notations et la terminologie sont celles de ([7]).

1. Considérons l'alphabet $A = \{a, b, c\}$. Une langue sur A est une partie du demi-groupe libre engendré par A. D'après ([5]), désignons par K_1 la plus petite langue K telle que : 1° $a \in K$; 2° si $x \in K$, alors $xb \in K$. Il est aisé de voir qu'une proposition de K_1 est de la forme ab^n, où $n \geqq 0$. La langue K_1 — qui est un modèle du système des nombres naturels — peut être engendrée par une grammaire à un nombre fini d'états

$$G_1 = \{S_1, V_1, s_0, T_1\}, \quad \text{où} \quad S_1 = \{s_0, s_1\}, \quad V_1 = \{v_0, v_1, v_2\},$$

avec $v_1 = a$, $v_2 = b$, et

$$T_1 = \{(0, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 0, 0)\}.$$

On peut montrer que K_1 ne peut pas être engendrée par une grammaire de F_5 [au sens de ([3])].

D'après ([5]), désignons par K_2 la langue suivante : une proposition appartient à K_2 si et seulement si elle s'obtient en plaçant le symbole $\subset$ entre deux propositions de K_1.

En interprétant le symbole $\subset$ comme relation d'égalité, K_2 est l'ensemble des propositions mathématiques (vraies ou fausses). Considérons la grammaire à un nombre fini d'états

$$G_2 = \{S_2, V_2, s_0, T_2\} \quad \text{où} \quad S_2 = \{s_0, s_1, s_2, s_3\}, \quad V_2 = V_1 \cup \{v_3\},$$

où $v_3 = c$, et

$$T_2 = \{(0, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 3, 2), (2, 1, 3), (3, 2, 3), (3, 0, 0)\}.$$

Il est aisé de voir que $L(G_2) = K_2$.

D'après ([5]), désignons par K_3 la plus petite langue K telle que : 1° $a \subset a \in K$; 2° si $\alpha \in K_1$, $\beta \in K_1$ et $\alpha \subset \beta \in K$, alors $\alpha b \subset \beta b \in K$. Il est aisé de voir qu'une proposition de K_3 est de la forme $\alpha \subset \alpha$, où $\alpha \in K_1$; donc $K_3 \subset K_2$. Nous allons montrer que K_3 n'est pas une langue à un nombre fini d'états. En effet, dans le cas contraire, en tenant compte de ce que K_3 est infinie et en vertu des théorèmes 1, 2 et 3 de ([3]) et de la proposition 4 de ([7]), on aurait une grammaire $G_3 \in F_4$ [au sens de ([3])], telle que $L(G_3) = K_3$ et contenant un cycle non fondamental qui produit exclusivement le

symbole b; il s'ensuit que L (G_3) contient aussi des propositions de K_2—K_3, ce qui est une contradiction.

Nous allons maintenant montrer que K_3 est une langue du type 2 au sens de [1]. Soient $V_T = \{a, b, c\}$, $V_N = \{S, Z\}$ et considérons les règles grammaticales suivantes : $S \to aZ$, $Z \to bZb$, $Z \to ca$. On obtient ainsi une grammaire G du type 2 au sens de [1]. Montrons que L (G) $= K_3$. Si $x \in$ L (G), alors x s'obtient en appliquant d'abord $S \to aZ$, puis un nombre de fois $Z \to bZb$ et enfin $Z \to ca$; il s'ensuit que L (G) $\subset K_3$. Réciproquement, si $x = ab^n \subset ab^n$, alors x s'obtient en appliquant d'abord $S \to aZ$, puis n fois $Z \to bZb$ et enfin $Z \to ca$; donc $K_3 \subset$ L (G). La présence nécessaire de la règle $Z \to bZb$ montre que toute grammaire engendrant K_3 est une *self-embedding grammar* au sens de [1] donc, en vertu du théorème 11 de [1] [voir aussi [2]] on retrouve que K_3 n'est pas une langue du type 3 au sens de [1].

Il est donc démontré que le langage mathématique a, du point de vue de la grammaire générative, la même situation que le langage de programmation ALGOL 60, dont on sait qu'il est du type 2, mais pas du type 3 au sens de [1]. *Voir*, pour cela, [4].

2. Considérons, sur un vocabulaire V quelconque, une langue L infinie, dont chaque proposition a comme longueur un nombre carré parfait. Nous allons montrer que L n'est pas à un nombre fini d'états. En effet, dans le cas contraire, en vertu de la proposition 4 de [7], on aurait une grammaire intégralement productive $G \in F_4$, telle que L (G) $=$ L et contenant un cycle non fondamental. Soit λ la longueur de ce cycle. Il s'ensuit l'existence d'une progression arithmétique infinie, de raison λ, dont chaque terme est la longueur d'une proposition de L, c'est-à-dire chaque terme est un carré parfait. Mais l'existence d'une telle progression est contradictoire, car la différence entre les carrés des deux nombres entiers consécutifs, n et $n+1$, tend vers l'infini lorsque $n \to \infty$.

Un résultat équivalent a été obtenu, par une autre voie, par S. C. Kleene, dans [6] (p. 41).

Problème 1. — Le langage L ci-dessus est-il un langage du type 2 au sens de [1] ?

Problème 2. — Considérons un langage infini dont chaque proposition a comme longueur un nombre premier. Un tel langage n'est pas du type 3 au sens de [1] [voir [7] et [8]]. Un tel langage est-il du type 2 au sens de [1] ?

3. *Corrections concernant le travail* [7]. — Dans la démonstration de la proposition 3, on doit prendre : $V = \{a\}$ *au lieu de* $V = \{a, b\}$; $a_i = a$ pour toute valeur de i *au lieu de* $a_i = a$ si i est impaire et $a_i = b$ si i est paire; $a = v_1$ *au lieu de* $a = v_1$ et $b = v_2$; (1, 1, 2) *au lieu de* (1, 2, 2).

Dans l'énoncé de la proposition 4 de [7] on doit prendre $G \in F_4 (V_0)$ *au lieu de* $G \in F (V_0)$, où la signification de F_4 est celle de [3]. Cette condition n'est pas restrictive, car on a démontré dans [3] que toute langue à un nombre fini d'états peut être engendrée par une grammaire de F_4.

Pour un exposé détaillé, avec démonstrations complètes et exemples concernant les faits discutés dans (7) et ci-dessus, *voir* (8).

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) N. CHOMSKY, *Information and Control*, 2, n° 2, 1959, p. 137-167.
(2) N. CHOMSKY, *Information and Control*, 2, n° 4, 1959, p. 393-395.
(3) N. CHOMSKY et G. A. MILLER, *Information and Control*, 1, n° 2, 1958, p. 91-112.
(4) K. ČULÍK, *Formal structure of ALGOL and simplification of its description*, in *Theory of languages; syntactical structure and meta languages* (*Proc. Symp. Intern. Comput. Centre*, Rome, 1962, Gordon and Breach, New York, 1962, p. 75-82).
(5) H. B. CURRY, *Some logical aspects of grammatical structure* (*Proc. Symp. Appl. Math.*, 12 : *Structure of language and its mathematical aspects; Amer. Math. Soc.*, 1961, p. 56-68).
(6) S. C. KLEENE, *Representation of events in nerve nets and finite automata*, in *Automata Studies*, Princeton, 1956, p. 3-41.
(7) S. MARCUS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3571.
(8) S. MARCUS, *Grammaires et automates finis* (sous presse, en roumain), Editura Academiei R. P. R., Bucarest, 1964.

(*Institut de Mathématiques, rue M. Eminescu* 47, *Bucarest.*)

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les structures hilbertiennes polyadiques.* Note (*) de M. **Marcel Guillaume**, présentée par M. René Garnier.

Définition des notions d'anneau préhilbertien polyadique et d'anneau hilbertien polyadique. Rapports de ces notions avec les théories quantifiées du système de Bourbaki et avec la notion d'anneau booléien polyadique de Halmos. Définition de l'égalité d'un anneau hilbertien polyadique.

1. Soient B un ensemble prébooléien ([1]), σ la surjection canonique de B sur l'anneau booléien A qu'il engendre, L un ensemble disjoint de $B \cup A$, et $\square$ un objet non membre de $B \cup A \cup L$. Posons $\bar{L} = L \cup \{\square\}$ et $T = B \cup \bar{L}$. Si Λ est une application de $T^{\bar{L}}$ dans l'ensemble $\mathcal{C}(B)$ des préhomomorphismes de B dans B et vérifie les axiomes (U), (C), (H) ci-après, disons qu'elle fait de A un *anneau préhilbertien polyadique sur* L *et* B. Si B s'identifie à A, et donc σ à l'identité e de B, appelons A un *anneau hilbertien polyadique sur* L.

Selon (U), *si* γ *est l'injection canonique de* $\bar{L}$ *dans* T, *on a* $\Lambda_\gamma = e$.

L'axiome (C) fait intervenir la catégorie $\mathbf{\Gamma}$ des applications $\bar{\mu}$ de T dans T telles que $\bar{\mu} \mid B = \Lambda_{\bar{\mu}|\bar{L}}$. Soit D un diagramme ([2]) de $\mathbf{\Gamma}$, de schéma S, et $\varphi = (\varphi_1, \ldots, \varphi_k)$ un chemin de S. Si $\lambda \in \bar{L}$, il y a un m tel que $1 \leqq m \leqq k+1$ et tel que $D(\varphi_i) \ldots D(\varphi_1).\lambda \in \bar{L}$ *équivaut* à $1 \leqq i < m$. Si $m < k$, appelons φ_{m+1} *la flèche critique de* φ *pour* λ *relative à* D.

Qualifions d'*unimaille* tout diagramme d'un schéma dont les chemins maximaux sont deux, distincts, et ont même origine et même extrémité. Disons d'un diagramme unimaille M de $\mathbf{\Gamma}$, de schéma S, qu'il est *complet*, si pour tout $\lambda \in \bar{L}$, les chemins *maximaux* de S, ou bien ne comportent ni l'un ni l'autre, de flèche critique pour λ relative à M, ou bien en comportent chacun une. Dans ce dernier cas, si χ_1 et χ_2 sont ces flèches critiques, et si $c \in \operatorname{Ker} \sigma$, soit M_λ le diagramme de schéma S tel que $M_\lambda(\varphi) = M(\varphi)$ pour toute flèche φ de S, distincte de χ_1 et de χ_2, et tel que

$$M_\lambda(\chi_i) \mid L = M(\chi_i) \mid L \quad \text{et} \quad M_\lambda(\chi_i).\square = c \quad \text{pour } i=1 \quad \text{et} \quad i=2;$$

dans l'autre cas, soit $M_\lambda = M$. Si $\lambda \in L$ et si les chemins maximaux $\varphi = (\varphi_1, \ldots, \varphi_k)$ et $\psi = (\psi_1, \ldots, \psi_h)$ de S sont tels que

$$M_\lambda(\varphi_k) \ldots M_\lambda(\varphi_1).\lambda = M_\lambda(\psi_h) \ldots M_\lambda(\psi_1).\lambda,$$

ce qui ne dépend pas du choix de c dans $\operatorname{Ker} \sigma$, disons de M qu'il est *quasi commutatif pour* λ. Enfin, disons de M qu'il est *essentiellement commutatif* si le diagramme M_B, de la catégorie $\mathcal{C}(B)$, de schéma S et tel que $M_B(\varphi) = M(\varphi) \mid B$ pour toute flèche φ de S, est commutatif.

Selon (C), *tout diagramme unimaille complet de* $\mathbf{\Gamma}$, *quasi commutatif pour tout* $\lambda \in \bar{L}$, *est essentiellement commutatif.*

Enfin, pour toute partie K de $\overline{L}$ et tout $\theta \in T$, soit $K\theta$ l'application de $\overline{L}$ dans T telle que $K\theta | \overline{L} - K = \gamma | \overline{L} - K$ et telle que $K\theta . \lambda = 0$ pour tout $\lambda \in K$; si $K = \{ \lambda' \}$, soit $\lambda'\theta = K\theta$.

Selon (H), *pour tout* $x \in B$, *on a* $\sigma . x \leqq \sigma . \Lambda_{\square_x} x$.

2. Soient $\mathcal{T}$ une théorie quantifiée, dénuée de signes substantifiques, du système utilisé par Bourbaki [3] et $\mathcal{C}$ la congruence selon laquelle les termes d'un couple (**R**, **Q**) de relations de $\mathcal{T}$ sont équivalents si $\mathbf{R} \Longleftrightarrow \mathbf{Q}$ est un théorème de $\mathcal{T}$. Si L est un ensemble de lettres, fixons une lettre $\boxed{}$ non membre de L. Identifions tout terme $\tau_{\mathbf{y}}(\mathbf{P})$, où $\mathbf{y} \in L \cup \{ \boxed{} \}$ et où **P** est une relation de $\mathcal{T}$ dans laquelle ne figure aucune lettre non membre de L, à la relation $(\boxed{} | \mathbf{y}) \mathbf{P}$; ainsi, **P** est assimilée à $\tau \mathbf{P} = \tau_{\boxed{}}(\mathbf{P})$. Alors, l'ensemble $\mathcal{S}$ des termes de $\mathcal{T}$ commençant par un τ et où ne figure aucune lettre non membre de L devient canoniquement prébooléien, l'anneau booléien qu'il engendre étant porté par $\mathcal{S}/\mathcal{C}$.

Cet anneau est porteur d'un anneau préhilbertien polyadique canonique sur L et $\mathcal{S}$. En effet, L est disjoint de $\mathcal{S} \cup \mathcal{S}/\mathcal{C}$; le signe $\square$, distinct de la lettre $\boxed{}$, n'est pas dans $\mathcal{S} \cup \mathcal{S}/\mathcal{C} \cup L$. Quels que soient $\mathbf{U} \in \mathcal{S}$ et $\mu \in (\mathcal{S} \cup \overline{L})^{\overline{L}}$, soit $\Lambda_\mu \mathbf{U}$ le résultat de la substitution *simultanée*, dans **U**, à chaque $\mathbf{z} \in L$, de $\mu . \mathbf{z}$, à chaque $\square$ *lié au* τ *initial*, de $\mu . \square$, et aux liens *aboutissant au* τ *initial*, de liens joignant ce dernier à chaque $\square$ substitué à un signe de $\mu^{-1}(\square)$: les techniques de construction des assemblages du système et de Λ font que celle-ci est une application de $(\mathcal{S} \cup \overline{L})^{\overline{L}}$ dans $\mathcal{L}(\mathcal{S})$ et vérifie (U) et (C); le schéma S 5 fournit les théorèmes entraînant qu'elle vérifie (H).

Soit $\mathcal{D}$ la congruence selon laquelle les termes d'un couple (μ, ν) d'applications de $\overline{L}$ dans $\mathcal{S} \cup \overline{L}$ sont équivalents si $\mu . \lambda \in \mathcal{S}$ et $\nu . \lambda \in \mathcal{S}$ sont pour tout $\lambda \in \overline{L}$ des propriétés équivalentes entraînant $\mu . \lambda \equiv \nu . \lambda \pmod{\mathcal{C}}$. Si $\mathcal{T}$ obéit au schéma [4] S^* : *si* **R**, **Q**, **P** *sont des relations de* $\mathcal{T}$ *et* **x** *et* **y** *des lettres*, $((\forall \mathbf{x}) (\mathbf{R} \Longleftrightarrow \mathbf{Q})) \Rightarrow ((\tau_{\mathbf{x}}(\mathbf{R}) | \mathbf{y}) \mathbf{P} \Longleftrightarrow (\tau_{\mathbf{x}}(\mathbf{Q}) | \mathbf{y}) \mathbf{P})$ *est un axiome*, ce schéma fournit des théorèmes entraînant que Λ est compatible avec $\mathcal{D}$; or, Λ est compatible avec $\mathcal{C}$, puisque le passage aux quotients engendrés constitue un foncteur de la catégorie des préhomomorphismes d'ensembles prébooléiens sur celle des homomorphismes d'anneaux booléiens. Comme $(\mathcal{S} \cup \overline{L})^{\overline{L}}/\mathcal{D}$ s'identifie canoniquement à $(\mathcal{S}/\mathcal{C} \cup \overline{L})^{\overline{L}}$, il se déduit de Λ par passage aux quotients une application $\Lambda^{\cdot}$ de $(\mathcal{S}/\mathcal{C} \cup \overline{L})^{\overline{L}}$ dans $\mathcal{L}(\mathcal{S}/\mathcal{C})$ qui vérifie (U), (C), (H), et fait ainsi de $\mathcal{S}/\mathcal{C}$ un anneau *hilbertien* polyadique sur L.

3. Ce qui précède, et aussi ce qui suit, suggère les façons ci-après d'étendre, aux données du début, la terminologie et les notations que voici, relatives à l'origine au système précité : appeler *support* d'un $x \in B$ toute partie K de $\overline{L}$ telle que $\Lambda_{(\overline{L}-K)c}\, x = x$, *relation* de A tout $r \in B$ dont L

est un support, *théorème* de A toute relation r de A telle que $\sigma.r = 1$, *lettre* de A tout $\xi \in \mathrm{L}$, et *terme* de A tout $t \in \mathrm{B} \cup \mathrm{L}$; et, pour toute lettre ξ de A, poser $(t \mid \xi) = \Lambda_{\xi t}$ pour tout terme t de A et $\tau_\xi(r) = \Lambda_{\xi\square} r$ pour toute relation r de A. Il résulte aisément de (C) et du caractère fonctoriel du passage aux quotients engendrés que la première des conditions précédentes ne dépend ni du choix de $c \in \mathrm{Ker}\, \sigma$ ni du choix de $x \in \sigma.x$; la cohérence de ce nouveau langage est attestée par le fait, trivial à partir de (C), que pour tout $x \in \mathrm{B}$, il y a une relation r de A et une lettre ξ de A, telles que $x = \tau_\xi(r)$.

Lorsqu'elle est interprétable à l'aide du dictionnaire ainsi constitué, complété de la façon usuelle quant aux autres notions booléiennes, une propriété des théories quantifiées, qui leur est commune, reste, ainsi interprétée, une propriété commune aux anneaux préhilbertiens polyadiques. La réciproque est plus forte : pour que cette propriété soit commune aux théories quantifiées, il suffit qu'ainsi interprétée, elle soit commune aux anneaux *hilbertiens* polyadiques dont les seules *relations de support vide* sont O et 1.

4. Revenant derechef aux données du début, disons d'un anneau préhilbertien polyadique A qu'il est *localement fini* si tout $x \in \mathrm{B}$ admet un support fini. Alors, A est *porteur d'un anneau booléien polyadique canonique sur* L, *localement fini et riche* [5].

En effet, l'application qui, à tout $x \in \mathrm{B}$, associe $\Lambda_{\square,\nu} x$, est compatible avec la congruence dont les classes constituent A; par passage aux quotients, un quantificateur $\bar{\exists}$ sur A s'en déduit. Pour tout $\xi \in \mathrm{L}$, soit $\tilde{\tilde{\xi}}$ l'application de $\bar{\mathrm{L}}$ dans T telle que $\tilde{\tilde{\xi}} \mid \mathrm{L} - \{\xi\} = \gamma \mid \mathrm{L} - \{\xi\}$ et $\tilde{\tilde{\xi}}.\xi = \square$ et $\tilde{\tilde{\xi}}.\square = \xi$, et Γ_ξ l'endomorphisme déduit de $\Lambda_{\tilde{\tilde{\xi}}}$ par passage aux quotients : $\Gamma_\xi \bar{\exists} \Gamma_\xi$ est un quantificateur $\exists(\xi)$, et si $\{\xi_1, \ldots, \xi_n\} \subset \mathrm{L}$, les quantificateurs $\exists(\xi_1), \ldots, \exists(\xi_n)$ commutent et ont pour composé un quantificateur $\exists(\xi_1, \ldots, \xi_n)$. Enfin, si ρ est une transformation de L, et $\hat{\rho}$ son extension canonique à $\bar{\mathrm{L}}$, soit $\mathbf{S}(\rho)$ l'endomorphisme déduit de $\Lambda_{\hat{\rho}}$ par passage aux quotients. Les applications $\exists$ et $\mathbf{S}$ ainsi définies satisfont aux axiomes d'un anneau booléien quasi polyadique.

Tout cela, et notamment l'existence des témoins voulus, ainsi que la plus grande partie des règles de calcul dans les anneaux booléiens polyadiques localement finis de degré infini éparses dans les travaux de Halmos [6], se vérifie aisément grâce au maniement de l'axiome (C), plus simple que la longueur de son écriture ne le donne à croire. La validité de ce type de démonstrations pour des égalités portant sur un nombre *fini* de termes d'un *anneau booléien polyadique localement fini de degré infini*, repose sur ce que *tout anneau de ce type se plonge dans un anneau booléien polyadique localement fini, porteur d'un anneau hilbertien polyadique localement fini*. Ce théorème, ardu à démontrer, est le reflet algébrique des

théorèmes sur l'innocuité de l'extension du calcul des prédicats restreints du premier ordre classique par adjonction du symbole de Hilbert ([7]).

5. Comme les *termes* d'un anneau hilbertien polyadique A y jouent un rôle analogue à celui de ses éléments, les *prédicats* et *opérations* de ces anneaux y jouent un rôle analogue à celui de *lois de composition*, ce qui tend à en simplifier la théorie. Ainsi, par exemple, en usant toujours des mêmes notations, une *égalité* de A apparaît-elle comme une application $\approx$ de T^2 dans A, telle que : 1° *pour tout* $\theta \in T$, *il y a un* $u \in A$ *tel que pour tout* $\theta' \in T$, *on a* $\approx \theta\theta' = \Lambda_{\square\theta'} u$; 2° *pour tout* $\overline{\mu} \in \Gamma$ *et tout* $(\lambda, \lambda') \in \overline{L}^2$, *on a* $\overline{\mu} . \approx \lambda\lambda' = \approx (\overline{\mu} . \lambda)(\overline{\mu} . \lambda')$; 3° *pour tout* $\theta \in T$, *on a* $\approx \theta\theta = 1$; 4° *pour tout* $\xi \in L$ *et tout* $(t, t') \in (A \cup L)^2$, *on a* $\Lambda_{\xi t} + \Lambda_{\xi t'} \leqq 1 + \approx tt'$. La théorie élémentaire en est simple et jolie. Bien entendu, tout anneau hilbertien polyadique se plonge dans un anneau hilbertien polyadique muni d'une égalité, et il y a entre anneaux hilbertiens polyadiques munis d'une égalité, calculs des prédicats avec égalité et anneaux booléiens polyadiques munis d'une égalité, des rapports analogues à ceux qui ont été décrits plus haut. La question introduit des difficultés qui lui sont propres; les plus graves s'aplanissent dans le cas des théories égalitaires, car l'obéissance au schéma S 7 entraîne l'obéissance au schéma S^* et est une condition nécessaire et suffisante de complétude sémantique ([8]).

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) Les notions d'ensemble prébooléien, d'anneau booléien qu'il engendre, et de préhomomorphisme, ont été introduites par D. Ponasse, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 899.

([2]) *Voir* A. Grothendieck, *Tôhoku Math. J.*, 2e série, 9, 1957, p. 130.

([3]) N. Bourbaki, *Théorie des Ensembles*, chap. I, Hermann, Paris, 1954.

([4]) G. Asser, *Z. für Math. Logik u. Grundlagen der Math.*, 3, 1957, p. 30-67.

([5]) P. R. Halmos, *Fund. Math.*, 43, 1956, p. 255-325. Les notions de *support* et de *locale finitude* introduites dans cette Note sont transposées des notions analogues introduites par Halmos dans cet Ouvrage.

([6]) P. R. Halmos, *Algebraic Logic*, Chelsea, New York, 1962 (recueil d'articles parus de 1954 à 1959).

([7]) D. Hilbert et P. Bernays, *Grundlagen der Mathematik*, 2r Band, Springer, Berlin, 1939.

([8]) G. Asser, *loc. cit.*

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

ALGÈBRE. — *Construction d'hypergroupes, à partir d'ensembles munis d'opérations partielles. Définition et construction d'hypergroupes à opérateurs.* Note (*) de M. **Léonidas Konguetsof**, présentée par M. René Garnier.

On indique une façon de construire des hypergroupes en démontrant deux théorèmes sur les ensembles munis d'opérations partielles. On définit les hypergroupes à opérateurs et l'on en construit en généralisant les lois de composition externes et en considérant les opérations multiformes externes.

I. Soit un ensemble E, non vide, muni d'une opération partielle, notée T; x et y étant deux éléments de E, si $x \mathrm{T} y$ existe, nous dirons que x est T-*composable* avec y; la relation τ définie dans E par, $x \tau y$ si et seulement si x est T-composable avec y sera appelée la relation de *composabilité*.

II. Soit un ensemble E, muni d'une opération partielle T, qui satisfait aux axiomes suivants :

1. E est un groupoïde [1];

2. Il existe $\varepsilon \in \mathrm{E}$ tel que, $\varepsilon \tau x$ et $x \tau \varepsilon$ quel que soit $x \in \mathrm{E}$;

3. $\forall x \in \mathrm{E}$ on a, $\varepsilon . x = x . \varepsilon = \varepsilon$ (. désignant la loi de composition du groupoïde).

Alors on a les théorèmes suivants :

Théorème 1. — *L'ensemble* E, *muni de l'opération multiforme, définie par*

$$a * b = \{ x ; x \in \mathrm{E}, (a . b) \tau x \}$$

est un hypergroupe [2].

Théorème 2. — *L'ensemble* E, *muni de l'opération multiforme définie par*

$$a * b = \{ x ; x \in \mathrm{E}, x \tau (a . b) \}$$

est un hypergroupe.

Il est immédiat que lorsque le groupoïde E est commutatif, il en est de même pour les hypergroupes déterminés aux théorèmes 1 et 2.

$$a * b = b * a ;$$

d'autre part, si la relation de composabilité τ est symétrique, les hypergroupes déterminés aux théorèmes 1 et 2 coïncident. Plus particulièrement, la commutativité de l'opération partielle T entraîne la coïncidence de ces deux hypergroupes.

Corollaire 1. — *Tout annoïde* [3] A, *dans lequel est définie l'opération multiforme,*

$$a * b = \mathrm{R}_{ab} \qquad (\mathrm{R}_{ab}, \text{ classe d'addibilité de l'élément } ab)$$

est un hypergroupe.

Cet hypergroupe est commutatif, lorsque l'annoïde A est commutatif.

Puisqu'un corpoïde ([4]) est toujours un annoïde, nous avons le même corollaire pour les corpoïdes.

Corollaire 2. — *Tout annéloïde* ([5]) A, *dans lequel est définie l'opération multiforme,*

$$a * b = \{ x ;\ x \in \mathrm{A},\ ab \text{ addible avec } x \}$$

est un hypergroupe.

Cet hypergroupe est commutatif lorsque l'annéloïde A, considéré comme demi-groupe, l'est aussi. Puisque l'addition partielle dans les annoïdes et les annéloïdes, est commutative, les hypergroupes, déterminés de la façon suivante (A étant un annoïde ou un annéloïde) :

$$a * b = \{ x ;\ x \in \mathrm{A},\ x \text{ addible avec } ab \}$$

coïncident, respectivement, avec les hypergroupes déterminés aux corollaires 1 et 2.

III. On appelle *opération multiforme externe*, entre éléments d'un ensemble Ω et éléments d'un ensemble E une application f du produit cartésien $\Omega \times \mathrm{E}$ dans l'ensemble $\mathcal{P}(\mathrm{E})$. L'ensemble Ω est dit domaine d'opérateurs de l'opération multiforme, et ses éléments sont les opérateurs de l'opération multiforme.

Une opération multiforme externe $*$ entre opérateurs $a \in \Omega$ et éléments d'un ensemble E, est dite *distributive*, par rapport à une opération multiforme interne $*$ ($x, y \in \mathrm{E}$, $x * y \subseteq \mathrm{E}$) si l'on a,

$$a * (x * y) \subseteq (a * x) * (a * y)$$

autrement dit, si l'on a

$$\bigcup_{\rho \in x * y} a * \rho \subseteq \bigcup_{\substack{u \in a * x \\ v \in a * y}} u * v$$

quels que soient $a \in \Omega$ et $x, y \in \mathrm{E}$.

Si

$$a * (x * y) = (a * x) * (a * y)$$

quels que soient $a \in \Omega$, $x, y \in \mathrm{E}$, nous dirons que la *distributivité est forte.*

Une partie X d'un ensemble E, est dite *stable pour une opération multiforme externe* $*$ entre opérateurs $a \in \Omega$ et éléments de E; si

$$a * x \subseteq \mathrm{X} \quad \text{quels que soient } a \in \Omega \text{ et } x \in \mathrm{X},$$

autrement dit, si

$$\Omega * \mathrm{X} = \bigcup_{a \in \Omega,\, x \in \mathrm{X}} a * x \subseteq \mathrm{X}.$$

On voit facilement que l'ensemble E est stable pour l'opération $*$, de même toute intersection de parties stables pour l'opération $*$, en est

une aussi. Donc la famille des parties stables pour une opération multiforme externe d'un ensemble E est une famille de Moore.

DÉFINITION. — *On appelle hypergroupe à opérateurs, un ensemble* H *muni d'une structure d'hypergroupe déterminée par une opération multiforme interne, et une ou plusieurs opérations multiformes externes distributives par rapport à l'opération multiforme interne de l'hypergroupe.*

Soient G un groupe à opérateurs, dont le domaine d'opérateurs est l'ensemble Ω, $\perp$ une des opérations externes et S un sous-groupe stable de G. Si $\mathcal{H}$ est l'ensemble des classes à droite $\{Sa;\, a \in G\}$ on démontre la proposition suivante :

PROPOSITION 1. — *L'ensemble* $\mathcal{H}$ *muni de l'opération multiforme externe, définie par*

$$\alpha * Sa = \{Sa'\}, \quad \textit{où} \quad \alpha \in \Omega \quad \textit{et} \quad a' = \alpha \perp a$$

est un hypergroupe à opérateurs.

PROPOSITION 2. — *L'hypergroupe* A, *déterminé au corollaire* 1, *est un hypergroupe à opérateurs par rapport à l'opération multiforme externe définie par*

$$a * x = R_x \quad (R_x, \textit{ classe d'addibilité de l'élément } x).$$

PROPOSITION 3. — *L'hypergroupe* A, *déterminé au corollaire* 2, *est un hypergroupe à opérateurs par rapport à l'opération multiforme externe définie par*

$$a * x = \{y;\, y \in A,\ x \textit{ addible avec } y\}.$$

Remarque. — Les hypergroupes à opérateurs A, considérés aux propositions précédentes 1 et 2, n'ont pas de parties stables autres que A (tout entier) par rapport aux opérations multiformes externes considérées. Car, si B est une partie propre de A et $o \in B$ on a, $a * o = A$ et, par conséquent, $a * o \supset B$, tandis que si $o \notin B$ puisque $o \in a * x$ quel que soit $x \in A$, on a aussi $B \subset a * o$.

Soient un ensemble H, non vide, et une partie Δ de H. L'opération multiforme $*$, définie dans H par

$$x * y = \{x, y\} \subseteq H$$

détermine sur H une structure d'hypergroupe commutatif. Si l'on considère, comme opération multiforme externe dont le domaine d'opérateurs est le sous-ensemble Δ, l'opération multiforme de l'hypergroupe, on a,

$$a * x = \{a, x\} \subseteq H$$

et

$$a * (x * y) = (a * x) * (a * y) \quad \text{quels que soient } a \in \Delta \text{ et } x, y \in H.$$

Donc H est un hypergroupe à opérateurs, dont le domaine d'opérateurs est le sous-ensemble Δ. Toute partie X de H est stable pour l'opération multiforme interne, c'est-à-dire $x, y \in X$ entraîne $x * y \subseteq X$, tandis que X est une partie stable pour l'opération multiforme externe, si et seulement si $\Delta \subseteq X$.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) O. Ore et B. A. Haussmann, *Amer. J. Math.*, 49, 1937, p. 983.

(2) F. Marty, *VIIIe Congrès des Mathématiciens scandinaves*, Stockholm, 1934, p. 45-49.

(3) L. Konguetsof, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 21.

(4) M. Krasner, *Séminaire de la Théorie des corps valués*, 1953-1954, Faculté des Sciences de Paris, p. 15.

(5) H. Fitting, *Math. Ann.*, 107, 1933, p. 514-542.

ALGÈBRE. — *Plus fin groupe homomorphe à un hypergroupe.*
Note (*) de M. **Maurice Koskas**, présentée par M. René Garnier.

En utilisant systématiquement la notion de plus fin groupe homomorphe à un hypergroupe, on résout certains problèmes, en particulier on détermine la fermeture complète dans un demi-hypergroupe.

1. Complexe unitif et fermeture complète dans un hypergroupe [(1), (2)]. — Dans ce paragraphe, H est un hypergroupe fixé, dont la loi de composition est représentée par $\star$.

Si ρ_H désigne la plus fine équivalence fortement régulière de H, H/ρ_H est un groupe, plus précisément est le plus fin groupe homomorphe à H. Il en résulte la

Proposition. — *La famille des complexes multiplicativement fermés, complets, unitaires, réflectifs de* H *admet un plus petit élément, noté* U_H, *et appelé complexe unitif de* H. *On a*

$$\forall x \in H, \qquad U_H \star x = x \star U_H.$$

Désignons par θ_H la fermeture complète dans H.

Proposition :

$$\forall x \in H, \qquad \theta_H(x) = U_H \star x = x \star U_H;$$
$$\forall A \subseteq H, \qquad \theta_H(A) = U_H \star A = A \star U_H.$$

Corollaire 1 :

$$\forall x, y \in H, \qquad \theta_H(x \star y) = x \star \theta_H(y) = \theta_H(x) \star y = \theta_H(x) \star \theta_H(y).$$

Corollaire 2. — *L'ensemble des complexes complets de* H *est un idéal du demi-groupe* $\mathfrak{T}(H) - \{\Phi\}$.

Corollaire 3 :

$$\forall a, x, y \in H, \qquad (\theta_H(a) \star \theta_H(x)) \cap (\theta_H(a) \star \theta_H(y)) \neq \Phi \;\Rightarrow\; \theta_H(x) = \theta_H(y).$$

Proposition. — *Le plus fin groupe homomorphe à* H *est le sous-groupe* g *de* $\mathfrak{T}(H)$, *constitué par les complexes complets minimaux de* H; $g = \{X \subseteq H : X = \theta_H(a), a \in H\}$. *Il existe un isomorphisme de treillis complet et de demi-groupe, entre la famille des complexes complets de* H, *et* $\mathfrak{T}(g) - \{\Phi\}$.

Remarques. — 1° Soit $\mathcal{R}$ l'équivalence définie sur $\mathfrak{T}(H)$ par

$$\forall X, Y \subseteq H, \qquad X \mathcal{R} Y \;\Leftrightarrow\; \theta_H(X) = \theta_H(Y).$$

$\mathcal{R}$ est une équivalence régulière du demi-groupe $\mathfrak{T}(H)$; $\mathfrak{T}(H)/\mathcal{R}$ et $\mathfrak{T}(g)$ sont des demi-groupes isomorphes.

2° Si G est un quasi-groupe, de complexe unitif U_G (3), et si H est l'hypergroupe d'associativité de G (H = H (G)), on a

$$U_H = U_G.$$

3° Soit f un homomorphisme de H dans un hypergroupe H′. On a

$$f(U_H) \subseteq U_{H'}.$$

En particulier, si H est un sous-hypergroupe de H′, on a

$$U_H \subseteq U_{H'} \cap H.$$

2. Le foncteur Φ. — Désignons par $\mathcal{H}$ la catégorie des hypergroupes, par $\mathcal{G}$ celle des groupes. Nous allons définir un foncteur de $\mathcal{H}$ dans $\mathcal{G}$.

Soient H, H′ des hypergroupes, et f un homomorphisme de H dans H′. Désignons par g (respectivement g') le plus fin groupe homomorphe à H, par φ (respectivement φ'), l'homomorphisme canonique de H sur g (respectivement de H′ sur g').

Proposition. — *Il existe un homomorphisme $\bar{f}$, unique, de g dans g' tel que*

$$\bar{f} \circ \varphi = \varphi' \circ f.$$

Lorsque f est surjectif, il en est de même de $\bar{f}$.

La loi qui associe à $H \in \mathcal{H}$ un groupe $g \in \mathcal{G}$, et à tout homomorphisme f de $H \in \mathcal{H}$ dans $H' \in \mathcal{H}$ un homomorphisme de g dans g' est un *foncteur noté* Φ. Nous posons

$$g = \Phi(H), \qquad \bar{f} = \Phi(f).$$

En général, le foncteur Φ ne conserve pas l'injectivité des homomorphismes. Il existe cependant une classe d'hypergroupes pour lesquels cette propriété est conservée. Plus précisément, donnons les

Définitions. — Un hypergroupe H est dit *plat* si pour tout sous-hypergroupe H′ de H, on a

$$U_{H'} = U_H \cap H'.$$

Un élément x d'un hypergroupe est dit *idempotent* si x appartient à $x \star x$.

Un hypergroupe dont tout élément est idempotent est dit *idempotent.*

Proposition. — *Pour que l'ensemble $\mathcal{E}$ des idempotents d'un hypergroupe* H, *coïncide avec* U_H, *il faut et il suffit que $\mathcal{E}$ soit un complexe complet de* H.

Dans ce cas, pour tout sous-hypergroupe H′ *de* H, *on a*

$$U_{H'} = \mathcal{E} \cap H'.$$

De plus, H *est plat.*

Corollaire. — *L'hypergroupe d'associativité d'un quasi-groupe est plat.*

Proposition. — *Soient* H′ *et* H *deux hypergroupes, f un homomorphisme de* H′ *dans* H, *injectif. Si* H *est plat,* Φ (*f*) *est un homomorphisme injectif de* Φ (H′) *dans* Φ (H).

Remarque. — Soient g un groupe et U un hypergroupe idempotent. On peut se poser le problème de déterminer les hypergroupes qui admettent g pour plus fin groupe homomorphe, et U pour complexe unitif. (Le produit direct $H = g \times U$ est un de ces hypergroupes.) Nous

avons résolu partiellement et de manière peu satisfaisante ce problème, en utilisant certains graphes (applications multivoques). Nous ne savons pas s'il est possible de décrire de façon simple tous les hypergroupes en question.

3. Équivalences associées aux complexes réversibles. — Dans ce paragraphe, H est un hypergroupe fixé dont H′ est un complexe multiplicativement fermé.

Rappelons la

Définition (1). — H′ est dit *réversible à gauche* (respectivement à droite) si

$$\forall x, y \in H, \quad x \in H' \star y \Rightarrow y \in H' \star x$$
$$(\text{respectivement } x \in y \star H' \Rightarrow x \star H')$$

Un complexe réversible à gauche et à droite est dit *réversible.*

On sait (1) que si H′ est réversible à gauche (respectivement à droite), on peut définir sur H une équivalence notée ${}_{H'}\mathcal{S}$ (respectivement $\mathcal{S}_{H'}$) en posant

$$\forall x, y \in H, \quad x\,{}_{H'}\mathcal{S}\,y \Rightarrow x \in H' \star y$$
$$(\text{respectivement } x\,\mathcal{S}_{H'}\,y \Rightarrow x \in y \star H').$$

On montre que ${}_{H'}\mathcal{S}$ (respectivement $\mathcal{S}_{H'}$) est une congruence de l'hypergroupe H, et est une équivalence régulière à droite (respectivement à gauche) de H, considéré comme demi-hypergroupe.

Enfin, notons que, lorsque H′ est réversible, on peut définir sur H une congruence notée $\mathcal{S}_{H'}$ en posant

$$\forall x, y \in H, \quad x\,\mathcal{S}_{H'}\,y \Rightarrow x \in H' \star y \star H'.$$

Nous posons

$$H/{}_{H'}\mathcal{S} = H/_{H'}g; \qquad H/\mathcal{S}_{H'} = H/_{H'}d; \qquad H/\mathcal{S}_{H'} = H/_{H'}c.$$

La proposition suivante caractérise les équivalences ${}_{H'}\mathcal{S}$ (on pourrait de même caractériser les équivalences $\mathcal{S}_{H'}$).

Proposition. — *Soit* $\mathcal{R}$ *une équivalence régulière à droite de* H, *considéré comme demi-hypergroupe.*

Pour qu'il existe un complexe H′ *de* H, *multiplicativement fermé, réversible à gauche, tel que* ${}_{H'}\mathcal{S} = \mathcal{R}$, *il faut et il suffit que* $\mathcal{R}$ *vérifie les deux conditions suivantes :*

a. $\exists e \in H : \ \forall x, y \in H, \ y \in e \star x \Rightarrow y\,\mathcal{R}\,x,$

b. $\forall x, y, z, z' \in H : \ z\,\mathcal{R}\,z', \ z \in x \star y \Rightarrow \exists x',$
$\in H : \ x\,\mathcal{R}\,x', \ z' \in x' \star y.$

Remarque. — Nous verrons plus tard, que les équivalences ${}_{H'}\mathcal{S}$ permettent de caractériser les équivalences fortement régulières d'un hypergroupe.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) M. Koskas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5477.

(2) M. Koskas, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 334.

(3) M. Koskas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4804.

(4) M. Dresher et O. Ore, *Amer. J. Math.*, 60, 1938).

(8, *rue des Carmes, Paris,* 5e.)

THÉORIE DES GROUPES. — *Les éléments quasi libres des groupes quasi libres.* Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Un groupe multiplicatif G engendré par un ensemble $A = \{ a_\lambda \}$ $(\lambda \in \Lambda)$ de générateurs qui ne sont liés que par des relations quasi triviales de la forme $f(a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_t}) = 1$, où f est une composition finie de certains éléments $a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_t}$ de A, de degré nul par rapport à chacun d'eux, est appelé quasi libre. A est un système de générateurs quasi libres de G. Il est irréductible en ce sens que quel que soit le sous-ensemble A^* de Λ, il n'existe aucun sous-ensemble B^* de G, tel que la puissance de B^* soit inférieure à celle de A^* et que l'ensemble $(A - A^*) \cup B^*$ soit aussi générateur de G. Les éléments de A sont des éléments quasi libres de G et A est un système irréductible de générateurs appelé aussi une base de G. Tout élément de A est d'ordre infini et tout élément de G possède un degré fixe par rapport à tout élément de A. On peut décomposer G en classes universelles M d'équivalence en prenant dans une même classe M deux éléments de G dans le cas et ce cas seulement où ils sont de même degré par rapport à tout élément de A. On peut définir pour les classes M une loi commutative et associative de composition en convenant d'appeler produit ${}_1M{}_2M$ de deux classes universelles ${}_1M$, ${}_2M$ l'ensemble des éléments de G de la forme ab, $a \in {}_1M$, $b \in {}_2M$. Avec cette loi de composition, les classes M forment un groupe abélien universel Γ associé à G. Ce groupe Γ possède également des systèmes irréductibles de générateurs et, si le groupe G est engendré par un nombre fini n de générateurs quasi libres, toute base de Γ est également formée de n éléments; la condition nécessaire et suffisante pour que n classes universelles ${}_1M, \ldots, {}_nM$ constituent une base de Γ, c'est que le déterminant de la matrice des degrés des éléments de ces classes par rapport aux éléments d'une base donnée de G soit égal à $+1$ ou à -1. Un élément de G est dit quasi libre s'il fait partie d'un système (au moins) de générateurs quasi libres de G. Si un groupe quasi libre G est engendré par un système fini $a_1, \ldots, a_n$ de générateurs quasi libres, quelle que soit la base ${}_1M, \ldots, {}_nM$ du groupe abélien Γ associé à G, il existe une base $b_1, \ldots, b_n$ de G, formée d'éléments quasi libres, telle que $b_i \in {}_iM$ $(i = 1, \ldots, n)$. La classe M *nulle*, formée de tous les éléments de G de degré nul par rapport à chaque élément d'un système de générateurs quasi libres de G, est dépourvue d'éléments quasi libres de G. De même, toute classe M, telle que le p. g. c. d. d des degrés des éléments de cette classe par rapport aux divers éléments d'une base de G est > 1 est dépourvue d'éléments quasi libres de G. Ce sont les seules classes M qui sont dépourvues d'éléments quasi libres de G. Quelle que soit la classe universelle M d'éléments de G jouissant de cette propriété que le p. g. c. d. d des degrés des éléments de cette classe par rapport aux

éléments $a_1, \ldots, a_n$ d'une base (finie) de G est égal à 1, il existe une base du groupe abélien universel Γ associé à G dont fait partie la classe M considérée. Si donc le groupe quasi libre G est engendré par un nombre fini de générateurs quasi libres, toute classe universelle M pour laquelle $d = 1$ contient au moins un élément quasi libre de G et il existe un algorithme qui permet de déterminer un élément quasi libre de G faisant partie de chacune de ces classes.

Soit à présent G un groupe multiplicatif quasi libre engendré par un ensemble $A = \{a_\lambda\}$ $(\lambda \in \Lambda)$ de puissance quelconque (finie ou infinie) de générateurs quasi libres. Quel que soit le sous-ensemble $A^\star$ de A, le sous-groupe $G^\star$ de G engendré par l'ensemble d'éléments $A^\star$ est quasi libre et tout élément quasi libre de $G^\star$ est aussi un élément quasi libre de G.

Un sous-groupe $G^\star$ d'un groupe quasi libre G est dit quasi libre s'il existe un système $B^\star$ de générateurs de $G^\star$ qui ne sont liés que par des relations quasi triviales.

Quel que soit l'élément quasi libre a d'un groupe quasi libre G et quel que soit l'entier n, dont le module est > 1, l'élément a^n de G n'est pas quasi libre. Mais, si $m \geqq 2$ et si $n_1, \ldots, n_m$ sont des entiers dont chacun a un module > 1 et si $a_1, \ldots, a_m$ sont m éléments d'un même système de générateurs quasi libres de G, l'élément $a_1^{n_1} \ldots a_m^{n_m}$ peut être quasi libre. Ainsi, par exemple, si G est un groupe abélien engendré par les deux éléments quasi libres a_1 et a_2, l'élément $a_1^2 a_2^3$ est quasi libre. Il forme, avec $a_1 a_2$, une base de G.

Un élément quasi libre d'un sous-groupe quasi libre $G^\star$ d'un groupe quasi libre G peut ne pas être un élément quasi libre de G. Ainsi, par exemple, quel que soit l'élément quasi libre a de G et quel que soit l'entier n au module > 1, l'élément a^n engendre un sous-groupe cyclique $G^\star$ de G, qui est quasi libre. Chacun des éléments a^n et a^{-n} est un élément quasi libre de $G^\star$, mais ce ne sont pas des éléments quasi libres de G.

Soit A un système de générateurs quasi libres d'un groupe quasi libre G, soit $A^\star$ un système de générateurs quasi libres d'un sous-groupe quasi libre $G^\star$ de G. Décomposons G $(G^\star)$ en classes universelles M $(M^\star)$ à partir de la base A $(A^\star)$. Tout élément de $G^\star$ est commun à une classe M et à une classe $M^\star$ et, pour ces classes, on a l'inclusion $M^\star \subset M$. Mais les classes M de G qui contiennent les éléments d'une base de $G^\star$ ne sont pas forcément indépendantes (dans le sens de l'indépendance des éléments du groupe abélien Γ).

Quel que soit le système de générateurs quasi libres d'un groupe quasi libre G, on peut en déduire d'autres systèmes de générateurs quasi libres par le procédé suivant. Soit a un élément quelconque de A, soit $\varepsilon = +1$ ou -1, soient $f(a_1, \ldots, a_k)$ et $g(a'_1, \ldots, a'_l)$ deux compositions finies quelconques d'éléments de A, autres que a; remplaçons dans A l'élément a par $a^\star = f(a_1, \ldots, a_k)\, a^\varepsilon g(a'_1, \ldots, a'_l)$ et soit $A^\star$ le système ainsi obtenu.

C'est aussi un système de générateurs quasi libres de G et, par suite, l'élément a^* est quasi libre. En appliquant un nombre fini quelconque de fois le procédé indiqué, on est conduit, à partir de systèmes de générateurs quasi libres déjà définis à de nouveaux systèmes de générateurs quasi libres et l'on obtient des expressions variées d'éléments quasi libres d'un groupe quasi libre G, mises sous la forme de compositions finies d'éléments de la base donnée A de G.

(*) Séance du 3 février 1964.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Définition fonctionnelle des polynomes de Bernoulli et d'Euler.* Note (*) de M. **Jean Anastassiadis**, présentée par M. Paul Montel.

1. Si l'on cherche *un polynome*, qui vérifie l'équation fonctionnelle

$$f(x+1)-f(x)=kx^{k-1} \qquad [f(0)=B_k], \tag{1}$$

où B_k sont les nombres de Bernoulli, on retrouve *le polynome de Bernoulli de degré k, qui est représenté par* $B_k(x)$. C'est la définition habituelle de ces polynomes par une équation fonctionnelle ([1]).

Or l'équation (1) admet comme solution générale la fonction $B_k(x)+\pi(x)$, où $\pi(x)$ est une fonction périodique arbitraire de période 1. Particulièrement si $\pi(x)$ est de la classe C^{k+1} dans un intervalle fermé de longueur 1, $B_k(x)+\pi(x)$ est de la même classe dans R_1.

2. Le polynome $B_k(x)$ vérifie aussi les équations fonctionnelles

$$f(x)=m^{k-1}\sum_{s=0}^{m-1} f\left(\frac{x+s}{m}\right) \qquad (m \text{ naturel} \geqq 2). \tag{2}$$

D'autre part, si l'on cherche *un polynome* qui vérifie une seule des équations (2), on trouve, par la méthode des coefficients indéterminés, les polynomes $cB_k(x)$, où c est une constante arbitraire. Si donc *on prend* $f^{(k)}(0)=k\,!$, $B_k(x)$ *est le seul polynome, qui vérifie une quelconque des équations* (2).

Nous allons démontrer le théorème suivant :

La solution d'une quelconque des équations (2), *qui appartient à la classe* C^{k+1} *dans* R_1 *et pour qui* $f^{(k)}(0)=k\,!$, *est le polynome* $B_k(x)$.

Prenons un m fixe, mais quelconque; en dérivant $k+1$ fois l'équation correspondante (2), on trouve

$$f^{(k+1)}(x)=\frac{1}{m^2}\sum_{s=0}^{m-1} f^{(k+1)}\left(\frac{x+s}{m}\right). \tag{3}$$

$f^{(k+1)}(x)$ étant continue dans R_1, elle est bornée dans chaque intervalle fermé $\mathcal{I}=[-a,+a]$, où a est un nombre constant supérieur à 1, mais aussi grand qu'on veut; soit $\mathfrak{M}$, une borne supérieure de $f^{(k+1)}(x)$ dans cet intervalle. Or si $x\in\mathcal{I}$, x/m, $(x+1)/m$, ..., $(x+m-1)/m$ sont dans le même intervalle. De (3), on tire

$$|f^{(k+1)}(x)|\leqq\frac{1}{m^2}\left[\left|f^{(k+1)}\left(\frac{x}{m}\right)\right|+\ldots+\left|f^{(k+1)}\left(\frac{x+m-1}{m}\right)\right|\right]\leqq\frac{\mathfrak{M}}{m} \qquad (x\in\mathcal{I});$$

donc $\mathfrak{M}/m$ est aussi une borne supérieure de $f^{(k+1)}(x)$ dans $\mathcal{I}$. En continuant ainsi on trouve

$$f^{(k+1)}(x)=0 \qquad (x\in R_1),$$

ce qui prouve que $f^{(k)}(x)$ est une constante, qui, selon la supposition faite, doit être égale à $k!$

3. D'une quelconque des équations (2) on peut déduire d'autres relations que vérifie le polynome $B_k(x)$.

a. On tire de l'équation (2), par dérivation,

$$(4)\qquad f'(x) = m^{k-2}\sum_{s=0}^{m-1} f'\left(\frac{x+s}{m}\right) \qquad \left[\frac{f^{(k)}(0)}{k} = (k-1)!\right].$$

La solution de (4) de la classe C^k dans R_1 est $B_{k-1}(x)$. Donc

$$(5)\qquad B'_k(x) = kB_{k-1}(x).$$

b. Si dans

$$B_k(x) = m^{k-1}\sum_{s=0}^{m-1} B_k\left(\frac{x+s}{m}\right),$$

on pose $x+1$ à la place de x et, en retranchant, on trouve

$$B_k(x+1) - B_k(x) = m^{k-1}\left[B_k\left(\frac{x}{m}+1\right) - B_k\left(\frac{x}{m}\right)\right],$$

qui, en posant

$$\varphi(x) = B_k(x+1) - B_k(x),$$

devient

$$(6)\qquad \varphi(x) = m^{k-1}\varphi\left(\frac{x}{m}\right).$$

Le polynome $\varphi(x)$, qui est de degré $k-1$, a seulement la racine zéro; si, en effet, ξ est une racine de $\varphi(x)$ différente de zéro, ξ/m sera aussi une racine de $\varphi(x)$. Donc ξ, ξ/m, ξ/m^2, ... sont des racines de $\varphi(x)$, ce qui est impossible. Donc

$$\varphi(x) = B_l(x+1) - B_k(x) = cx^{k-1}.$$

Pour calculer c on remarque qu'en dérivant $k-1$ fois cette relation on trouve $c=k$; donc

$$(7)\qquad B_k(x+1) - B_k(x) = kx^{k-1}.$$

c. Le polynome $(-1)^k B_k(1-x)$ vérifie une quelconque des équations (2) et sa dérivée d'ordre k est $k!$; il est donc égal à $B_k(x)$ et l'on a

$$(8)\qquad B_k(1-x) = (-1)^k B_k(x).$$

4. Si l'on cherche *un polynome* qui vérifie l'équation fonctionnelle

$$\frac{f(x+1)+f(x)}{2} = x^k,$$

on trouve *le polynome d'Euler de degré k, qui est représenté par* $E_k(x)$ [1]. Le polynome $E_k(x)$ vérifie aussi les équations fonctionnelles

$$(9)\qquad f(x) = m^k\sum_{s=0}^{m-1}(-1)^s f\left(\frac{x+s}{m}\right) \qquad (m \text{ impair} \geq 3).$$

D'autre part, si l'on cherche *un polynome* qui vérifie une seule des équations (9), on trouve les polynomes $cE_k(x)$, où c est une constante arbitraire. *Si donc on prend* $f^{(k)}(0) = k\,!$, $E_k(x)$ *est le seul polynome qui vérifie une quelconque des équations* (9). Nous pouvons démontrer, en suivant la méthode exposée au paragraphe 2, le théorème suivant :

La solution d'une quelconque des équations (9), *qui appartient à la classe* C^{k+2} *dans* R_1 *et pour qui* $f^{(k)}(0) = k\,!$, *est le polynome* $E_k(x)$.

5. D'une quelconque des équations (9), on peut déduire d'autres relations que vérifie le polynome $E_k(x)$. On trouve, en effet, en suivant la méthode exposée au paragraphe 3 :

a. $$E_k(x) = kE_{k-1}(x).$$

b. $$E_k(x+1) + E_k(x) = 2x^k.$$

c. $$E_k(1-x) = (-1)^k E_k(x).$$

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) *Voir* par exemple : N. E. Nörlund, *Vorlesungen über Differenzenrechnung*, Springer, Berlin, 1924.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorèmes du type de Toeplitz-Schur dans l'ensemble ordonné des suites.* Note (*) de Mlle **Monique Vuilleumier**, présentée par M. Paul Montel.

Le but de cette note est de donner une synthèse d'un groupe de théorèmes du type de Toeplitz-Schur sur les transformations linéaires des suites en dégageant le rôle qu'y jouent les notions d'ordre asymptotique o et O.

Dans un ensemble E ordonné (partiellement) par la relation $\leqq$, on appelle *ensemble minorant* de $X \subseteq E$ l'ensemble $\bigcap_{x \in X} \{ t : t \leqq x \}$, et *fermeture commençante* de X, l'ensemble $\bigcup_{x \in X} \{ t : t \leqq x \}$. On appelle *enveloppe commençante* d'une partie majorée X l'ensemble minorant de l'ensemble majorant de X. Nous appellerons *fermé* tout ensemble égal à sa fermeture, et *section*, tout ensemble égal à son enveloppe. Si l'on définit un *préordre* $\preceq$ sur E comme la composition d'une relation d'équivalence ρ et d'une relation d'ordre strict $\prec$ compatible avec la première, c'est-à-dire

$$x \preceq y \iff x \prec y \text{ ou } x \rho y,$$
$$x \prec y,\ x' \rho x \text{ et } y' \rho y \Rightarrow x' \prec y',$$

alors les notions précédentes, bien définies sur l'ensemble des classes E/ρ, s'appliquent par extension dans l'ensemble E lui-même.

Dans l'ensemble des suites à termes complexes, on définit un préordre comme composition de la relation d'ordre strict $x_n = o(y_n)$ $(n \to \infty)$:

$$\forall \varepsilon > 0,\ \exists n_\varepsilon :\ n \geqq n_\varepsilon \Rightarrow |x_n| \leqq \varepsilon |y_n|,$$

et de la relation d'équivalence $(x_n) \sim (y_n)$:

$$\exists \lambda \neq 0 :\ \forall \varepsilon > 0,\ \exists n_\varepsilon :\ n \geqq n_\varepsilon \Rightarrow |x_n - \lambda y_n| \leqq \varepsilon |y_n|.$$

On définit de même un second préordre comme composition de l'ordre $x_n = O(y_n)$ $(n \to \infty)$:

$$\forall n,\ |x_n| \leqq M |y_n|$$

et de la relation d'équivalence $(x_n) \asymp (y_n)$:

$$\forall n,\ |x_n| \leqq M |y_n| \quad \text{et} \quad |y_n| \leqq M |x_n|.$$

Les notions relatives à ces deux préordres seront distinguées par les préfixes o- et O-.

Théorème. — *Soit* (s_n) *une suite,* Y *un ensemble de suites majoré, et* $[a_{nk}]$ *une matrice infinie à termes complexes.*

a. Pour que $\left(\sum_{k=1}^{\infty} a_{nk} x_k\right) \in Y$ *pour tout* $(x_n) \sim (s_n)$, *il faut que* $\left(\sum_{k=1}^{\infty} | a_{nk} s_k |\right)$ *appartienne à la O-enveloppe commençante de* Y.

b. Pour que $\left(\sum_{k=1}^{\infty} a_{nk}x_k\right) \in Y$ *pour tout* $(x_n) \asymp (s_n)$, *il faut que* $\left(\sum_{k=1}^{\infty} |a_{nk}s_k|\right)$ *appartienne à l'ensemble des o-minorants stricts de l'ensemble o-majorant de* Y.

c. Si en outre, Y *est un O-fermé, alors la condition* $\left(\sum_{k=1}^{\infty} |a_{nk}s_k|\right) \in Y$ *est aussi suffisante pour que* $\left(\sum_{k=1}^{\infty} a_{nk}x_k\right) \in Y$ *pour tout* $(x_n) \asymp (s_n)$.

La partie *a* est une extension du théorème classique : *pour que* $[a_{nk}]$ *transforme toute suite convergente en une suite bornée, il faut que*

$$\sum_{k=1}^{\infty} |a_{nk}| = O(1) \qquad (n \to \infty).$$

D'autre part, on obtient de *b* et *c* : *pour que* $[a_{nk}]$ *transforme toute suite bornée en une suite convergente, il faut que*

$$\sum_{k=1}^{\infty} |a_{nk}| \to 0 \qquad (n \to \infty);$$

cette condition est alors suffisante pour que les transformées tendent vers zéro. En effet, l'ensemble des *o*-minorants stricts de l'ensemble *o*-majorant des suites convergentes est l'ensemble des suites qui tendent vers zéro.

Les théorèmes établis dans [1] et [2] et, en particulier, le théorème de Heller sur les suites de Taylor et son correspondant pour les suites de Dirichlet, sont contenus dans les parties *a* et *c* du théorème, en vertu de la propriété suivante : *soit* V *une suite O-croissante de suites; la O-enveloppe de* V *est égale à sa O-fermeture.*

Toute *o*-section lacunaire, c'est-à-dire sans derniers éléments, est égale à l'ensemble des *o*-minorants stricts de son ensemble *o*-majorant, et c'est de plus un *O*-fermé, de sorte que le théorème *b* et *c* permet d'affirmer : *si* Y *est une o-section lacunaire, pour que* $\left(\sum_{k=1}^{\infty} a_{nk}x_k\right) \in Y$ *pour tout* $(x_n) \asymp (s_n)$, *il faut et il suffit que* $\left(\sum_{k=1}^{\infty} |a_{nk}s_k|\right) \in Y$. Or ce théorème est équivalent à celui de Bajšanski [3], car les espaces saturés envisagés dans [3] (au cas trivial près des espaces de suites ayant une coordonnée fixe nulle) coïncident avec les *o*-sections lacunaires; ceci découle de la propriété suivante : Y *est une o-section lacunaire si et seulement si, à tout* $z \notin Y$, *on peut associer une suite d'indices* (n_i) *telle que* $y_{n_i} = o(z_{n_i})$ *pour tout* $y \in Y$.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) B. Bajšanski et J. Karamata, *Publ. Inst. math. Acad. Serbe des Sciences*, 14, 1960, p. 109-114.

(2) M. Vuilleumier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 497.

(3) B. Bajšanski, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1299.

(34, *rue Montchoisy, Genève, Suisse.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'équation fonctionnelle d'Abel-Schröder et l'itération continue.* Note (*) de M. **Ronald Coifman**, présentée par M. Paul Montel.

En introduisant une notion de comportement régulier (*voir* définition 1) on obtient des conditions nécessaires et suffisantes pour l'existence et l'unicité des solutions de l'équation d'Abel-Schröder ainsi que pour les itérées continues d'une fonction donnée.

Soit $f(x)$, continue et strictement croissante sur $[0, a_0]$, telle que

$$0 < f(x) < x \qquad \text{pour} \quad x \in (0, a_0]. \tag{1}$$

L'équation fonctionnelle :

$$f(\varphi(x)) = \varphi(ax - 1) \qquad (0 < a \leq 1) \tag{2}$$

(qui se ramène à celle d'Abel pour $a = 1$ et à celle de Schröder pour $0 < a < 1$) possède une infinité de solutions continues et strictement croissantes.

Définition 1. — Nous dirons que la fonction φ est régulière-A en b, $|b| < \infty$, si

$$\lim_{x \to +0} \frac{\varphi(\lambda x + b) - \varphi(x + b)}{\varphi(\lambda_0 x + b) - \varphi(x + b)} \tag{3}$$

existe pour tout $\lambda > 0$, λ_0 étant fixe.

La fonction φ sera dite régulière-A en $-\infty$ si $\varphi(\log(x))$ est régulière-A en 0.

Théorème 1. — *Soit $f(x)$ continue et strictement croissante sur $[0, a_0]$ satisfaisant à* (1) *et soit :*

$$f_{n+1}(x) = f(f_n(x)), \qquad f_0(x) = x; \qquad a_n = f_n(a_0) \quad (n = 0, 1, 2, \ldots);$$

a. Si l'équation fonctionnelle (2) *possède une solution φ régulière-*A *en b, où $b = 1/(a-1)$ pour $0 < a < 1$ et $b = -\infty$ pour $a = 1$, alors la limite*

$$\lim_{n \to \infty} \frac{f_n(x) - a_n}{a_n - a_{n+1}} = \mathrm{A}(x)$$

existe, cette limite a lieu uniformément sur $[\varepsilon, a_0]$, $\varepsilon > 0$ et A (x) *est strictement croissante sur $(0, a_0]$;*

b. Il existe une seule solution φ telle que $\varphi(\alpha_0) = a_0$;

c. Réciproquement, si les conditions mentionnées sous (a) *sont satisfaites, l'équation fonctionnelle* (2) *possède une solution régulière-*A *en b.*

Les affirmations a et b reposent essentiellement sur le fait que la limite (3) a lieu uniformément en λ [voir ([1])]. Quant à l'affirmation c, on démontre que la fonction $\varphi^\star(x) = \Lambda^{-1}(x)$ est la solution régulière-A en $b^\star$ de l'équation

$$(4)\qquad \varphi^\star(f(x)) = \varphi^\star(a^\star x - 1), \qquad \text{où} \quad a^\star = \lim_{n\to\infty} \frac{a_{n-2} - a_n}{a_{n+1} - a_n} - 1$$

telle que $\varphi^\star(0) = a_0$.

On en déduit, par substitutions, la solution mentionnée de l'équation (2).

De ce théorème découle une solution du problème de l'itération continue, c'est-à-dire de l'existence et l'unicité d'une famille de fonctions $f_\sigma(x)$ telle que

$$f_1(x) = f(x) \qquad \text{et} \qquad f_\sigma(f_\mu(x)) = f_{\sigma+\mu}(x).$$

Une telle famille s'obtient à l'aide d'une solution de l'équation (2) par

$$(5)\qquad f_\sigma(x) = \varphi\left(a^\sigma \varphi^{-1}(x) - \frac{a^\sigma - 1}{a - 1}\right) \qquad \text{pour} \quad 0 < a < 1,$$

$$(6)\qquad f(x) = \varphi(\varphi^{-1}(x) - \sigma) \qquad \text{pour} \quad a = 1.$$

On obtient ainsi le théorème suivant qui contient certains résultats de P. Lévy ([2]) et G. Szekeres [([3]), ([4])].

THÉORÈME 2. — *Soit $f(x)$ une fonction qui satisfait aux conditions du théorème 1. Pour que $f(x)$ possède une famille d'itérées $f_\sigma(x)$, chacune continue, strictement monotone en σ et x, telle que*

$$\lim_{x\to -0} \frac{f_\sigma(x) - x}{f(x) - x}$$

existe, il faut et il suffit que l'équation (2) *possède une solution régulière-*A *en b.*

La famille d'itérées qui est donnée par (5) *et* (6) *est alors unique.*

La valeur de la limite (7) est égale à

$$\frac{a^{\star\sigma} - 1}{a^\star - 1} \quad \text{pour } 0 < a^\star < 1 \qquad \text{et} \qquad \text{à } \sigma \quad \text{pour } a^\star = 1,$$

$a^\star$ étant donné par (4).

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) R. BOJANIC et J. KARAMATA, *On a class of functions of regular asymptotic behavior* (*Math. Research center Madison Wisc.*, Technical Summary Report 436, octobre 1963).

([2]) P. LÉVY, *Ann. Mat. Pura Appl.*, (4), 5, 1928, p. 282.

([3]) G. SZEKERES, *On a theorem of P. Levy* (*Publ. Math. Inst. Hungarian Acad. Sc.*, série A, 5, 1960, p. 277-282).

([4]) G. SZEKERES, *Acta Math.*, 100, 1958, p. 203-258.

(Institut de Mathématiques, Université de Genève, Suisse.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Division des distributions dans* $\mathcal{O}'_M$.
Note (*) de M. **Mohamed Salah Baouendi**, présentée par M. Jean Leray.

Extension de la division des distributions tempérées, déjà connue, à l'espace $\mathcal{O}'_M$.

1. Hörmander [1] et Łojasiewicz [2] ont résolu le problème de la division des distributions par un polynome et même [2] par une fonction analytique. Malgrange [3] a généralisé ces résultats pour la division par un système de fonctions analytiques, et par des polynomes pour les distributions tempérées.

On se propose d'étendre à partir de ces derniers résultats [3], la division dans $\mathcal{O}'_M$.

Les notations sont celles utilisées dans [4].

Nous nous plaçons dans l'espace R^n. Notons

$$|x| = r = \left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Soit $P = (P_{ij})$, $1 \leq i \leq p$, $1 \leq j \leq q$, une matrice de polynomes à n variables réelles. Nous savons [3] que la condition nécessaire et suffisante, pour que $T = (T_1, \ldots, T_p) \in \mathcal{S}'^p$ puissent s'écrire $T = PS$, [avec $S = (S_1, \ldots, S_q) \in \mathcal{S}'^q$], est que toute relation polynome entre les $P_i = (P_{ij})$, $1 \leq j \leq q$, soit aussi une relation entre les T_i. Cela veut dire que, pour toute matrice Q d'ordre $(1 \times p)$, de polynomes, telle que $QP = 0$, on ait aussi $QT = 0$. Les Q vérifiant $QP = 0$ forment un module de type fini sur les polynomes, il suffit donc de vérifier la condition $QT = 0$ pour $Q^1, \ldots, Q^r$ générateurs de ce module. En appelant $\mathfrak{Q}$ la matrice $(r \times p)$ formée par les Q_i^j, et

$$N = \{ T \in \mathcal{S}'^p \mid \mathfrak{Q} T = 0 \},$$

le résultat précédent s'écrit :

L'application linéaire et continue suivante est surjective :

$$\mathcal{S}'^q \xrightarrow{P} N.$$

2. Pour m entier positif ou nul, et k entier quelconque, considérons la norme continue sur $\mathcal{S}$:

$$\varphi \to \| \varphi \|_{(m),k} = \sup_{x \in R^n, |j| \leq m} \left| D^j (1 + r^2)^{\frac{k}{2}} \varphi(x) \right|.$$

Soient $\mathcal{S}_{(m),k}$ le complété de $\mathcal{S}$ pour cette norme, et $\mathcal{S}'_{(m),k}$ son dual, $\mathcal{S}'_{(m),k}$ est l'espace des distributions qui s'écrivent sous la forme

$$\sum_{|j| \leq m} (1 + r^2)^{\frac{k}{2}} D^j \mu_j,$$

où les μ_j sont des mesures bornées (éléments de $\mathcal{S}'_{(0),0}$).

Nous avons

$$\mathcal{S} = \operatorname*{lim\,proj}_{m \to \infty\,;\, k \geq 0,\, k \to \infty} \mathcal{S}_{(m),k}\,; \qquad \mathcal{S}' = \operatorname*{lim\,ind}_{m \to \infty\,;\, k \geq 0,\, k \to \infty} \mathcal{S}'_{(m),k}\,;$$

$$\mathcal{O}_M = \operatorname*{lim\,proj}_{m \to \infty} \Big(\operatorname*{lim\,ind}_{k \leq 0,\, k \to -\infty} \mathcal{S}_{(m),k} \Big),$$

$$\mathcal{O}'_M = \operatorname*{lim\,ind}_{m \to \infty} \Big(\operatorname*{lim\,proj}_{k \leq 0,\, k \to -\infty} \mathcal{S}'_{(m),k} \Big),$$

$$\mathcal{O}_C = \operatorname*{lim\,ind}_{m \to \infty} \Big(\operatorname*{lim\,proj}_{k \leq 0,\, k \to -\infty} \mathcal{S}_{m,k} \Big).$$

Par un raisonnement d'espaces vectoriels topologiques, nous obtenons le théorème suivant, qui précise la division dans $\mathcal{S}'$.

THÉORÈME 1. — *Pour tout m, il existe un couple (m_1, k) tel que :*
Pour tout l

$$P\,\mathcal{S}'^{p}_{(m_1),k+l} \supset \mathcal{S}'^{p}_{(m),l} \cap N$$

(m, m_1, k et l sont des entiers positifs ou nuls).

3. APPLICATION A LA DIVISION DANS $\mathcal{O}'_M$. — Nous avons un énoncé analogue à celui de la division dans $\mathcal{S}'$:

THÉORÈME 2. — *L'application linéaire suivante est surjective :*

$$\mathcal{O}'^{p}_M \overset{P}{\to} \mathcal{O}'^{p}_M \cap N.$$

Démonstration. — Soit $T \in \mathcal{O}'^{p}_M \cap N$, supposons $T \neq 0$. Il résulte du théorème 1, qu'il existe un entier m_1, tel que, pour tout entier positif ou nul l, il existe S^l :

$$S^l \in \mathcal{S}'^{p}_{(m_1),-l} \quad \text{vérifiant} \quad PS^l = T$$

[il suffit de prendre au lieu de T, $(1 + r^2)^{-(k+l)/2}$ T avec k convenablement choisi].

Le théorème résulte alors du lemme :

LEMME. — *Étant donné un entier positif ou nul m_1, et une suite S^l :*

$$S^l \in \mathcal{S}'^{p}_{(m_1),-l} \qquad (l = 0, 1, \ldots),$$

il existe une partition de l'unité indéfiniment différentiable (α_l), telle que

$$\sum_l \alpha_l S^l \in \mathcal{O}'^{p}_M.$$

On pose, pour $i = 1, \ldots, q$

$$S^l_i = (1 + r^2)^{-\frac{l}{2}} \sum_{|j| \leq m_1} D^j \mu^l_{i,j}\,; \qquad \nu_l = \sum_{\substack{1 \leq i \leq q \\ |j| \leq m_1}} \int |d\mu^l_{i,j}|,$$

$$r_0 = 0\,; \qquad r_l = \sup \left\{ r_{l-1} + 1,\ \frac{\nu_{l+1}}{\nu_l} \right\} \qquad \text{pour} \quad l \geq 1.$$

On considère alors le recouvrement d'ouverts localement fini, formé par

$$O_1 = \{ x \in R^n;\ |x| < r_2 \}; \qquad O_l = \{ x \in R^n;\ r_{l-1} < |x| < r_{l+1} \} \qquad \text{pour} \quad l \geq 2$$

et l'on prend une partition de l'unité convenable, subordonnée à ce recouvrement.

Par transformation de Fourier, nous obtenons :

COROLLAIRE. — *Les* $P_{ij}(D)$, $1 \leqq i \leqq p$, $1 \leqq j \leqq q$, *étant des opérateurs différentiels à coefficients constants, et les* f_i *des fonctions* $\in \mathcal{O}_c$, *pour qu'il existe des* $g_j \in \mathcal{O}_c$ *vérifiant :*

$$\sum_j P_{ij}(D)\, g_j = f_i,$$

il faut et il suffit que la condition suivante soit vérifiée :

Toute relation entre les $P_i(D) = (P_{i1}(D), \ldots, P_{iq}(D))$ *à coefficients opérateurs différentiels à coefficients constants est une relation entre les* f_j.

Signalons que la méthode utilisée ici reste valable pour d'autres espaces de distributions définies par leur croissance à l'infini.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) L. HÖRMANDER, *Arkiv. für Math.*, 3, 1958, p. 555-569.

(2) S. TOJASIEWICZ, *Stud. Math.*, 18, 1959, p. 87-136.

(3) B. MALGRANGE, *Division des distributions*, Séminaire Schwartz, 4e année, 1959-1960, exposés 21 à 25.

(4) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, I et II, Hermann, Paris, 1959. En particulier, chap. VII, t. II.

(*Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Espaces intermédiaires pour des espaces de fonctions holomorphes de plusieurs variables.* Note (*) de Mme **Nimet Deutsch**, présentée par M. Jean Leray.

Généralisation au cas de $\mathbf{C}^n$ des résultats d'une Note précédente (1).

1. Supposons que D_1 et D_2 sont deux disques ouverts de $\mathbf{C}$, se coupant en deux points distincts α^1 et β^1

$$D_\kappa = \left\{ z_1 \in \mathbf{C};\ \theta_1^\kappa < \operatorname{Arg} \frac{z_1 - \alpha^1}{z_1 - \beta^1} < \theta_1^\kappa + \pi \right\} \qquad (0 < \theta_1^\kappa < \pi;\ \kappa = 1, 2).$$

Soient $\Omega_\kappa = \prod_{\sigma=1}^{n} \gamma_\sigma^{(\kappa)}$; $\kappa = 1, 2$; deux polydisques de $\mathbf{C}^n$ définis par

$$\gamma_\sigma^\kappa = \{ z_\sigma \in \mathbf{C};\ | z_\sigma - z_\sigma^\kappa | < R_\sigma^\kappa \} \qquad (\kappa = 1, 2;\ \sigma = 1, 2, \ldots, n).$$

Nous supposerons $\Omega_1 \cap \Omega_2 \neq \emptyset$, et nous noterons $\partial\gamma_\sigma^{(\kappa)}$ le bord de $\gamma_\sigma^{(\kappa)}$ ($\sigma = 1, 2, \ldots, n$; $\kappa = 1, 2$).

Nous noterons i, j, k respectivement les indices des variables relatives à chacune des configurations (i), (ii), (iii).

(i) $\partial\gamma_i^{(1)}$ et $\partial\gamma_i^{(2)}$ se coupent en deux points α_i et β_i distincts, on peut alors définir les disques γ_i^κ ($\kappa = 1, 2$) par

$$\gamma_i^{(\kappa)} = \left\{ z_i \in \mathbf{C};\ \theta_i^{(\kappa)} < \operatorname{Arg} \frac{z_i - \alpha_i}{z_i - \beta_i} < \theta_i^{(\kappa)} + \pi \right\} \qquad (0 < \theta_i^{(\kappa)} < \pi;\ \kappa = 1, 2).$$

(ii) L'un des disques est strictement intérieur à l'autre, par exemple $\gamma_j^{(1)} \subset \gamma_j^{(2)}$. Si α_j et β_j désignent les points de base du faisceau défini par γ_j^1 et γ_j^2 en appelant α_j celui des deux points tel que $\alpha_j \in \gamma_j^{(\kappa)}$,

$$\gamma_j^\kappa = \left\{ z_j \in \mathbf{C}:\ \left| \frac{z_j - \alpha_j}{z_j - \beta_j} \right| < \rho_j^{(\kappa)} \right\} \qquad (0 < \rho_j^\kappa < 1;\ \kappa = 1, 2).$$

(iii) $\gamma_k^1 \subset \gamma_k^2$, $\partial\gamma_k^1$ et $\partial\gamma_k^2$ ont un point commun α_k, on notera z_k^κ le centre et d_k^κ le diamètre de γ_k^κ ($\kappa = 1, 2$).

Pour tout λ tel que $0 \leqq \lambda \leqq 1$, on définit

$$\gamma_i(\lambda) = \left\{ z_i \in \mathbf{C}:\ (1 - \lambda)\,\theta_i^1 + \lambda\theta_i^2 < \operatorname{Arg} \frac{z_i - \alpha_i}{z_i - \beta_i} < (1 - \lambda)\,\theta_i^1 + \lambda\theta_i^2 + \pi \right\},$$

$$\gamma_j(\lambda) = \left\{ z_j \in \mathbf{C}:\ \frac{|z_j - \alpha_j|}{|z_j - \beta_j|} < (\rho_j^1)^{1-\lambda} (\rho_j^2)^\lambda \right\},$$

$$\gamma_k(\lambda) = \left\{ z_k \in \mathbf{C}:\ |z_k - z_k(\lambda)| < |z_k(\lambda) - \alpha_k|;\ z_k = \alpha_k - \frac{(z_k^1 - \alpha_k)(z_k^2 - \alpha_k)}{\lambda z_k^1 + (1 - \lambda)\, z_k^2 - \alpha_k} \right\}.$$

Et l'on pose

$$\Omega^\lambda = \prod_{\sigma=1}^{n} \gamma_\sigma(\lambda).$$

LEMME. — 1° *Si* $a_1 \in D_1$, $\Omega_{a_1} = \bigcup_{\mu_1 \leq \lambda \leq 1} \left[\prod_{\sigma=1}^{n} \gamma_\sigma(\lambda) \right] = \bigcup_{\mu_1 \leq \lambda \leq 1} \Omega^{(\lambda)}$,

$$\mu_1 = \frac{\theta_1^2 - \theta_{a_1}}{\theta_1^2 - \theta_1^1}, \qquad \textit{avec} \quad \theta_{a_1} = \operatorname{Arg} \frac{a_1 - \alpha_1}{a_1 - \beta_1};$$

2° *Si* $a_2 \in D_2$, $\Omega_{a_2} = \bigcup_{0 \leq \lambda \leq \mu_2} \left[\prod_{\sigma=1}^{n} \gamma_\sigma(\lambda) \right]$,

$$\mu_2 = \frac{\theta_1^2 + \pi - \theta_{a_2}}{\theta_1^2 - \theta_1^2}, \qquad \textit{avec} \quad \theta_{a_2} = \operatorname{Arg} \frac{a_2 - \alpha_1}{a_2 - \beta_1}.$$

THÉORÈME. — *Si* $a_1^1, a_2^1, \ldots, a_{m_1}^1$ *sont* m_1 *points de* D_1*;* $a_1^2, \ldots, a_{m_2}^2$, m_2 *points de* D_2; $k_1^1, \ldots, k_{m_1}^1, k_1^2, \ldots, k_{m_2}^2$ $(m_1 + m_2)$ *constantes arbitraires;*
Si a_1 *désigne l'un quelconque des* a_p^1 *tels que* $\theta_{a_1} = \operatorname{Inf}_p (\theta_{a_p}^1)$;
Si a_2 *désigne l'un quelconque des* a_q^2 *tels que* $\theta_{a_2} = \operatorname{Inf}_q (\theta_{a_q^2})$, *on a*

$$M_\varepsilon \left[\sum_{p,\varkappa} k_p^\varkappa \delta_{a_p^\varkappa};\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(\Omega_1),\ H(\Omega_2) \right]$$
$$= M_\varepsilon[\delta_{a_1} + \delta_{a_2};\ H(D_1),\ H(D_2),\ H(\Omega_1),\ H(\Omega_2)] = H\left[\bigcup_{\mu_1 \leq \lambda \leq \mu_2} \Omega(\lambda) \right],$$

les deux espaces étant isomorphes;

$$N_\varepsilon \left[\sum_{p,\varkappa} k_p^\varkappa \delta_{a_p^\varkappa};\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(\Omega_1),\ H(\Omega_2) \right] = H'\left[\bigcup_{\mu_1 \leq \lambda \leq \mu_2} \Omega(\lambda) \right],$$

les deux espaces étant isomorphes.

COROLLAIRE 1. — *Si* $P_p^{(\varkappa)}(D)$ $(\varkappa = 1, 2)$ *sont* $m_1 + m_2$ *polynomes différentiels en* D_z :

$$M_\varepsilon \left[\sum_{\varkappa,p} P_p^{(\varkappa)}(D)\, \delta_{a_p^\varkappa};\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(\Omega_1),\ H(\Omega_2) \right] = H\left(\bigcup_{\mu_1 \leq \lambda \leq \mu_2} \Omega(\lambda) \right).$$

COROLLAIRE 2. — *Si* Ω_1 *et* Ω_2 *sont deux polydisques concentriques de* $\mathbf{C}^n$ *de rayons* $R_1^{(\varkappa)}, \ldots, R_n^{(\varkappa)}$ $(\varkappa = 1, 2)$, *alors si* $R_j^{(1)} \leq R_j^{(2)}$ *pour* $j = 1, 2, \ldots, n$ *et si* $a \in D_2$:

$$M[\delta_\alpha;\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(\Omega_1),\ H(\Omega_2)] = H(\Omega(\lambda)),$$

où $\Omega(\lambda)$ *est le polydisque de même centre de rayons*

$$R_p(\lambda) = [R_p^{(1)}]^{1-\lambda}[R_p^{(2)}]^\lambda \qquad (p = 1, 2, \ldots, n),$$
$$\lambda = \frac{\theta_1^2 + \pi - \theta_a}{\theta_1^2 - \theta_1^1}.$$

COROLLAIRE 3. — *Si* (E_1, E_2) *est un couple d'interpolation d'espaces séparés de* $\mathbf{C}^0$, *toute fonction holomorphe sur* Ω_1 *à valeurs dans* E_1' *et sur* Ω_2 *à valeurs dans* E_2' *est holomorphe sur* $\bigcup_{\mu_1 \leq \lambda \leq \mu_2} \Omega(\lambda)$ *à valeurs dans*

$$N_\varepsilon \left[\sum_{\varkappa,p} \delta_{a_p^\varkappa};\ H(D_1),\ H(D_2);\ E_1,\ E_2 \right].$$

2. On peut généraliser ces résultats à des ouverts connexes de $\mathbf{C}^n$. On dira que p ouverts $\Omega_1, \ldots, \Omega_p$ de $\mathbf{C}^n$ vérifient la propriété (H), si toute fonction holomorphe sur $\Omega_1 \cap \ldots \cap \Omega_p$, peut s'écrire comme la somme de p fonctions holomorphes respectivement sur $\Omega_1, \ldots, \Omega_p$. On a alors avec les notations définies dans une Note précédente ([2]) la

Proposition. — *Si les ouverts* $\Omega_{a_1}, \ldots, \Omega_{a_m}$ *vérifient la propriété* (H), *alors si* $k_1, \ldots, k_m$ *sont* m *constantes arbitraires*

$$M_\varepsilon\left[\sum_{p=1}^{m} k_p \delta_{a_p};\ H(D_1),\ H(D_2);\ H(\Omega_1),\ H(\Omega_2)\right] = H[\Gamma(\Omega_{a_1,\ldots,a_m})],$$

les deux espaces étant isomorphes.

On en déduit, en particulier, que les ouverts Ω_{a_i} sont des « ouverts intermédiaires » pour Ω_1 et Ω_2 et que si $\Omega_{a_1} \cup \Omega_{a_2}$ est un ouvert d'holomorphie, $\Omega_{a_1,a_2} = \Omega_{a_1} \cap \Omega_{a_2}$ est un « ouvert intermédiaire » pour ce même couple.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) *Cf.* N. Deutsch, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1686.

([2]) N. Deutsch, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1686.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Analyse harmonique de pseudomesures. Intégration par rapport aux pseudomesures.* Note (*) de M. **Arne Beurling**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Suite aux trois Notes précédentes [([1]), ([2]), ([3])] dont nous conservons les notations.

11. Cette Note et la suivante sont consacrées au troisième de nos problèmes principaux (« synthèse spectrale ») ([1]). Dans ce qui suit, nous allons étudier l'intégration par rapport aux pseudomesures continues [c'est-à-dire définies par une fonction $f(t)$ continue]. Pour éviter toute confusion, nous notons désormais par df la pseudomesure associée à $f(t)$. Le module de continuité de f (ou de df) est

(22) $$\varphi_f(\delta) = \sup_{|t_2-t_1|\leqq\delta} |f(t_2) - f(t_1)|.$$

Une telle fonction satisfait pour ε, $\delta > 0$ aux inégalités

$$0 = \varphi(0) < \varphi(\varepsilon) \leqq \varphi(\varepsilon+\delta) \leqq \varphi(\varepsilon) + \varphi(\delta), \qquad \varphi(\delta) \leqq \left(\frac{\delta}{\varepsilon} + 1\right)\varphi(\varepsilon).$$

W. H. Young a défini l'intégrale

(23) $$\int_0^1 g(t)\, df(t)$$

sous l'hypothèse

(24) $$\int_0^1 \frac{\varphi_g(\delta)\,\varphi_f(\delta)}{\delta^2}\, d\delta < \infty,$$

donc sans avoir à supposer f à variation bornée. Nous nous proposons de définir cette intégrale d'une manière nouvelle et sous des conditions plus larges.

A cet effet, considérons d'abord une pseudomesure réelle continue df à support E contenu dans $[0, 1]$. On aura donc $f(t) = f(0)$ pour $t \leqq 0$ et $f(t) = f(1)$ pour $t \geqq 1$. Si ε est donné, $0 < \varepsilon < 1$, on associe à f une minorante $h = f_\varepsilon$ définie comme suit : Soit $m(\gamma)$ le minimum de f sur l'intervalle fermé γ, et soit $h(t) = f_\varepsilon(t)$ le maximum de $m(\gamma)$ pour tous les intervalles γ contenant t et de longueur ε.

Lemme V. — *La fonction h ainsi définie possède les propriétés suivantes :*

1° support $dh \subset$ support df;

2° $\varphi_h(\delta) \leqq \varphi_f(\delta)$;

3° $0 \leqq f(t) - h(t) \leqq \varphi_f(\varepsilon)$;

4° $\int_0^1 |dh| < 4[\varphi_f(\varepsilon)]/\varepsilon$;

5° *La mesure dh est une combinaison linéaire à coefficients ± 1 de mesures positives portées par* E *et ayant des modules de continuité majorés par φ_f.*

En vertu de sa définition, $h(t)$ est continue et égale à $f(0)$ pour $t \leqq 0$, et $= f(1)$ pour $t \geqq 1$. Si ε est fixé, h est complètement caractérisée par ces deux propriétés : (a) Tout point t_0 est contenu dans un intervalle fermé γ de longueur $|\gamma| \geqq \varepsilon$, où $h(t) \geqq h(t_0)$; (b) Parmi les fonctions satisfaisant à la condition (a), h est la plus grande minorante de f.

Pour mieux comprendre l'allure de h, on considère les graphes, G et G_ε, de f et de h, et les domaines fermés D et D_ε situés au-dessous de G et G_ε respectivement. On observe que D_ε est formé par la réunion de tous les segments horizontaux contenus dans D et de longueur ε.

Si f est constante au voisinage d'un point t_0, h l'est aussi, d'où la propriété 1°.

Si f est monotone, on aura $h = f$, et il n'y a rien à démontrer. Si f n'est pas monotone, l'ensemble ouvert $W = \{ t \mid h(t) < f(t) \}$ est formé d'intervalles disjoints ω_i, chacun de longueur $\leqq \varepsilon$ en vertu de (b), d'où résulte la propriété 3°.

L'inégalité

$$|h(t_2) - h(t_1)| \leqq \varphi_f(t_2 - t_1) \qquad (t_2 > t_1)$$

est satisfaite *a priori* si $t_1, t_2 \notin W$ ou si $h(t_2) - h(t_1) = 0$. Si, au contraire, $t_1, t_2 \in W$ et $h(t_1) \neq h(t_2)$, on aura

$$t_1 \in \omega_i, \qquad t_2 \in \omega_j \qquad (i \neq j).$$

En désignant par t'_1 l'extrémité droite de ω_i, et par t'_2 l'extrémité gauche de ω_j, on aura

$$|h(t_2) - h(t_1)| = |f(t'_2) - f(t'_1)| \leqq \varphi_f(t'_2 - t'_1) \leqq \varphi_f(t_2 - t_1).$$

La démonstration subsiste si l'un seulement des points appartient à W et la propriété 2° est donc prouvée.

La démonstration de 4° et 5° est un peu plus délicate. D'après (a), l'ensemble $A_\lambda = \{ t \mid h(t) \geqq \lambda \}$ est, pour tout λ, formé par une suite d'intervalles disjoints $\{ \gamma_i \}_1^q$ de longueurs $\geqq \varepsilon$, parmi lesquels au moins $(q - 2)$ sont contenus dans $[0, 1]$. Donc, $q \leqq (1/\varepsilon) + 2$. Le même résultat subsiste pour $B_\lambda = \{ t \mid h(t) > \lambda \}$. Il s'ensuit que le nombre de composants de l'ensemble fermé $A_\lambda - B_\lambda$, où $h = \lambda$, est limité par un entier indépendant de λ. On en conclut l'existence d'une suite finie de points,

$$0 = t_0 < t_1 < t_2 < \ldots < t_n < t_{n+1} = 1,$$

tels que h soit monotone dans $(t_\nu, t_{\nu+1})$, et la différence $h(t_{\nu+1}) - h(t_\nu)$ alternativement positive et négative. La fonction h possède donc des maximums et des minimums locaux aux points t_ν, $1 \leqq \nu \leqq n$. Si h est maximal en t_ν, $1 \leqq \nu \leqq n$, on aura nécessairement $h(t) = h(t_\nu)$ sur un intervalle fermé contenu dans $[0, 1]$ et de longueur $\geqq \varepsilon$, d'où résulte $p\varepsilon \leqq 1$, p étant le nombre de maximums locaux. Il s'ensuit que la variation totale de h est la somme de sa variation sur $(n + 1)$ intervalles de longueurs δ_ν, $\sum \delta_\nu \leqq 1 - p\varepsilon$. En notant que $n \leqq 2p + 1$, on obtient, d'après ce qui précède,

$$\int_0^1 |dh| \leqq \sum_1^{n+1} \varphi_f(\delta_\nu) \leqq \varphi_f(\varepsilon) \sum_1^{n+1} \left(\frac{\delta_\nu}{\varepsilon} + 1 \right)$$
$$\leqq \varphi_f(\varepsilon) \left(\frac{1 - p\varepsilon}{\varepsilon} + 2p + 2 \right) \leqq \varphi_f(\varepsilon) \left(\frac{2}{\varepsilon} + 2 \right) < \frac{4\varphi_f(\varepsilon)}{\varepsilon},$$

ce qui achève la démonstration.

12. Nous signalons dès maintenant un résultat sur le problème de la synthèse spectrale qui découle immédiatement du lemme V. Si φ est un module de continuité donné, nous notons par $\mathcal{C}_\varphi$ l'espace de Banach de pseudomesures soumises à la norme

$$\|f\| = \sup_{t_1 \neq t_2} \frac{|f(t_2) - f(t_1)|}{\varphi(|t_2 - t_1|)}, \tag{25}$$

et par $\mathcal{C}_\varphi^0$ le sous-espace de $\mathcal{C}_\varphi$ déterminé par les f telles que le quotient dans (25) tende vers zéro pour tout t_1 fixe quand $t_2 \to t_1$. Cela posé, on obtient ce théorème en appliquant les résultats précédents à la partie réelle et à la partie imaginaire de f.

Théorème IV (*Synthèse spectrale dans* $\mathcal{C}_\varphi^0$). — *Toute* $df \in \mathcal{C}_\varphi^0$ *à support compact* E *peut être approchée en norme par une combinaison linéaire de mesures positives portées par* E *et contenues dans* $\mathcal{C}_\varphi^0$.

13. A l'aide du lemme V on peut définir l'intégrale (23) de diverses manières sous la condition d'intégrabilité

$$\int_0^1 \frac{\varphi(\varepsilon)}{\varepsilon} d\psi(\varepsilon) < \infty, \tag{26}$$

φ et ψ étant les modules de continuité de f et g respectivement. Pour simplifier la construction, on impose à f ces conditions additionnelles : $f(t) > 0$ dans $(0, 1)$, et $= 0$ pour $t \leqq 0$, $t \geqq 1$. On représente tout intervalle ouvert $\omega = (a, b)$ par le point $\omega = (a, b)$ dans le demi-plan $\Omega = \{(x, y) \mid y - x > 0\}$. Pour gagner en clarté le point (a, b) sera noté parfois $\bar{\omega}$. A une fonction $g(t)$ définie sur la droite on associe la fonction $g(\omega) = g(b) - g(a)$ définie sur Ω. Soient, de plus,

$$\Omega_\varepsilon = \{(x, y) \mid y - x \geqq \varepsilon\} \quad (\varepsilon > 0) \qquad \text{et} \qquad Q_t = \{(x, y) \mid x < t < y\}.$$

On appellera *représentation caractéristique* de $f(t)$, toute mesure $d\mu$ sur Ω qui est à variation bornée sur les domaines Q_t et telle que

$$f(t) = \int_{Q_t} d\mu = \int_\Omega \chi(t, \omega)\, d\mu(\omega); \tag{27}$$

$\chi(t, \omega)$ étant la fonction caractéristique de ω (ouvert). Si $d\mu$ est à variation bornée sur Ω, $f(t)$ est à variation bornée sur la droite; df est donc une mesure et la définition classique de (23) est valable. Supposons maintenant qu'il existe une représentation caractéristique telle que $d\mu$ s'annule en dehors du triangle

$$\Delta = \{(x, y) \mid 0 < x < y < 1\},$$

et notons $V(\varepsilon)$ sa variation totale sur Ω_ε $(0 < \varepsilon \leqq 1)$. Si l'on introduit (27) dans (23) on obtient par un changement (formel) de l'ordre d'intégration

$$\int_0^1 g(t)\, df(t) = -\int_\Delta g(\omega)\, d\mu(\omega). \tag{28}$$

Ici, le second membre est bien défini pourvu que $g(\omega)$ soit sommable par rapport à $d\mu$, condition toujours satisfaite si

$$\int_0^1 \psi(\varepsilon)\, d[-V(\varepsilon)] < \infty. \tag{29}$$

Si $d\mu$ est à variation bornée, df est une mesure et les deux membres dans (28) sont bien définis et égaux, dès que (29) est satisfaite.

14. Construction de $d\mu$. — On doit noter qu'une représentation caractéristique n'est jamais unique. Cela résulte de la formule

$$-\int_{Q_t} \frac{\partial^2 u}{\partial x\, \partial y}\, dx\, dy = u(t, t)$$

valable, en particulier, pour toute $u \in \mathcal{C}^2$ à support compact. A la fonction $f(t)$, déjà introduite, on associe une famille J_f d'intervalles ouverts $\alpha \subset (0, 1)$ définis comme suit : $\alpha = (a, b)$ appartient à J_f s'il existe un nombre $\lambda = \lambda(\alpha) > 0$, tel que

$$f(a) = f(b) = \lambda, \qquad f(t) > \lambda \quad \text{pour} \quad t \in \alpha.$$

Soit e un ensemble borélien contenu dans $\Delta \cap \Omega_\varepsilon$, pour $\varepsilon > 0$ suffisamment petit, et soit $\Lambda(e)$ l'ensemble des nombres réels $= \{\lambda = \lambda(\alpha) \mid \alpha \in J_f, \bar{\alpha} \in e\}$. A tout $\lambda \in \Lambda(e)$ on associe une multiplicité $n = n(\lambda)$, définie comme le nombre d'éléments de l'ensemble $\{\alpha \mid \lambda(\alpha) = \lambda, \alpha \in J_f, \bar{\alpha} \in e\}$. On aura $n(\lambda) = 1$ si e est contenu dans un domaine Q_t, et $1 \leqq n(\lambda) < 1/\varepsilon$ si e est contenu dans Ω_ε. Soit, enfin,

$$\Lambda_n(e) = \{\lambda \in \Lambda(e) \mid n(\lambda) = n\} \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

On conclut de ce qui précède que la formule

$$\mu(e) = \sum_{n \geqq 1} n \,\mathrm{mes}\, \Lambda_n(e)$$

définit une mesure borélienne positive $d\mu$, s'annulant en dehors de Δ et telle que $f(t) = \mu(Q_t)$. On reconnaît aussi que la fonction

$$f_\varepsilon(t) = \int_{Q_t \cap \Omega_\varepsilon} d\mu \qquad (\varepsilon > 0),$$

est identique à la minorante f_ε considérée dans le lemme V, d'où résulte cette inégalité importante :

$$V(\varepsilon) = \text{variation positive de } f_\varepsilon(t) \leqq \frac{2\varphi(\varepsilon)}{\varepsilon}.$$

En notant que

$$\int_0^1 \psi(\varepsilon)\, d[-V(\varepsilon)] = \int_0^1 V(\varepsilon)\, d\psi(\varepsilon) \leqq 2\int_0^1 \frac{\varphi(\varepsilon)}{\varepsilon}\, d\psi(\varepsilon),$$

on voit que le second membre de (28) est bien défini sous la condition d'intégrabilité énoncée (26).

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 406.

(2) *Ibid.*, 258, 1964, p. 782.

(3) *Ibid.*, 258, 1964, p. 1380.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Structures presque hermitiennes quaternioniennes.* Note (*) de M. **Edmond Bonan**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Cette Note fait suite à deux Notes antérieures [1]. Elle adapte aux structures presque quaternioniennes des considérations usuelles pour les structures presque complexes relatives aux métriques hermitiennes.

1. Structures presque hermitiennes quaternioniennes. — Une structure presque quaternionienne étant donnée sur V_{4n}, *une structure presque hermitienne quaternionienne est définie par une structure riemannienne dont le tenseur métrique* $g = (g_{ij})$ *est pur réel du genre* o. Soit Φ la forme quadratique définie positive associée. D'après cette définition :

a. le produit scalaire de deux vecteurs arbitraires de T_x *est égal au produit scalaire de ses transformés par* $\mathcal{I}$ (resp. $\mathcal{J}$; $\mathcal{K}$);

b. tout vecteur et ses transformés par $\mathcal{I}$, $\mathcal{J}$ *et* $\mathcal{K}$ *sont deux à deux orthogonaux.*

Étant donnée sur V_{4n} une structure riemannienne arbitraire, on en déduit une structure presque hermitienne quaternionienne en prenant sa composante pure réelle du genre o qui est encore définie positive.

Une structure presque hermitienne quaternionienne détermine canoniquement deux formes quadratiques extérieures F *et* G *partout de rang* $4n$ *chacune. Elles sont définies par*

$$F_{ij} = g_{kj}\mathcal{I}_i^k = -F_{ji}, \qquad G_{ij} = g_{kj}\mathcal{J}_i^k = -G_{ji}, \tag{1}$$

d'où l'on tire inversement

$$\mathcal{I}_i^j = F_{ik}g^{jk}, \qquad \mathcal{J}_i^j = G_{ik}g^{jk}. \tag{2}$$

En tenant compte du genre o de g, on déduit les relations dites d'*ortho-échangeabilité* de F et G avec la métrique Φ :

$$F_{ik}F_{jh}g^{kh} = G_{ik}G_{jh}g^{kh} = g_{ij}, \qquad (F_{ik}G_{jh} + F_{jk}G_{ih})g^{kh} = 0. \tag{3}$$

Réciproquement, soient F et G deux formes quadratiques extérieures orthoéchangeables [2] avec une métrique riemannienne Φ de V_{4n}. A partir des formules (2) et (3) on montre que $\mathcal{I}$ et $\mathcal{J}$ définissent une structure presque quaternionienne de V_{4n}. Ainsi *une structure presque hermitienne quaternionienne peut être définie sur* V_{4n} *par deux formes quadratiques extérieures* F *et* G *orthoéchangeables avec une métrique riemannienne.*

2. Structure hermitienne quaternionienne subordonnée. — Étant données sur V_{2m} deux formes quadratiques extérieures F et G partout de rang $2m$; elles définissent canoniquement deux champs d'applications linéaires $\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}$ inversibles de T_x sur son dual, qui seront dites associées.

Définissons le champ $\mathcal{K} = \overset{-1}{\mathcal{G}}\mathcal{F}$ d'automorphismes de T_x. Par le procédé de Lichnerowicz [(4), p. 211], on démontre le

THÉORÈME. — *Si $\mathcal{K}$ est une structure presque complexe de V_{2m} on peut toujours construire, à partir d'une métrique arbitraire, une autre métrique riemannienne orthoéchangeable avec* F *et* G *et, par suite, une structure presque hermitienne quaternionienne les admettant comme deux formes fondamentales. Il en résulte $m = 2n$.*

Une structure définie par les champs $\mathcal{F}$, $\mathcal{G}$ et $\mathcal{K}$ ci-dessus s'appelle *structure symplectique complexe* (5). D'après [(4), p. 84] :

THÉORÈME. — DÉFINITION. — *Étant donnée une variété V_{4n} à structure presque complexe $\mathcal{K}$: une structure presque symplectique complexe peut être définie par la donnée, supposée possible, d'une forme quadratique extérieure complexe μ de type* (2, 0) *partout de rang* 2*n*.

G et F sont alors déterminées par

$$G = \mu + \bar{\mu}; \qquad F = i\mu - i\bar{\mu}.$$

THÉORÈME. — *Il y a identité entre l'ensemble des variétés admettant une structure presque quaternionienne et celles qui admettent une structure presque symplectique complexe* (5).

Une structure presque hermitienne quaternionienne dérivant d'une structure quaternionienne sera dite *hermitienne quaternionienne* (3).

3. REPÈRES ADAPTÉS ET ESPACES FIBRÉS. — Si V_{4n} est muni d'une structure presque hermitienne quaternionienne, on peut construire sur chaque ouvert U, d'un recouvrement de V_{4n}, un champ de co-repères (ω^a) orthonormés réels, adaptés de plus à la structure presque quaternionienne. Par

$$2\theta^\alpha = \omega^\alpha + i\omega^{\alpha'} + j\omega^{\alpha''} + k\omega^{\alpha'''}$$

nous associons un champ de co-repères (θ^α) hypercomplexes adaptés en chaque point à la structure presque hermitienne quaternionienne. Nous avons les formules

$$\Phi = \sum_{\alpha=1}^{4n} (\omega^a)^2, \qquad F = \sum_{\alpha=1}^{n} (\omega^{\alpha'} \wedge \omega^\alpha + \omega^{\alpha''} \wedge \omega^{\alpha'''}),$$

$$G = \sum_{\alpha=1}^{n} (\omega^{\alpha''} \wedge \omega^\alpha + \omega^{\alpha'''} \wedge \omega^{\alpha'}), \qquad H = \sum_{\alpha=1}^{n} (\omega^{\alpha'''} \wedge \omega^\alpha + \omega^{\alpha'} \wedge \omega^{\alpha''});$$

$$\Phi = 4\,\bar{\theta}^\alpha\theta^\alpha, \qquad F = i\,\bar{\theta}^\alpha \wedge \theta^\alpha + \bar{\theta}^\alpha \wedge \theta^\alpha i,$$

$$G = j\,\bar{\theta}^\alpha \wedge \theta^\alpha + \bar{\theta}^\alpha \wedge \theta^\alpha j, \qquad H = k\,\bar{\theta}^\alpha \wedge \theta^\alpha + \bar{\theta}^\alpha \wedge \theta^\alpha k.$$

Dans l'intersection de deux ouverts U, V, nous avons

$$\theta^\alpha = A^\alpha_{\lambda^*}\,\theta^{\lambda^*},$$

où $\overset{h}{A}{}^{u}_{v} = (A^{\alpha}_{\lambda^*})$ appartient au groupe $Sp\,(n)$ des matrices $n \times n$ à éléments quaternions satisfaisant à $A^{\alpha}_{\lambda^*} = \overline{A}{}^{\lambda^*}_{\alpha}$. La représentation réelle de $Sp\,(n)$ peut être caractérisée comme le sous-groupe de $SO\,(4n)$ commutant avec les opérateurs $\mathcal{I}$ et $\mathcal{J}$.

Considérons l'espace fibré principal $\mathcal{E}^{h}(V_{4n})$ des repères adaptés hypercomplexes à la structure presque hermitienne quaternionienne, de groupe structural $Sp\,(n)$ ainsi que les deux espaces $\mathcal{E}^{g}(V_{4n})$ et $\mathcal{E}^{a}(V_{4n})$ d'une manière analogue à $E^{g}(V_{4n})$ et $E^{a}(V_{4n})$.

4. Connexions presque hermitiennes quaternioniennes. — Définition. — *Sur la variété presque hermitienne quaternionienne* V_{4n}, *nous appelons ainsi une connexion infinitésimale sur l'espace fibré principal* $\mathcal{E}^{h}(V_{4n})$. Une telle connexion définit une connexion infinitésimale sur $\mathcal{E}^{g}(V_{4n})$ et une connexion infinitésimale sur $\mathcal{E}^{a}(V_{4n})$ avec lesquelles elle peut être identifiée. Il en résulte qu'à toute connexion presque hermitienne quaternionienne sont associées naturellement une connexion presque quaternionienne et une connexion euclidienne et, par suite, une connexion linéaire réelle telle que *les différentielles absolues des tenseurs presque quaternioniens et du tenseur métrique soient nulles.*

Si la connexion linéaire est rapportée à des repères de $\mathcal{E}^{h}(V_{4n})$, elle est représentée dans un voisinage par la matrice de connexion

$$\begin{bmatrix} \pi^{\alpha'}_{\beta'} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \pi^{\alpha'}_{\beta'} = \pi'^{\alpha}_{\beta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \pi^{\alpha''}_{\beta''} = \pi''^{\alpha}_{\beta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi^{\alpha'''}_{\beta'''} = \pi'''^{\alpha}_{\beta} \end{bmatrix},$$

puisque les différentielles absolues des tenseurs presque quaternioniens sont nulles. Évaluons la différentielle absolue du tenseur métrique

$$\nabla g_{\alpha\beta} = -\overline{\pi}^{\rho}_{\alpha} g_{\rho\beta} - g_{\alpha\rho}\pi^{\rho}_{\beta} = -\left(\overline{\pi}^{\beta}_{\alpha} + \pi^{\alpha}_{\beta}\right) \qquad (\text{F. H. B.}),$$
$$\nabla g_{\alpha\beta'} = -\overline{\pi}^{\beta'}_{\alpha} - \pi^{\alpha}_{\beta'} = 0, \qquad \nabla g_{\alpha\beta''} = \nabla g_{\alpha\beta'''} = 0 \qquad (\text{F. H. B.}).$$

Une connexion presque hermitienne quaternionienne est ainsi définie pour un recouvrement par des voisinages munis de sections locales de $\mathcal{E}^{h}(V_{4n})$ par des matrices de connexion (π^{α}_{β}) telles que

$$\pi^{\beta}_{\alpha} + \overline{\pi}^{\alpha}_{\beta} = 0 \qquad (\text{F. H. B.})$$

et satisfaisant, en outre, dans l'intersection de deux voisinages, à la condition de cohérence relativement au groupe $Sp\,(n)$.

Torsion et courbure sont définies par

$$\Sigma^{\alpha} = d\theta^{\alpha} + \pi^{\alpha}_{\rho} \wedge \theta^{\rho}; \qquad \Omega^{\alpha}_{\beta} = d\pi^{\alpha}_{\beta} + \pi^{\alpha}_{\rho} \wedge \pi^{\rho}_{\beta}$$

et l'on vérifie que

$$\Omega^{\beta}_{\alpha} + \overline{\Omega}^{\alpha}_{\beta} = 0.$$

Sur la variété presque hermitienne quaternionienne V_{4n} toute connexion euclidienne définie par rapport à des repères de $\mathcal{E}^g(V_{4n})$ par une matrice de la forme (π_i^j), où $\pi_j^i + \overline{\pi}_i^j = 0$ induit une connexion presque quaternionienne (π_β^α) satisfaisant à $\pi_\beta^\alpha + \overline{\pi}_\alpha^\beta = 0$, donc une connexion presque hermitienne quaternionienne. *En particulier, la connexion riemannienne définie par la métrique de* V_{4n} *induit une connexion presque hermitienne quaternionienne que nous nommerons la connexion de Lichnerowicz.*

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 792 et 1696.

(2) Cela implique, en particulier, qu'elles sont de rang $4n$.

(3) EHRESMANN, *Proc. int. Cong.*, 1950, p. 412.

(4) LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie.*

(5) LICHNEROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations.*

(6) WAKAKUWA, *On almost complex symplectic manifolds...*, Tôhoku, 12, 1960.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Sur l'approximation des formes linéaires.* Note (*) de M. **Yves Cherruault**, présentée par M. Jean Leray.

Étant donnée une forme linéaire T, on se propose de l'approcher, en un sens qui sera précisé, par une expression de la forme $\sum_{p=-N}^{N} a_p \delta_{(ph)}$, h étant un nombre réel, positif, fixé; N un entier, les coefficients a_p sont des nombres réels ou complexes, $\delta_{(ph)}$ est la distribution de Dirac [1] : $\langle \delta_{(ph)}, \varphi \rangle = \varphi(ph)$, où $\varphi \in D$, espace des fonctions indéfiniment dérivables, à support compact.

1. L'espace B.

1.1. *Idées générales.* — Nous allons définir un espace B qui soit un espace de Hilbert et tel que D y soit dense. Son dual B' (ou son anti-dual) sera lui-même un espace de Hilbert, mais il sera en plus un espace de distributions [1] ($B' \subset D'$). Les formes linéaires que nous considérerons appartiendront à B' et c'est dans cet espace qu'on va considérer l'approximation.

1.2. *Définition.* — Soit B l'ensemble des fonctions φ telles que :

$$Q_0\varphi,\quad Q_1\varphi',\quad \ldots,\quad Q_m\varphi^{(m)} \text{ appartiennent à } L^2.$$

Les Q_j ($j = 0, 1, \ldots, m$) sont des fonctions réelles et mesurables vérifiant $Q_j(x) \geq q_j > 0$ pour tout x; m est un entier supérieur ou égal à 1, on notera $B = \{ \varphi / Q_0\varphi, Q_1\varphi', \ldots, Q_m\varphi^{(m)} \in L^2 \}$.

1.3. *Produit scalaire dans* B. — *Définition.* — Pour u et $v \in B$,

$$(u, v)_B = \sum_{j=0}^{m} (Q_j u^{(j)}, Q_j v^{(j)})_{L^2} = \sum_{j=0}^{m} \int_{-\infty}^{\infty} Q_j u^{(j)} \overline{Q_j v^{(j)}}\, dx$$

définit un produit scalaire; la norme correspondante est

$$\| u \|_B = (u, u)_B^{\frac{1}{2}} = \left(\sum_{j=0}^{m} \| Q_j u^{(j)} \|_{L^2}^2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

1.4. B, muni de cette norme, est un *espace de Hilbert.* (C'est encore vrai si l'on a seulement $Q_0 \geq q_0 > 0$ et $Q_j \geq 0$ indéfiniment différentiables ; $j = 1, 2, \ldots, m$.)

1.5. D *est dense dans* B. — C'est une *hypothèse* qui n'est vérifiée que si l'on choisit convenablement les Q_j. On montre que D est dense dans $B = \{ \varphi / \varphi \in L^2, \varphi' \in L^2 \}$, etc.

1.6. *L'espace* B *est contenu dans* $\mathcal{C}^{(0)}$ (espace des fonctions continues).

2. L'ESPACE B'.

2.1. *Définitions.* — On désigne par B' l'espace des formes antilinéaires *continues* sur B. L'hypothèse « D dense dans B » entraîne alors que B' est un espace de distributions. D'après 1.6, B' contient les $\delta_{(ph)}$ (masses de Dirac).

Nous appellerons B'_h la fermeture du sous-espace vectoriel de B', engendré par $\delta_{(ph)}$, p variant de $-\infty$ à $+\infty$.

B'_{hN} désignera le sous-espace vectoriel fermé engendré par les $\delta_{(ph)}$, $|p| \leq N$.

2.2. *Produit scalaire dans* B'. — On montre, en utilisant le théorème de F. Riesz et les propriétés des distributions, qu'étant donné un élément $T \in B'$, il existe un élément (et un seul) de B tel que

$$T = \sum_{j=0}^{m} (-1)^j D^j (Q_j^2 D^j u); \qquad (D^j \varphi = \varphi^{(j)}),$$

de sorte que l'application

$$u \xrightarrow{\Lambda} \sum_{j=0}^{m} (-1)^j D^j (Q_j^2 D^j u) = \Lambda u$$

de B sur B' est un isomorphisme et :

S et T étant données dans B' : $\exists u \in B$ (unique), $\exists v \in B$ (unique) tels que $S = \Lambda u$, $T = \Lambda v$; on prend alors comme produit scalaire dans B' : $(S, T)_{B'} = (u, v)_B$.

2.3. *Approximation dans* B'. — B'_h et B'_{hN} étant des espaces vectoriels fermés contenus dans B' (espace de Hilbert), si $t \in B'$, il existe $t_h \in B'_h$ (resp. $t_{hN} \in B'_{hN}$) qui réalise la meilleure approximation de t dans B'_h (resp. dans B'_{hN}). D'après la définition de B'_{hN} on a $t_{hN} = \sum_{p=-N}^{N} a_p \delta_{(ph)}$.

Les a_p sont déterminés compte tenu du fait que $t - t_{hN}$ est orthogonal au sous-espace B'_{hN}, d'où

$$(t - t_{hN}, \delta_{(ph)})_{B'} = 0 \qquad \text{pour } |p| \leq N.$$

En se ramenant au produit scalaire dans B et en désignant par E_p la solution dans B de

$$\sum_{j=0}^{m} (-1)^j D^j (Q_j^2 D^j E_p) = \delta_{(ph)}$$

on a

$$\boxed{\langle t, \bar{E}_p \rangle = \langle t_{hN}, \bar{E}_p \rangle \ \forall p, \qquad \text{ou} \qquad \sum_{q=-N}^{N} a_q E_p(qh) = \langle t, \bar{E}_p \rangle}$$

système linéaire de $2N+1$ *équations à* $2N+1$ *inconnues qui détermine les* a_q.

2.4. THÉORÈME. — *On montre que :*

1° t_{hN} *tend fortement vers* t_h *lorsque* N *augmente* ($\| t_{hN} - t_h \|_{B'} \to 0$);

2° $\| t - t_h \|$ *tend vers zéro lorsque h tend vers zéro.*

2.5. *Remarque.* — Ces propriétés se généralisent au cas de plusieurs dimensions (formes linéaires à n variables), mais les systèmes qu'on doit résoudre sont plus importants.

3. APPLICATIONS. — *a.* En se plaçant dans $B = \{ \varphi/\varphi,\ \varphi' \in L^2 \}$ nous avons approché la fonction caractéristique de $[-(1/2),\ 1/2]$, ce qui permet d'évaluer les intégrales de la forme $\int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} f\,dx$ (f sommable sur $[-(1/2),\ 1/2]$) par l'expression $\sum_{|p| \leq N} a_p f(ph)$.

Les coefficients a_p trouvés *numériquement* sont sensiblement les mêmes que ceux donnés par la *méthode des trapèzes.*

b. En se plaçant dans le même espace qu'en *a*, nous avons calculé les a_p relatifs à la distribution

$$vp\,\frac{1}{x} \qquad \left(vp\,\frac{1}{x} \sim \sum_{|p| \leq N} a_p\, \delta_{(ph)} \right).$$

Avec

$$N = 18, \qquad h = \frac{1}{10}, \qquad \varphi = \frac{1}{|x+1|+1},$$

l'erreur sur $\langle vp\ 1/x, \varphi \rangle$ est de l'ordre de $5/100$.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) L. SCHWARTZ, *Théorie des Distributions*, Hermann, 1, 1957; 2, 1959.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sous-martingales de classe* (D) *et processus croissants intégrables*. Note (*) de MM. **Philippe Courrège** et **José de Sam Lazaro**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Pour que le processus croissant naturel associé à une sous-martingale de classe (D) soit de type intégral, il faut et il suffit que les laplaciens approchés correspondants convergent dans l'espace $L^1(dt \otimes dP)$.

1. Position du problème. — (Ω, F, P) est un espace de probabilité complet, et $(F_t)_{t \in R_+}$ est une famille croissante et continue à droite de sous-tribus de F contenant les ensembles de P-mesure nulle de F. On dit qu'un processus croissant $(A_t)_{t \in R_+}$ est de *type intégral* s'il existe un processus mesurable positif $(H_u)_{u \in R_+}$ bien adapté [par rapport à la famille (F_t) de tribus] tel que

$$A_t(\omega) = \int_0^t H_u(\omega)\, du \quad \text{pour tout } t \in R_+ \quad \text{et} \quad \omega \in \Omega.$$

Le processus (H_u) est alors appelé *densité* du processus croissant (A_t).

Si $(X_t)_{t \in R_+}$ est une sous-martingale [par rapport à la famille (F_t) de tribus] localement de classe (D) [*cf.* ([1]), p. 195], on cherche à quelle condition le processus croissant naturel (A_t) associé à (X_t) [*cf.* ([2]), p. 3] est de type intégral.

2. Laplaciens approchés.

Lemme 1. — *Soit* $(X_t)_{t \in R_+}$ *une sous-martingale à trajectoires continues à droite et localement de classe* (D) :

a. Pour tout $h > 0$, *l'application*

$$u \to E\left\{ \frac{X_{u+h} - X_u}{h} \Big/ F_u \right\}$$

à valeurs dans l'espace de Banach $L^1(\Omega, F, P)$ *est continue à droite et localement bornée;*

b. Pour tout $h > 0$, *le processus*

$$\left(E\left\{ \frac{X_{u+h} - X_u}{h} \Big/ F_u \right\} \right)_{u \in R_+}$$

admet une version mesurable et positive $(\Delta_h X_u)_{u \in R_+}$ *telle que*

$$\int_0^t \Delta_h X_u(\omega)\, du < +\infty \quad \textit{pour tout } t \in R_+ \quad \textit{et} \quad \omega \in \Omega;$$

c. Pour tous s, t *tels que* $0 \leq s \leq t < +\infty$,

$$\lim_{h \downarrow 0} E\left\{ \int_s^t \Delta_h X_u\, du / F_s \right\} = E\{ X_t - X_s / F_s \},$$

la limite étant atteinte fortement dans l'espace de Banach $L^1(\Omega, F, P)$.

Pour chaque $h > 0$, le processus mesurable ≥ 0 $(\Delta_h X_u)_{u\in R_+}$ introduit en *b* ci-dessus est appelé *laplacien approché d'ordre h*, associé à la sous-martingale $(X_t)_{t\in R_+}$.

3. Théorème. — *Soit* $(X_t)_{t\in R_+}$ *une sous-martingale à trajectoires continues et localement de classe* (D); *pour chaque* $s \geq 0$ *et* $h > 0$, *désignons par* $L_s(h)$ *le processus* $(\Delta_h X_u)_{u\leq s}$.

(1) *Pour que le processus croissant naturel* $(A_t)_{t\in R_+}$ *associé à* $(X_t)_{t\in R_+}$ *soit de type intégral, il faut et il suffit que, pour tout* $s\in R_+$, $\lim_{h\downarrow 0} L_s(h)$ *existe (fortement) dans l'espace de Banach* $L^1(\lambda_s\otimes P)$ (*où* λ_s *est la mesure de Lebesgue sur* $[0, s]$).

(2) *Si le processus* $(A_t)_{t\in R_+}$ *admet* $(H_u)_{u\in R_+}$ *comme densité, pour chaque* $t\in R_+$,

$$\lim_{h\downarrow 0}\int_0^t E\{|\Delta_h X_u - H_u|\}\,du = 0.$$

4. Cas des martingales de carré intégrable. — Si $(Y_t)_{t\in R_+}$ est une martingale de carré intégrable à trajectoires continues à droite, $(Y_t)^2_{t\in R_+}$ est une sous-martingale à trajectoires continues à droite et localement de classe (D) à laquelle on peut appliquer le théorème précédent [*cf.* ([3])].

5. Démonstration du théorème. — L'assertion (2) ainsi que la nécessité dans l'assertion (1) résultent du théorème de Lebesgue, de la relation

$$E\{|\Delta_h X_u - H_u|\} \leq E\left\{\left|\frac{1}{h}\int_u^{u+h} H_v\,dv - H_u\right|\right\}$$

[si (A_t) admet (H_u) comme densité], et du lemme classique suivant :

Lemme 2. — *Soit g une application de* R_+ *dans* R *localement sommable pour la mesure de Lebesgue; pour tout* $t\in R_+$,

$$\lim_{h\downarrow 0}\int_0^t \left|\frac{1}{h}\int_u^{u+h} g(v)\,dv - g(u)\right| du = 0$$

et, pour tout $h \leq h_0$ (*où* $h_0 > 0$)

$$\int_0^t \left|\frac{1}{h}\int_u^{u+h} g(v)\,dv - g(u)\right| du \leq 2\int_0^{t+h_0} |g(v)|\,dv.$$

Pour établir la suffisance, il suffit de construire, pour chaque entier $m \geq 0$, un processus mesurable positif $(H_u^m)_{0\leq u\leq m}$ tel que

$$E\{X_t - X_s/F_s\} = E\left\{\int_s^t H_u^m\,du/F_s\right\} \qquad \text{pour} \quad 0\leq s\leq t\leq m.$$

Pour cela, désignons par $(\Phi_u)_{u\leq m}$ un processus mesurable et positif tel que

$$\lim_{h\to 0}\int_0^m E\{|\Delta_h X_u - \Phi_u|\}\,du = 0$$

[(Φ_u) existe par hypothèse].

Il existe un sous-ensemble borélien Γ de $[o, m]$ de λ_m-mesure nulle, et une suite (h_n) d'entiers $> o$ tels que, pour $u \notin \Gamma$,

$$\lim_{n \to 0} \mathrm{E} \{ | \Delta_{h_n} \mathrm{X}_u - \Phi_u | \} = 0$$

On en déduit d'abord que Φ_u est F_u-mesurable; posons ensuite

$$\mathrm{H}_u^m(\omega) = \Phi_u(\omega) \qquad \text{si} \quad u \notin \Gamma$$

et

$$\int_m^{m+1} \Phi_u(\omega)\, du < +\infty,$$

et $\mathrm{H}_u^m(\omega) = 0$ dans le cas contraire. $(\mathrm{H}_u^m)_{u \leq m}$ est un processus mesurable, positif, bien adapté tel que

$$\mathrm{E} \left\{ \int_0^m \mathrm{H}_u^m \, du \right\} < +\infty,$$

et

$$\lim_{n \to \infty} \int_0^m \mathrm{E} \{ | \Delta_{h_n} \mathrm{X}_u - \mathrm{H}_u^m | \} \, du = 0.$$

Cette dernière relation entraîne que

$$\lim_{n \to \infty} \mathrm{E} \left\{ \left| \int_s^t \Delta_{h_n} \mathrm{X}_u \, du - \int_s^t \mathrm{H}_u^m \, du \right| \right\} = 0,$$

pour $0 \leq s \leq t \leq m$; d'où le résultat cherché d'après le lemme 1 *c*.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) P. A. MEYER, *Ill. J. Math.*, 6, n° 2, juin 1962.

(2) P. A. MEYER, *Ill. J. Math.*, 7, n° 1, mars 1963.

(3) *Séminaire Brelot-Choquet-Deny* (*Théorie du potentiel*), 7e année, 1962-1963, p. 6-101.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

MÉCANIQUE. — *Sur le comportement d'un mouvement asymptotiquement stable soumis à des perturbations aléatoires.* Note (*) de M. **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

On définit la notion de perturbations presque tout le temps bornées d'un système dynamique et l'on montre que sous ces hypothèses, un mouvement qui serait asymptotiquement stable en l'absence de perturbations reste, quand il est perturbé, asymptotiquement stable à ε près.

Soit un système dynamique

$$(1)\qquad \frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, \ldots, x_n, t) \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

Supposons que les X_i soient continues pour $t > 0$ dans un domaine $\|x\|_2 = (x_1^2 + \ldots + x_n^2)^{1/2} \leqq G$, que $X_i(0, t) = 0$ $(i = 1, \ldots, n)$ et que la solution $x_1 = \ldots = x_n = 0$ possède la stabilité asymptotique *uniformément* par rapport à l'instant initial $t_0 > 0$ et aux données initiales x_0 prises dans un certain domaine $\|x\|_2 < H < G$. On sait alors ([1]) qu'il existe dans ce domaine une fonction de Liapounov $V(x_1, \ldots, x_n, t)$ à dérivées partielles bornées telles qu'on ait

$$(2)\qquad \left|\frac{\partial V}{\partial x_i}\right| \leqq N \qquad (i = 1, \ldots, n), \qquad \|x\|_2 \leqq H, \qquad t \geqq 0.$$

Cette fonction V est définie positive, si bien qu'il existe une fonction $W(x_1, \ldots, x_n)$ continue telle que

$$(3)\qquad V(x, \ldots, x_n, t) \geqq W(x, \ldots, x_n) > 0 \qquad \text{pour} \quad x \neq 0.$$

La dérivée entraînée de V le long des trajectoires de (1) est définie négative, si bien qu'il existe une fonction continue $W'(x_1, \ldots, x_n)$ telle que

$$(4)\qquad \left(\frac{dV}{dt}\right)_1 = \frac{\partial V}{\partial t} + \sum_i X_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \leqq -W'(x_1, \ldots, x_n) < 0 \qquad \text{pour} \quad x \neq 0.$$

Enfin, on a

$$(5)\qquad V(0, \ldots, 0, t) = W(0, \ldots, 0) = W'(0, \ldots, 0) = 0,$$

Soit maintenant le système

$$(6)\qquad \frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, \ldots, x_n, t) + R_i(x_1, \ldots, x_n, t) \qquad (i = 1, \ldots, n)$$

que nous appellerons *système perturbé*. Nous supposerons qu'il possède une solution continue et dérivable $x(x_0, t_0, t)$ pour tout $t_0 > 0$ et $\|x_0\|_2 < H$. Les fonctions R_i qui sont à valeurs certaines, représentent des réalisations possibles des fonctions perturbatrices aléatoires. Nous supposerons que ces fonctions R_i restent *presque tout le temps bornées* et

nous entendrons par là qu'il existe des nombres positifs η, τ, ω et une fonction intégrable $\varphi(t) \geq 0$, tels que

(7) $$|R_i(x_1, \ldots, x_n, t)| \leq \varphi(t) \quad (i = 1, \ldots, n) \qquad \text{pour} \quad \|x\|_2 \leq H;$$

(8) $$\frac{1}{T}\int_t^{t+T} \varphi(\theta)\, d\theta \leq \eta \qquad \text{pour tout } t > 0 \quad \text{et} \quad T > \tau;$$

(9) $$\frac{1}{T}\int_t^{t+T} \varphi(\theta)\, d\theta \leq \omega \qquad \text{pour tout } t > 0 \quad \text{et} \quad 0 \leq T \leq \tau.$$

Je me propose de montrer qu'*étant donné des nombres ε et τ, on peut choisir des nombres $\delta(\varepsilon)$, $\eta(\varepsilon)$ et $\omega(\varepsilon, \tau)$ tels qu'on ait pour toute solution de* (6), $\|x(x_0, t_0, t)\|_2 < \varepsilon$ *pourvu que* $\|x_0\|_2 < \delta$ *et quels que soient* $t_0 > 0$ *et* $t \geq t_0$.

Pour établir cela, posons d'abord

(10) $$l = \min W(x_1, \ldots, x_n) \quad \text{pour} \quad \|x\|_2 = \varepsilon$$

et observons d'autre part qu'en vertu de (2) et (5), on aura, quels que soient $\delta < H$ et $t > 0$:

$$V(x_1, \ldots, x_n, t) \leq \max \sum_i \left|\frac{\partial V}{\partial x_i}\right| |x_i| \leq N \sum_i |x_i| \leq \sqrt{n}\, N\, \delta \qquad \text{pour} \quad \|x\|_2 \leq \delta.$$

Choisissons alors δ tel qu'on ait

(11) $$\sqrt{n}\, N\, \delta = l_0 < l,$$

si bien qu'on aura tout le temps :

(12) $$W(x_1, \ldots, x_n) \leq V(x_1, \ldots, x_n, t) \leq l_0 < l \qquad \text{pour} \quad \|x\|_2 \leq \delta.$$

Considérons maintenant la dérivée entraînée de V le long d'une trajectoire du système perturbé

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_6 = \frac{\partial V}{\partial t} + \sum_i (X_i + R_i)\frac{\partial V}{\partial x_i} = \left(\frac{dV}{dt}\right)_1 + \sum_i R_i \frac{\partial V}{\partial x_i}.$$

Elle n'est pas, en général, de signe constant, mais on voit d'après (2) et (7) que

(13) $$\left|\sum_i R_i \frac{\partial V}{\partial x_i}\right| \leq n N \varphi(t) \qquad \text{pour} \quad \|x\|_2 \leq H.$$

Posons d'autre part :

$$l' = \min W'(x_1, \ldots, x_n) \qquad \text{pour} \quad \delta \leq \|x\|_2 \leq \varepsilon$$

et l'on aura d'après (4)

(14) $$\left(\frac{dV}{dt}\right)_1 \leq -W' \leq -l' \qquad \text{pour} \quad \delta \leq \|x\|_2 \leq \varepsilon.$$

Soit alors, entre les instants t_1 et $t \geq t_1$ un arc de trajectoire situé entièrement sur le compact $\delta \leq \|x\|_2 \leq \varepsilon$. De (13) et (14) et de l'égalité

$$V(t) = V(t_1) + \int_{t_1}^{t} \left(\frac{dV}{d\theta}\right)_6 d\theta = V(t_1) + \int_{t_1}^{t} \left(\frac{dV}{d\theta}\right)_1 d\theta + \int_{t_1}^{t} \sum_i R_i \frac{\partial V}{\partial x_i}\, d\theta,$$

on déduit que

$$V(t) \leqq V(t_1) - \left[l' - \frac{nN}{t-t_1} \int_{t_1}^{t} \varphi(\theta)\, d\theta \right] (t - t_1) \qquad \text{pour } \delta \leqq \| x \|_2 \leqq \varepsilon.$$

Il s'ensuivra d'après (8) et (9) que pour $\delta \leqq \| x \|_2 \leqq \varepsilon$,

(15) $$V(t) \leqq V(t_1) - (l' - nN\eta)(t - t_1) \qquad \text{si} \quad t > t_1 + \tau,$$

(16) $$V(t) \leqq V(t_1) + (nN\omega - l')(t - t_1) \qquad \text{si} \quad t_1 \leqq t \leqq t_1 + \tau$$

Supposons enfin qu'on ait

(17) $$nN\eta \leqq l',$$

(18) $$nN\omega < l' + \frac{l - l_0}{\tau}$$

et il est facile de voir que sous ces hypothèses, le point $x(x_0, t_0, t)$ restera dans la sphère $\| x \|_2 = \varepsilon$ pourvu que $\| x_0 \|_2 \leqq \delta$ et quel que soit $t_0 > 0$. En effet, pour que le point sorte de la sphère $\| x \|_2 = \varepsilon$, il faut d'abord, puisque la fonction x est continue et, d'après (12), $\delta < \varepsilon$, qu'il existe un instant $t_1 \geqq t_0$ tel que

(19) $$\| x(x_0, t_0, t_1) \|_2 = \delta \qquad \text{et} \qquad \| x(x_0, t_0, t) \|_2 > \delta \qquad \text{pour} \quad t > t_1.$$

A partir de cet instant t_1 et tant que $\| x(x_0, t_0, t) \|_2 \leqq \varepsilon$, les relations (15) et (16) sont valables. Mais alors le point x ne saurait atteindre la sphère $\| x \|_2 = \varepsilon$ avant l'instant $t_1 + \tau$ car en vertu de (12) et (19), on a

(20) $$V(t_1) \leqq l_0$$

et l'on a donc d'après (16) et (18) :

$$V(t) < V(t_1) + l - l_0 \leqq l \qquad \text{pour} \quad t_1 \leqq t \leqq t_1 + \tau.$$

si bien que d'après (3) et (10), $\| x \|_2 < \varepsilon$ pour $t \leqq t_1 + \tau$.

Le point x ne saurait pas davantage atteindre la sphère $\| x \|_2 = \varepsilon$ plus tard que $t_1 + \tau$, puisqu'on a d'après (15), (17) et (20)

$$V(t) \leqq V(t_1) \leqq l_0 < l \qquad \text{pour} \quad t > t_1 + \tau.$$

Ceci démontre le théorème. Remarquons que le choix de ε restreint δ et la moyenne η par les conditions (11) et (17). Par contre, ω et τ ne sont limités que par la seule relation (18).

On voit que ω pourra être d'autant plus grand que τ sera plus petit, c'est-à-dire que le système dynamique supportera des fluctuations accidentelles d'autant plus intenses qu'elles seront plus brèves. La condition (8) limitera en outre la fréquence avec laquelle elles pourront apparaître.

Notre théorème contient un résultat plus ancien dû à MM. Malkine et Gorchine [1] qui supposait que $| R_i | < \eta$ et un autre de MM. Guermaïdzé et Krassovsky [1] qui *supposait implicitement* qu'on a, au lieu de nos conditions (8) et (9), $\int_{t}^{t+T} \varphi(\theta)\, d\theta \leqq \eta$ quel que soit T.

Soit maintenant un nombre $A \leqq H$ et posons

(21) $$l(A) = \min W(x_1, \ldots, x_n) \quad \text{pour} \quad \|x\|_2 = A.$$

Soit λ tel que

(22) $$\sqrt{n}\, N\lambda = l_0(A) < l(A),$$

si bien que pour $t > 0$,

(23) $$W(x_1, \ldots, x_n) \leqq V(x_1, \ldots, x_n, t) \leqq l_0(A) < l(A) \quad \text{pour} \quad \|x\|_2 \leqq \lambda.$$

Fixons-nous maintenant un intervalle de temps τ et un nombre $\varepsilon < \lambda$ si petit qu'on voudra, et montrons qu'*on peut choisir* $\eta(\varepsilon, A)$ *et* $\omega(\varepsilon, A, \tau)$ *tels que si l'on a pour* $t_0 > 0$, $\|x_0\|_2 \leqq \lambda$, *le point* $x(x_0, t_0, t)$ *dont le mouvement est gouverné par* (6) *ne sortira pas du domaine* $\|x\|_2 < A$ *et, au bout d'un temps suffisamment long, il entrera dans le domaine* $\|x\|_2 < \varepsilon$ *pour n'en plus sortir*. Nous dirons alors que la solution $x = 0$ du système (1) reste *asymptotiquement stable à* ε *près* sous l'effet de perturbations presque tout le temps bornées.

Pour le montrer, reprenons encore le domaine $\|x\|_2 \leqq \delta$ défini par (11) et posons cette fois

(24) $$l'(A) = \min W'(x_1, \ldots, x_n) \quad \text{pour} \quad \delta \leqq \|x\|_2 \leqq A.$$

Nous pourrons alors, pour tout arc de trajectoire de (6) situé entre les instants t_1 et t sur le compact $\delta \leqq \|x\|_2 \leqq A$, écrire (15) et (16) en remplaçant l' par $l'(A)$. Au lieu de (17) et (18), nous imposerons maintenant les inégalités plus fortes

(25) $$nN\eta < l'(A),$$

(26) $$nN\omega < l'(A) + \frac{\Delta}{\tau}, \qquad \Delta = \min[l(A) - l_0(A), l - l_0].$$

Le théorème précédent reste donc valable et si pour $t_1 \geqq t_0$, on a $\|x(x_0, t_0, t_1)\|_2 \leqq \delta$, on aura $\|x(x_0, t_0, t)\|_2 < \varepsilon$ pour $t \geqq t_1$. Supposons maintenant que pour $t_0 > 0$, on ait $\delta \leqq \|x_0\| \leqq \lambda$. D'après les relations (21) à (26) et le théorème précédent, on aura $\|x(x_0, t_0, t)\|_2 < A$ pour $t \geqq t_0$. D'autre part, on voit que le point x ne saurait demeurer indéfiniment sur le compact $\delta \leqq \|x\|_2 \leqq A$, car tant qu'il y reste, et après une durée supérieure à τ, l'inégalité (15) demeure valable [avec $l'(A)$ au lieu de l']. Ainsi, d'après l'inégalité stricte (25), $V(t)$ deviendrait négatif, ce qui ne se peut pas. Mais comme $\|x\|_2 < A$, il faudra donc qu'on ait à un certain instant t, $\|x(x_0, t_0, t)\|_2 < \delta$ et à partir de cet instant, d'après le théorème précédent, on aura toujours $\|x\|_2 < \varepsilon$, ainsi qu'on l'a annoncé.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) N. Krassovsky, *Quelques problèmes sur la théorie de la stabilité du mouvement*, Moscou, 1959 (en russe).

(*Institut Henri Poincaré, Paris*
et *Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire,*
Orsay, Seine-et-Oise.)

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur la stabilité des solutions constantes de l'équation autonome de Liénard* $\ddot{x} + a(x)\dot{x} + \varphi(x) = 0$. Note (*) de M. **Aimé Huaux**, présentée par M. Henri Villat.

A l'aide de la deuxième méthode de Ljapounov, on discute la stabilité des solutions constantes de l'équation différentielle ci-dessus, solutions qui ne sont autres que les zéros réels de $\varphi(x)$; ce sont les positions d'équilibre du système mécanique régi par l'équation différentielle précédente.

1. Introduction. — Soit l'équation autonome de Liénard :

$$\ddot{x} + a(x)\dot{x} + \varphi(x) = 0; \tag{1.1}$$

soient

$$x = x_i \qquad (i = 1, 2, \ldots), \tag{1.2}$$

les zéros réels de $\varphi(x)$; ce sont des solutions de (1.1). Nous allons étudier la stabilité des solutions (1.2) de (1.1) par la seconde méthode de Ljapounov.

Dans un certain intervalle de variation de x comprenant le zéro considéré x_i, nous supposons que sont vérifiées des conditions suffisantes garantissant l'existence et l'unicité de la solution générale de (1.1); de plus, nous admettons que $a(x)$ et $\varphi(x)$ sont des fonctions continues de x dans ce même intervalle.

Enfin, nous nous ramènerons à l'étude de la stabilité de la solution triviale de (1.1), à l'aide d'une translation convenable s'il y a lieu; nous supposerons cette réduction effectuée, d'où

$$\varphi(0) = 0, \tag{1.3}$$

et nous désignerons l'intervalle de variation de x, dont il vient d'être question, par la notation (α_1, α_2), $\alpha_1 < 0$, $\alpha_2 > 0$.

2. Stabilité asymptotique d'un zéro réel, simple ou multiple d'ordre impair, de $\varphi(x)$. — Supposons que $x = 0$ soit zéro simple ou multiple d'ordre impair de $\varphi(x)$; remplaçons (1.1) par le système équivalent suivant de deux équations différentielles du premier ordre

$$\dot{x} = y, \tag{2.1}$$

$$\dot{y} = -a(x)y - \varphi(x); \tag{2.2}$$

nous supposons donc que $a(x)$ et $\varphi(x) \in C$, $\forall x \in (\alpha_1, \alpha_2)$. Posons

$$\Phi(x) = \int_0^x \varphi(x)\,dx, \qquad \alpha_1 < x < \alpha_2, \tag{2.3}$$

$$A(x) = \int_0^x a(x)\,dx, \qquad \alpha_1 < x < \alpha_2. \tag{2.4}$$

Soit la fonction v donnée par

$$v = \frac{1}{2}(y + A(x))^2 + \frac{y^2}{2} + 2\Phi(x), \tag{2.5}$$

dont la dérivée totale par rapport à t, $\dot{v} = dv/dt$, calculée en tenant compte de (2.1) et (2.2), vaut

$$\dot{v} = -a(x)\,y^2 - A(x).\varphi(x). \tag{2.6}$$

On voit aisément que v est définie positive et $\dot{v}$ définie négative si $a(x) > 0$, $\forall x \in (\beta_1, \beta_2)$ et $x.\varphi(x) > 0$, $x \neq 0$ et $x \in (\beta_1, \beta_2)$, $\alpha_1 \leqq \beta_1 < 0 < \beta_2 \leqq \alpha_2$. Dès lors, en vertu du deuxième théorème de Ljapounov sur la stabilité [([3]), p. 261, rem. 2], la solution triviale de (1.1) est asymptotiquement stable, d'où la proposition suivante :

THÉORÈME 1. — *La solution triviale de l'équation différentielle* (1.1) *est asymptotiquement stable si les conditions suffisantes suivantes sont remplies :*

1° *l'existence et l'unicité de la solution générale de* (1.1) *sont garanties* $\forall x \in (\alpha_1, \alpha_2)$, $\alpha_1 < 0$, $\alpha_2 > 0$ ([5]);

2° $a(x)$ et $\varphi(x) \in C$, $\forall x \in (\alpha_1, \alpha_2)$;

3° $\left.\begin{array}{l} a(x) > 0, \\ x.\varphi(x) > 0,\ x \neq 0, \end{array}\right\} \forall x \in (\beta_1, \beta_2),\ \alpha_1 \leqq \beta_1 < 0 < \beta_2 \leqq \alpha_2.$

3. STABILITÉ FAIBLE D'UN ZÉRO SIMPLE OU MULTIPLE D'ORDRE IMPAIR DE $\varphi(x)$ — Si au paragraphe 2 nous remplaçons l'hypothèse $a(x) > 0$ par la suivante :

$$a(x) \equiv 0, \qquad x \in (\beta_1, \beta_2), \tag{3.1}$$

la relation (2.5) devient

$$v = y^2 + 2\Phi(x), \tag{3.2}$$

d'où

$$\dot{v} \equiv 0; \tag{3.3}$$

et dès lors, dans l'énoncé du théorème 1, on remplacera l'expression « asymptotiquement stable » par l'expression « faiblement stable », [([3]), p. 259].

4. INSTABILITÉ D'UN ZÉRO SIMPLE OU MULTIPLE D'ORDRE IMPAIR DE $\varphi(x)$. — *Premier cas.* — Supposons

$$\left.\begin{array}{ll} x.\varphi(x) > 0, \quad x \neq 0 & (4.1) \\ a(x) < 0 & (4.2) \end{array}\right\} \forall x \in (\beta_1, \beta_2).$$

Si nous reprenons la fonction v donnée par (2.5), sa dérivée $\dot{v} = dv/dt$ donnée par (2.6), compte tenu des hypothèses (4.1) et (4.2), est aussi définie positive. En vertu du premier théorème de Ljapounov sur l'instabilité [([3]), p. 262], la solution triviale de (1.1) est instable.

Deuxième cas. — Supposons

$$\left\{\begin{array}{lll} x.\varphi(x) < 0, & x \neq 0, & x \in (\beta_1, \beta_2), \\ a(x) \text{ et } & \varphi(x) \in C, & x \in (\alpha_1\ \alpha_2); \end{array}\right. \tag{4.3}$$

dans ce deuxième cas, on n'a besoin d'aucune hypothèse sur le signe de $a(x)$ dans l'intervalle (β_1, β_2).

Soit la fonction indéfinie

(4.4) $$v = x.y + \int_0^x x.a(x)\,dx, \qquad \alpha_1 < x < \alpha_2.$$

Calculons $\dot{v} = dv/dt$ compte tenu de (2.1) et (2.2). Il vient

(4.5) $$\dot{v} = y^2 - x.\varphi(x).$$

Par suite de l'hypothèse (4.3), $\dot{v}$ donnée par (4.5) est définie positive. En vertu d'un théorème de Četaev [1], la solution triviale de (1.1) est instable.

Corollaire. — *Si $\varphi(x)$ vérifie l'hypothèse* (4.3), *on ne peut rendre stable, à l'aide d'une force dissipative, un système mécanique dont l'équation de mouvement est*

(4.6) $$\ddot{x} + \varphi(x) = 0,$$

5. Généralisation. — Soient x_1 et x_2 deux zéros réels consécutifs simples ou multiples d'ordre impair de $\varphi(x)$; ce sont des solutions de (1.1). Comme on suppose $\varphi(x)$ continue, on aura :

$$\text{soit}\begin{cases}(x-x_1).\varphi(x) > 0,\\(x-x_2).\varphi(x) < 0,\end{cases}\qquad \text{soit}\begin{cases}(x-x_1).\varphi(x) < 0,\\(x-x_2).\varphi(x) > 0,\end{cases}$$

dans un intervalle de variation de x, comprenant x_1 et x_2. Pour examiner de près la stabilité de x_1 (ou de x_2), on y amène l'origine du plan euclidien (x, y) rapporté à des axes coordonnés rectangulaires, moyennant une translation convenable; on est ramené aux calculs des paragraphes 2, 3 et 4, d'où le théorème 2.

Théorème 2. — *Étant donné l'équation différentielle* (1.1), *on considère les zéros réels simples ou d'ordre impair de $\varphi(x)$; on suppose que* $(1.1)\in E$ *et que $a(x)$ et $\varphi(x)\in C$ pour tout x appartenant à un certain intervalle comprenant les zéros envisagés. Alors :*

1° *si $a(x) > 0$, de deux zéros réels consécutifs d'ordre impair de $\varphi(x)$, l'un est asymptotiquement stable et l'autre instable;*

2° *si $a(x) \equiv 0$, deux zéros réels consécutifs d'ordre impair de $\varphi(x)$, l'un est faiblement stable et l'autre instable;*

3° *si $a(x) < 0$, tous les zéros réels d'ordre impair de $\varphi(x)$ sont instables.*

6. Instabilité d'un zéro multiple d'ordre pair de $\varphi(x)$. — *Premier cas.* — Supposons

$$\varphi(x) > 0, \qquad x \neq 0, \qquad x \in (\beta_1, \beta_2),$$
$$\varphi(0) = 0.$$

Soit la fonction indéfinie

(6.1) $$v = x.y + \int_0^x x.a(x)\,dx + \lambda(y + A(x)),$$

où $x\in(\alpha_1, \alpha_2)$ et λ est une constante sans dimension.

Calculons $\dot{v} = dv/dt$ compte tenu de (2.1) et (2.2) :

$$\dot{v} = y^2 - (\lambda + x) . \varphi(x). \tag{6.2}$$

En prenant $\lambda < 0$ et $|\lambda|$ supérieur au plus grand des deux nombres $|\beta_1|$ et β_2, on peut rendre $\dot{v}$ définie positive, $x \in (\beta_1, \beta_2)$. Dès lors, en vertu du théorème de Četaev ([1]), la solution triviale de (1.1) est instable.

Deuxième cas. — Supposons

$$\varphi(x) < 0, \quad x \neq 0, \quad x \in (\beta_1, \beta_2),$$
$$\varphi(0) = 0.$$

Il suffit de reprendre les calculs du premier cas, à partir de la fonction de Ljapounov donnée par (6.1). Toutefois, on prendra λ positif et supérieur au plus grand des deux nombres $|\beta_1|$ et β_2; alors, $\dot{v}$ sera de signe défini, ici positif. A nouveau, d'après le théorème de Četaev, la solution triviale de (1.1) est instable.

7. Conclusion. — Théorème 3. — *Soit l'équation différentielle* (1.1); *on suppose que* (1.1) $\in$ E, $x \in (\alpha_1, \alpha_2)$, $\alpha_1 < 0$, $\alpha_2 > 0$, *et que* $a(x)$ *et* $\varphi(x) \in$ C, $\forall x \in (\alpha_1, \alpha_2)$. *La solution triviale de* (1.1) *est :*

1° *asymptotiquement stable si* $x . \varphi(x) > 0$, $x \neq 0$ *et* $x \in (\beta_1, \beta_2)$, $a(x) > 0$, $x \in (\beta_1, \beta_2)$, $\alpha_1 \leqq \beta_1 < 0 < \beta_2 \leqq \alpha_2$;

2° *faiblement stable si* $x . \varphi(x) > 0$, $x \neq 0$, $x \in (\beta_1, \beta_2)$ *et* $a(x) \equiv 0$;

3° *instable dans les autres cas.*

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) N. G. Četaev, *Dokl. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1, 1934, p. 529-531.

(2) W. Hahn, *Theorie und Anwendung der direkten Methode von Ljapunov*, Springer Verlag, Berlin, 1959.

(3) M. A. Ljapounov, *Problème général de la stabilité du mouvement* (*Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 2e série, 9, 1907, p. 203-474), traduit par E. Davaux, Gauthier Villars, Paris.

(4) J. J. Stoker, *Non-linear vibrations of systems with several degrees of freedom* (*Proceedings of the 2d U. S. National Congress of Applied Mechanics*, 14-18 juin 1954, p. 33-43).

(5) Nous résumerons cette condition par l'abréviation suivante : l'équation (1.1) $\in$ E, $\forall x \in (\alpha_1, \alpha_2)$, $\alpha_1 < 0$, $\alpha_2 > 0$ [d'après (2), p. 3].

(*Laboratoire de Mécanique rationnelle,*
Faculté Polytechnique de Mons, Belgique.)

PLASTICITÉ. — *Sur une généralisation de la théorie du potentiel plastique de Koïter.* Note (*) de M. **Jean Mandel**, présentée par M. Albert Caquot.

En considérant des glissements dont les résistances sont « couplées », on obtient, entre les vitesses de contrainte et de déformation, des relations qui généralisent celles qu'a proposées W. T. Koïter. Lorsque les glissements obéissent à la loi de Schmid, on montre que, moyennant deux hypothèses complémentaires, tous les théorèmes de la théorie du potentiel plastique s'étendent aux relations obtenues.

On considère un cristal ou un élément solide dans lequel la déformation plastique s'effectue par glissements. Soit $\bar{\bar{\sigma}}$ le tenseur des contraintes, $\bar{\bar{v}}^{\mathrm{P}}$ celui des vitesses de déformation plastique, $\dot{\gamma}$ la vitesse de glissement relative de deux plans distants de l'unité, $\vec{n}$ le vecteur unitaire normal à ces plans, $\vec{m}$ le vecteur unitaire de la direction de glissement. On a

$$(1)\qquad v^{\mathrm{P}}_{ij} = \frac{1}{2}(m_i n_j + m_j n_i)\,\dot{\gamma} = \alpha_{ij}\,\dot{\gamma}.$$

Dans la suite, on représentera un tenseur symétrique par un vecteur d'un espace à six dimensions, en posant

$$\sigma_{11}=\sigma_1,\qquad \sigma_{22}=\sigma_2,\qquad \sigma_{33}=\sigma_3,$$
$$\sqrt{2}\,\sigma_{23}=\sigma_4,\qquad \sqrt{2}\,\sigma_{31}=\sigma_5,\qquad \sqrt{2}\,\sigma_{12}=\sigma_6.$$

On suppose maintenant qu'il existe N systèmes de glissement et que la résistance au glissement pour chacun d'eux dépend des intensités $\gamma^{(k)}$ des glissements de *tous* les systèmes (couplage des résistances). Autrement dit les conditions de glissement sont de la forme

$$(2)\qquad f_r(\sigma_j, \gamma^{(1)}, \ldots, \gamma^{(\mathrm{N})}) = 0.$$

Soit une déformation dans laquelle n systèmes de glissement indépendants, numérotés $\nu_1, \ldots, \nu_n$ entrent en jeu. En posant

$$\mathrm{H}_{rk} = -\frac{\partial f_r}{\partial \gamma^{(k)}},\qquad f_{r,j} = \frac{\partial f_r}{\partial \sigma_j},$$

nous aurons dans ce cas

$$(3)\qquad \begin{cases} f_r = 0 & \text{et} \quad f_{r,j}\,\dot{\sigma}_j - \mathrm{H}_{rk}\,\dot{\gamma}^{(k)} = 0 \quad \text{pour } r, k = \nu_1, \ldots, \nu_n, \\ f_s < 0 & \text{ou} \quad f_{s,j}\,\dot{\sigma}_j - \mathrm{H}_{sk}\,\dot{\gamma}^{(k)} < 0 \quad \text{pour } s \neq \nu_1, \ldots, \nu_n. \end{cases}$$

En résolvant les équations (3) par rapport aux $\gamma^{(k)}$, on obtient

$$(4)\qquad \dot{\gamma}^{(k)} = g^{\nu_1\ldots\nu_n}_{kr}\, f_{r,j}\,\dot{\sigma}_j,$$

$g^{\nu_1\ldots\nu_n}_{kr}$ est l'inverse de la sous-matrice principale de H constituée par les n lignes et les n colonnes relatives aux glissements actifs. En utilisant

la relation (1), on obtient alors

(5) $$v_i^{\rm P} = g_{kr}^{\nu_1 \ldots \nu_n} \alpha_i^{(k)} f_{r,j} \dot{\sigma}_j$$

sous les conditions

$$f_k = 0 \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}^{(k)} = g_{kr}^{\nu_1 \ldots \nu_n} f_{r,j} \dot{\sigma}_j > 0 \quad \text{pour} \quad r, k = \nu_1, \ldots, \nu_n,$$
$$f_s < 0 \quad \text{ou} \quad f_{s,j} \dot{\sigma}_j < {\rm H}_{sk} \dot{\gamma}^{(k)} \quad \text{pour} \quad s \neq \nu_1, \ldots, \nu_n.$$

Dans la suite nous nous limitons au cas où les glissements obéissent à la loi de Schmid, d'après laquelle le glissement se produit lorsque la cission τ sur le plan de glissement dans la direction de glissement atteint une valeur déterminée $\tau_{\rm L}$. La valeur de τ étant $\tau = \sigma_i \alpha_i$, la condition (2) prend la forme

(6) $$f_r \equiv \alpha_i^{(r)} \sigma_i - \tau_{\rm L}^{(r)} [\gamma^{(s)}, \ldots, \gamma^{(\rm N)}] = 0$$

et par suite, dans les relations (5), $\alpha_i^{(k)}$ peut être remplacé par $f_{k,i}$. Les relations ainsi obtenues généralisent les relations proposées par W. T. Koïter [1]. Dans la conception de Koïter, la résistance au glissement suivant le système r ne dépend pas des glissements effectués suivant les autres systèmes. Il en résulte que la matrice H et les matrices g sont diagonales.

Les vitesses de déformation totales $v_i^{\rm T}$ s'obtiennent en additionnant les vitesses élastiques et les vitesses plastiques :

(7) $$v_i^{\rm T} = \Lambda_{ij} \dot{\sigma}_j + g_{kr}^{\nu_1 \ldots \nu_n} f_{k,i} f_{r,j} \dot{\sigma}_j.$$

Pour étendre au cas des relations (7) la théorie du potentiel plastique, nous ajoutons les deux hypothèses suivantes :

a. la matrice $\rm H_{rs}$ est symétrique. Il en résulte que toutes les matrices g sont symétriques.

b. le postulat de Drücker est valable :

(8) $$\dot{\sigma}_i v_i^{\rm P} = \dot{\tau}^{(r)} \dot{\gamma}^{(r)} = {\rm H}_{rk} \dot{\gamma}^{(k)} \dot{\gamma}^{(r)} > 0.$$

Donc la forme quadratique ${\rm H}_{rk} x_r x_k$ est positive et par conséquent on peut inverser H et toutes ses sous-matrices principales. De plus toutes les formes quadratiques $g_{kr} x_k x_r$ sont positives.

Si $\vec{v}^{(1)}$, $\vec{v}^{(2)}$ sont les vitesses de déformation plastique correspondant respectivement aux vitesses de contraintes $\vec{\sigma}^{(1)}$ et $\vec{\sigma}^{(2)}$, on déduit des égalités et inégalités (3) :

(9) $$\vec{\sigma}^{(1)} . \vec{v}^{(2)} = \dot{\tau}_{(1)}^{(r)} \dot{\gamma}_{(2)}^{(r)} \leqq {\rm H}_{rk} \dot{\gamma}_{(1)}^{(k)} \dot{\gamma}_{(2)}^{(r)},$$

(10) $$\vec{\sigma}^{(1)} . \vec{v}^{(1)} = \dot{\tau}_{(1)}^{(r)} \dot{\gamma}_{(1)}^{(r)} = {\rm H}_{rk} \dot{\gamma}_{(1)}^{(k)} \dot{\gamma}_{(1)}^{(r)}$$

et pour $\vec{\sigma}^{(2)}.\vec{v}^{(1)}$ et $\vec{\sigma}^{(2)}.\vec{v}^{(2)}$ respectivement une inégalité et une égalité analogues.

Il en résulte qu'on a

(11) $$\left[\vec{\sigma}^{(1)} - \vec{\sigma}^{(2)}\right].\left[\vec{v}^{(1)} - \vec{v}^{(2)}\right] > 0,$$

(12) $$\vec{\sigma}^{(1)}.\vec{v}^{(1)} + \vec{\sigma}^{(2)}.\vec{v}^{(2)} - 2\, \vec{\sigma}^{(1)}.\vec{v}^{(2)} > 0.$$

Ces inégalités, étant vraies aussi pour les vitesses de déformation élastiques, demeurent valables pour les vitesses totales définies par (7). En se reportant à l'exposé de Koïter, on constate alors que toutes les démonstrations qui y sont données subsistent, parce qu'elles sont fondées, soit sur l'inégalité (11), soit sur l'inégalité (12). Ainsi se trouvent établies :

a. l'existence et l'unicité de l'inversion des relations (7);

b. l'unicité du champ des vitesses de contraintes lorsque les vitesses de déplacement sont données sur une partie de la surface du corps et les vitesses de traction sur le reste de la surface;

c. la validité du principe de minimum des vitesses de contrainte et du principe de minimum des vitesses de déformation dans leurs énoncés classiques.

Enfin la stabilité de l'équilibre découle de l'inégalité $\dot{\vec{\sigma}}.\dot{\vec{\varphi}}^{\mathrm{T}} > 0$.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) W. T. Koïter, *Progress in Solid Mechanics*, I, p. 165 à 221.

(*École Polytechnique, Laboratoire de Mécanique des Solides.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Appareil permettant la détermination de certaines caractéristiques turbulentes d'un écoulement.* Note (*) de MM. **Jacques Tacussel, Jean Mathieu** et **Jean-Pierre Fleurquin**, présentée par M. Henri Villat.

L'appareil permet la détermination de différentes caractéristiques statistiques d'un signal aléatoire : probabilité cumulée, densité de probabilité.

Le signal d'entrée est appliquée ainsi qu'une tension de référence réglable (le seuil) à un comparateur. Celui-ci comprend les résistances R et R′, un amplificateur continu [1] et un trigger de Schmitt. Un dispositif logique à diodes peut être intercalé entre ces deux derniers éléments et dédouble le seuil pour la mesure des densités de probabilité. Suivant l'amplitude du signal d'entrée, le trigger charge ou non la capacité C d'intégration. Un thyratron la décharge dès qu'elle a emmagasiné une quantité d'électricité fixée. La grandeur mesurée est déduite du nombre de décharges de la capacité C dans un temps donné.

Le fonctionnement de l'appareil a été contrôlé pour ses différentes possibilités :

— mesure de probabilité cumulée;

— mesure de densité de probabilité.

Ces essais ont été faits à partir de signaux périodiques connus : signaux rectangulaires de largeur variable, signal en dents de scie et sinusoïdal. Aucun écart significatif n'a été obtenu pour les fréquences inférieures à 15 kHz dans la mesure de probabilité cumulée. Pour la mesure de densité, des distorsions apparaissent vers 5 kHz.

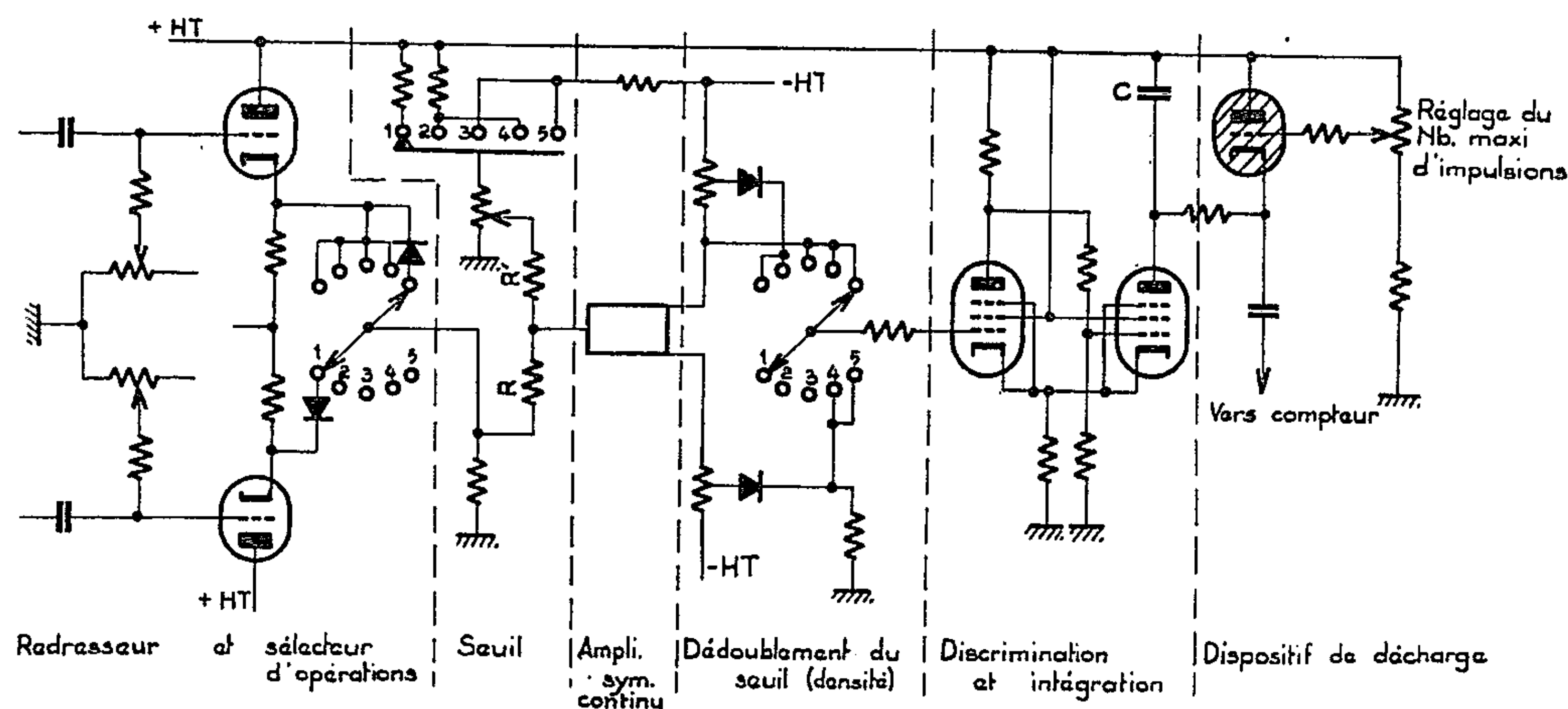


Fig. 1.

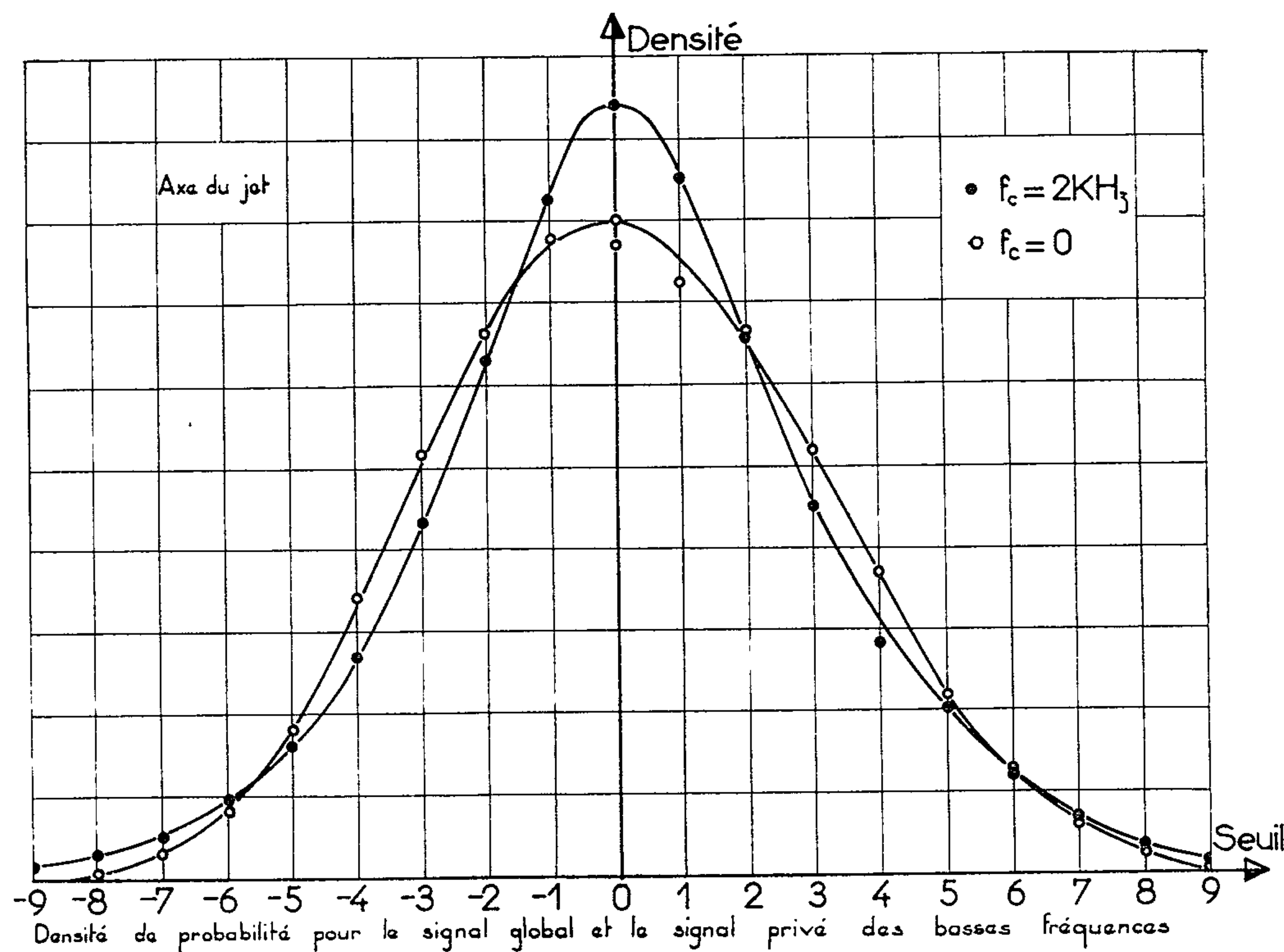

Densité
Axe du jet
• $f_c = 2KH_3$
∘ $f_c = 0$
Seuil
-9 -8 -7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9
Densité de probabilité pour le signal global et le signal privé des basses fréquences

Fig. 2.

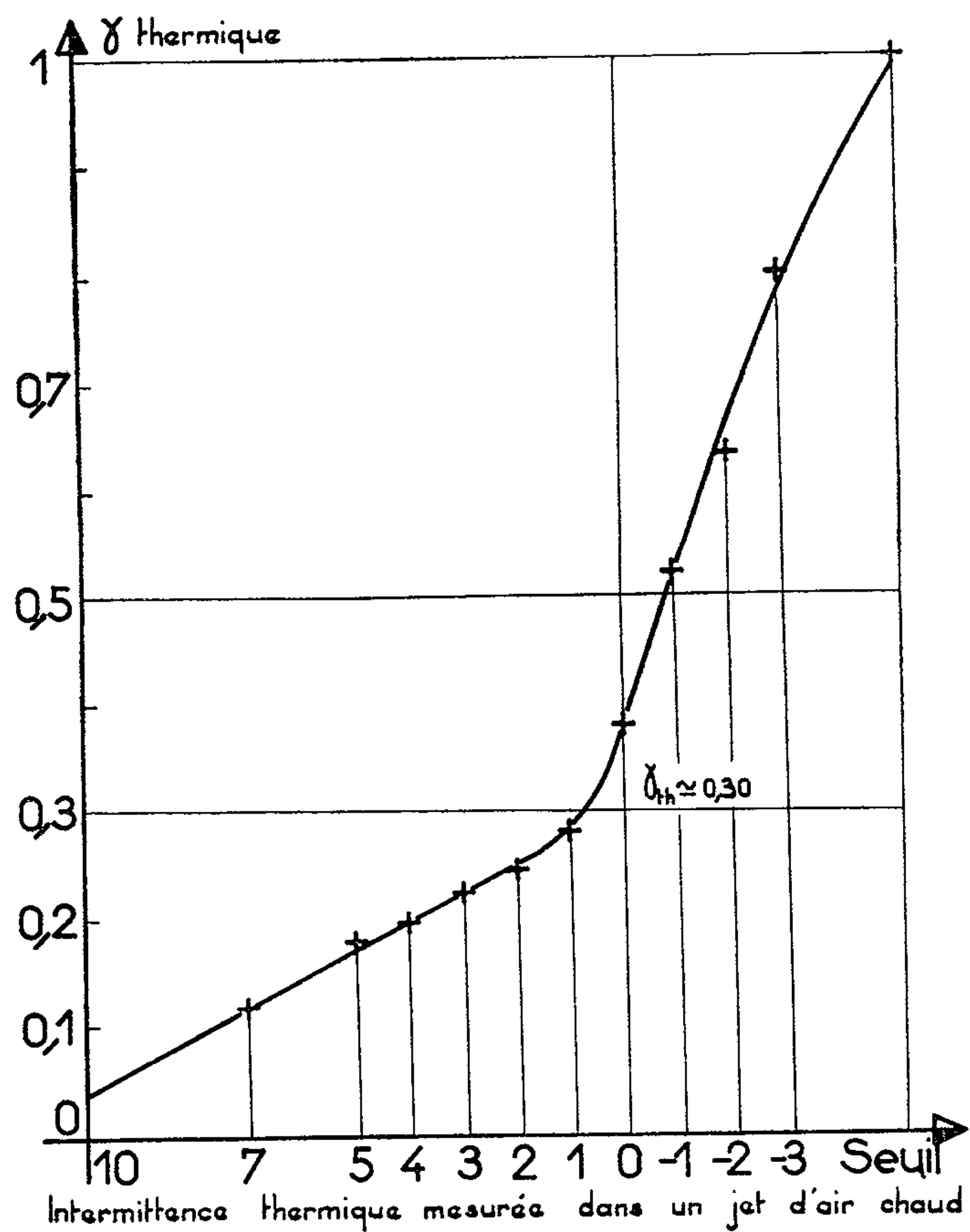

γ thermique
1
0,7
0,5
0,3
0,2
0,1
0
$\gamma_{th} \simeq 0,30$
10 7 5 4 3 2 1 0 -1 -2 -3 Seuil
Intermittence thermique mesurée dans un jet d'air chaud

Fig. 3.

La densité de probabilité de la vitesse a été relevée au centre d'un jet gazeux sur le signal global et sur un signal dans lequel les basses fréquences avaient été supprimées. Le facteur d'aplatissement calculé, sensiblement égal à celui d'une loi gaussienne sur le signal global, croît continûment en fonction du seuil de coupure. Cela peut être interprété comme un phénomène d'intermittence relatif aux régions de hautes fréquences (zones dissipatrices) existant à l'intérieur d'un écoulement totalement turbulent [(2), (3)] (*fig.* 2).

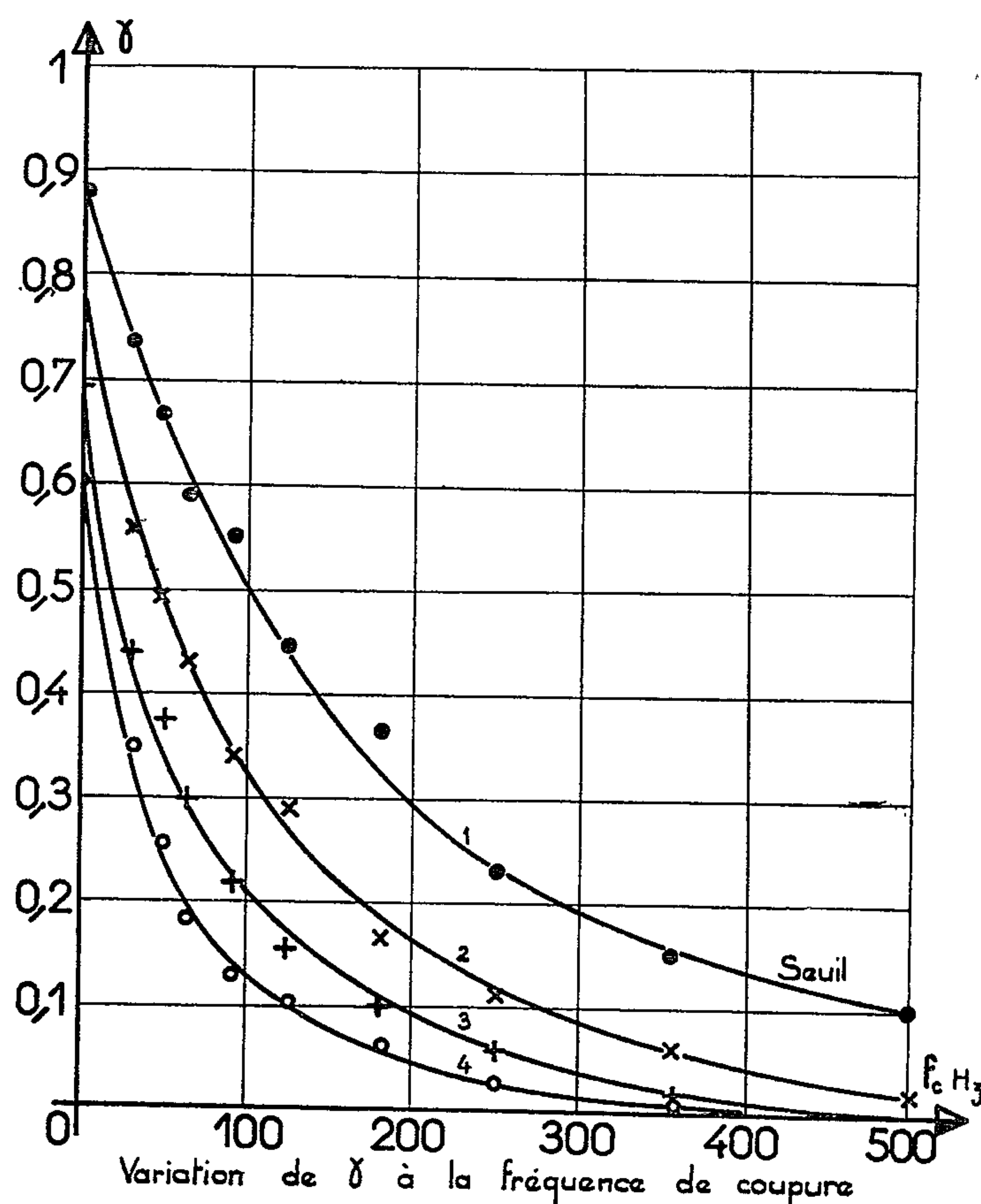


Fig. 4.

En utilisant un anémomètre uniquement sensibilisé au phénomène thermique on obtient : sur la bordure d'un jet chaud, une fonction de répartition des températures. La dérivée de cette fonction présente une variation brutale qui pourrait permettre d'apprécier le facteur d'intermittence thermique.

Si l'on admet que le signal délivré par un anémomètre à fil chaud diffère essentiellement selon que la sonde est placée dans le fluide turbulent ou hors du fluide turbulent par l'importance des fluctuations de vitesses, l'appareil ci-dessus décrit pourrait être utilisé pour la mesure du facteur d'intermittence, le signal d'entrée étant préalablement symétrisé, amplifié et redressé.

Aux réalisations antérieures ([4]) fondées sur ce principe, une modification a été apportée. Le comptage discret (modulation par tout ou rien d'un train continu d'impulsions) a été remplacé par une intégration continue. Cette solution a permis :

— de simplifier l'appareil en supprimant les générateurs d'impulsions;

— d'en conserver la précision même pour des fréquences élevées, tout en utilisant un compteur de faibles performances;

— d'en accroître les possibilités en raison de ses autres utilisations.

Des mesures entreprises en utilisant une discrimination d'amplitude et aussi une discrimination en fonction d'un seuil de fréquence n'ont pas, toutefois, dans les conditions d'expérience, permis une détermination satisfaisante du facteur d'intermittence, celui-ci apparaissant comme une fonction continue de ces paramètres ([5]) (*fig.* 4).

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) J. Tacussel, *Contribution à l'étude des amplificateurs de signaux continus* (*Thèse*, Faculté des Sciences de Lyon, 1956).

([2]) G. K. Batchelor, *The theory of homogeneous turbulence*, Cambridge University Press, 1956.

([3]) V. A. Sandborn, *Measurements of intermittency of turbulent motion in a boundary layer* (*J. F. M.*, 6, Part. 2, août 1959).

([4]) St. Corrsin et A. Kistler, *Free stream boundaries of turbulent flows* (N. A. C. A. Report 1244, 1955).

([5]) G. Heskestad, *Two turbulent shear flows*, Johns Hopkins University, juin 1963.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble*
et *Laboratoire de Mécanique des Fluides,*
École Centrale Lyonnaise.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'analogie de Reynolds.*

Note (*) de M. **Jean Malengé**, présentée par M. Léopold Escande.

Dans une série de Notes récentes, quelques conclusions ont été dégagées sur l'étude de la diffusion dans un milieu turbulent :

1° En comparant les résultats d'expériences sur la diffusion d'une solution de permanganate injectée au centre d'un écoulement turbulent d'eau dans une conduite cylindrique, avec des expériences analogues portant sur la diffusion de chaleur, nous avons pu montrer [1] que les coefficients de diffusion de chaleur a_{t0} et de matière D_{t0} par turbulence au centre de la conduite étaient liés au nombre de Reynolds Re, au coefficient de perte de charge λ et à la viscosité cinématique moléculaire du fluide en mouvement ν, par la relation

$$(1) \qquad \frac{D_{t0}}{\nu} = \frac{a_{t0}}{\nu} = 10,8.10^{-3}\,\mathrm{Re}\sqrt{\lambda}.$$

2° On a pu calculer, par une méthode semi-théorique [2] la loi de variation suivant un rayon de la viscosité cinématique par turbulence ν_t et évaluer la valeur au centre ν_{t0}, en fonction du rayon de la conduite r et de la vitesse de frottement u_* :

$$(2) \qquad \frac{\nu_{t0}}{\nu} = 0,0656\,\frac{u_* r}{\nu}.$$

3° Dans une étude purement théorique [3], il a été montré qu'on pouvait s'attendre, de par l'existence d'un gradient de ν_t, à une variation radiale du nombre de Prandtl par turbulence $\mathrm{Pr}_t = \nu_t/a_t$ (dans le cas de la chaleur) ou du nombre de Schmidt par turbulence $\mathrm{Sc}_t = \nu_t/D_t$ (dans le cas de la matière).

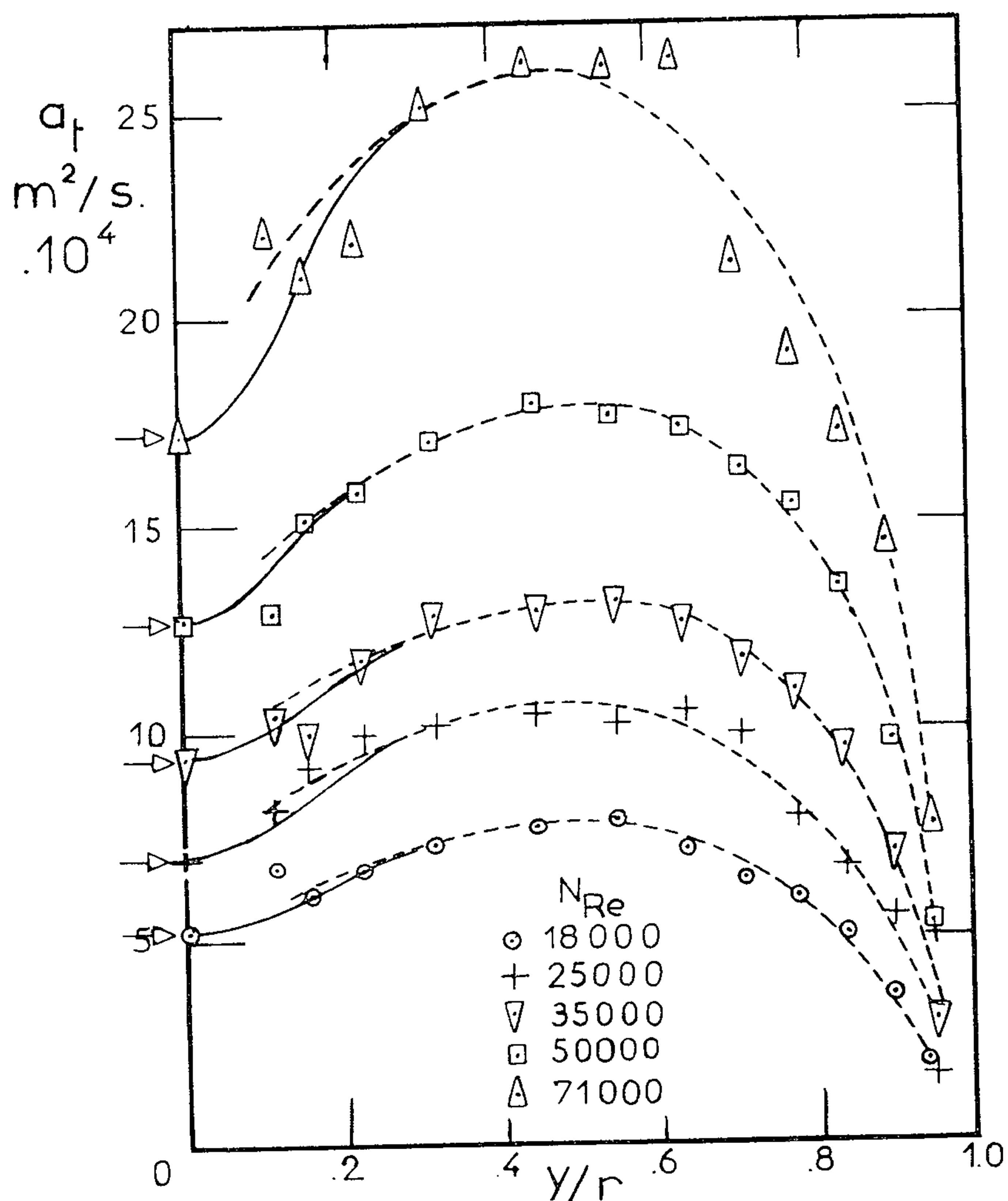
De la synthèse des Notes [1] et [2], il résulte directement que $\mathrm{Pr}_t = 1$ au centre de la conduite. En effet, la relation (2) est équivalente, d'après les définitions de Re et de λ à

$$(3) \qquad \frac{\nu_{t0}}{\nu} = 11,6.10^{-3}\,\mathrm{Re}\sqrt{\lambda},$$

la différence minime entre les coefficients numériques de (1) et de (3) restant de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Dans le but de vérifier que la valeur de D_{t0} est indépendante de l'emplacement de la source, nous avons entrepris une série d'expériences avec l'appareil décrit précédemment [1], en injectant la solution de permanganate de potassium à la paroi, à travers un tube d'acier percé de multiples trous suivant un réseau régulier. Les mesures montrent que la valeur de D_{t0} dépend de la quantité de liquide injecté, ce qui est normal puisque

nous superposons à la diffusion turbulente un trouble dû à l'apport forcé de fluide à la paroi. Mais en extrapolant ces résultats jusqu'au débit d'injection nul, on vérifie la relation (1) qui est donc valable dans les deux cas nettement différenciés de l'injection au centre et de l'injection à la paroi.



S'il n'a pas été possible de trouver dans la littérature d'expériences comparables aux nôtres, il n'en est pas de même pour la diffusion thermique et plusieurs auteurs [(4) à (7)] donnent des profils de la variation radiale de a_t, la chaleur diffusant depuis la paroi.

Les résultats les plus récents (8) sont portés sur la figure ci-jointe qui représente la variation de a_t en fonction de la distance réduite à l'axe y/r, pour cinq valeurs différentes du nombre de Reynolds; les courbes en pointillé sont celles proposées par l'auteur. Les valeurs correspondantes de a_{t0}, calculées à partir de la relation (1) sont reportées sur cette figure par des points fléchés. On peut noter un excellent accord entre ces expériences et la relation proposée, ce qui permet de préciser la forme des

courbes dans la région centrale (trait plein), en s'appuyant sur la condition de symétrie axiale.

De la comparaison des mesures effectuées, tant sur la diffusion de matière que sur la diffusion de chaleur, il ressort nettement, quelle que soit la position de la source de l'entité diffusante

$$\frac{D_{t0}}{\nu} = \frac{\nu_{t0}}{\nu} = \frac{a_{t0}}{\nu},$$

ce qui vérifie l'hypothèse fondamentale de l'analogie de Reynolds, au centre de l'écoulement turbulent, là où il est homogène.

On peut penser que cette analogie reste valable dans toute la section de la conduite, si l'on ne tient compte que des coefficients théoriques D'_t et a'_t qui varient radialement suivant la même loi que ν_t; les valeurs de a_t ou de D_t trouvées expérimentalement ne seraient que des valeurs apparentes dues à la superposition des effets de la diffusion proprement dite (de coefficient D'_t ou a'_t) et du flux de matière résultant d'un gradient de ν_t ([3]). La distinction entre coefficients théoriques et apparents disparaît lorsque le gradient de ν_t est nul, dans le cas d'une conduite cylindrique, sur l'axe de celle-ci. Un dépouillement minutieux des résultats obtenus par Johnk ([8]) est actuellement en cours et doit permettre de vérifier de façon plus précise cette théorie.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) MALENGÉ et GOSSE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3118.

([2]) GOSSE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 369.

([3]) GOSSE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2395.

([4]) JOHNK et HANRATTY, *Chem. Eng. Science*, 17, 1962, p. 867.

([5]) SCHLINGER, BERRY, MASON et SAGE, *General Discussion on heat transfer*, Amer. Soc. Mech. Engrs, 1951, p. 150.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Calcul approché des solutions de Prandtl dans les cas de révolution.* Note (*) de M. **Robert Sibille**, présentée par M. Albert Caquot.

Nous nous proposons d'étendre au cas de révolution les résultats de ([1]) relatifs à la singularité de Prandtl dans le cas plan.

Pour un milieu cohérent obéissant à la loi de Coulomb les équations de l'équilibre limite s'écrivent [*cf.* ([2]) pour les notations] :

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\xi}{\partial r} + \operatorname{tg}(\varphi+\mu)\dfrac{\partial\xi}{\partial\theta} = \mathrm{A}, \\[2ex] \dfrac{\partial\eta}{\partial r} + \operatorname{tg}(\varphi-\mu)\dfrac{\partial\eta}{\partial\theta} = \mathrm{B}, \end{cases}$$

avec

$$\mathrm{A} = -\frac{1}{2r}\,\frac{\sin(\varphi+\mu) - \varkappa\sin(\varphi-\mu)}{\cos(\varphi+\mu)} - \frac{\mathrm{R}\sin(\varphi-\mu) - \mathrm{Z}\cos(\varphi-\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi+\mu)},$$

$$\mathrm{B} = \frac{1}{2r}\,\frac{\sin(\varphi-\mu) - \varkappa\sin(\varphi+\mu)}{\cos(\varphi-\mu)} + \frac{\mathrm{R}\sin(\varphi+\mu) - \mathrm{Z}\cos(\varphi+\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi-\mu)}.$$

L'espace est rapporté au système d'axes Orz, Oz étant l'axe de révolution (*fig.* 1). Soit S un point de l'axe Or pour lequel les conditions frontières imposent une singularité du type de Prandtl. Rappelons que dans le plan rz on connait SC (*fig.* 1) bicaractéristique de (1) (de la première ou de la deuxième famille selon le type d'équilibre choisi le long de SA); les valeurs de ξ et η le long de cette courbe sont donc également connues. On suppose que SC est analytique et régulière, point S compris; on se propose de construire la caractéristique SD, de la même famille que SC, tangente à une direction SD' donnée *a priori* et différente de SC' et de définir dans le domaine CSD une solution de (1) telle que toutes les bicaractéristiques de la même famille que SC et SD passent par S.

Introduisons les coordonnées polaires

$$s = r\cos\theta, \qquad z = r\sin\theta$$

et passons au plan s, θ dans lequel le segment S_1S_2 représente la bicaractéristique dégénérée $s = 0$ (de famille différente de S_1C_1 et S_2D_1).

(1) s'écrit avec les nouvelles variables :

$$(2)\quad \begin{cases} \cos(\psi+\mu)\dfrac{\partial\xi}{\partial s} + \dfrac{1}{s}\sin(\psi+\mu)\dfrac{\partial\xi}{\partial\theta} \\[1ex] \quad = -\dfrac{1}{2r}[\sin(\varphi+\mu) - \varkappa\sin(\varphi-\mu)] - \dfrac{1}{2\sigma\sin\rho}[\mathrm{R}\sin(\varphi-\mu) - \mathrm{Z}\cos(\varphi-\mu)], \\[2ex] \cos(\psi-\mu)\dfrac{\partial\eta}{\partial s} + \dfrac{1}{s}\sin(\psi-\mu)\dfrac{\partial\eta}{\partial\theta} \\[1ex] \quad = \dfrac{1}{2r}[\sin(\varphi-\mu) - \varkappa\sin(\varphi+\mu)] + \dfrac{1}{2\sigma\sin\rho}[\mathrm{R}\sin(\varphi+\mu) - \mathrm{Z}\cos(\varphi-\mu)]. \end{cases}$$

La recherche de la solution analytique de (2) dans la zone $C_1S_1S_2D$, et dans le voisinage, revient à expliciter les fonctions $\bar{\xi}_i$ et $\bar{\eta}_i$ permettant de développer ξ et η en série de la forme [*cf.* ([1]) pour la justification de ce procédé] :

$$\xi(s,\theta)=\bar{\xi}_0(\theta)+\sum_{i=1}^{n}s^i\bar{\xi}_i(\theta),$$

$$\eta(s,\theta)=\bar{\eta}_0(\theta)+\sum_{i=1}^{n}s^i\bar{\eta}_i(\theta).$$

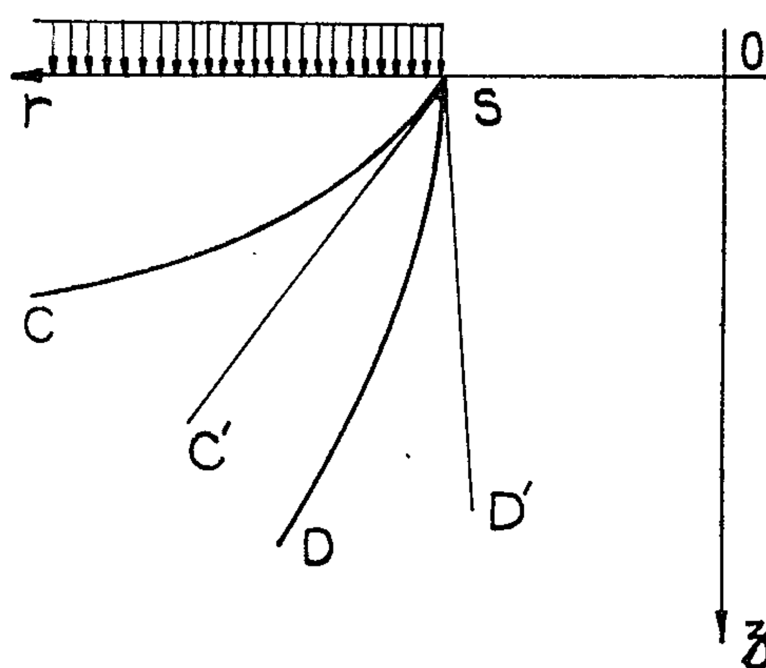


Fig. 1.

Les raisonnements de (1) s'appliquent moyennant quelques modifications de détail; on démontre ainsi l'existence d'une et d'une seule solution analytique de (2) holomorphe dans le voisinage de S_1S_2. Nous nous bornons ci-après à donner les formules résolutives approchées dans le cas d'un milieu pesant, l'axe des z étant vertical descendant : on a alors

$$R=0,\qquad Z=\gamma,\qquad OS=a.$$

1° *Cas de la poussée sur* SA *et butée sur* SO : $\varkappa=1$:

$$\bar{\eta}_1=\frac{\sin(\theta-\mu)-\operatorname{tg}\rho\cos(\theta-\mu)}{2a\cos\mu(\operatorname{tg}^2\rho+1)}-\frac{\gamma e^{-2\operatorname{tg}\rho\theta}(\sin\theta-3\operatorname{tg}\rho\cos\theta)}{2\sigma_0\sin\rho\cos\rho(9\operatorname{tg}^2\rho+1)}+C_1e^{\operatorname{tg}\rho\theta},$$

C_1 est une constante calculée en S_1 zone II en écrivant (*cf. fig.* 1 et *fig.* 2 pour les notations),

$$(\bar{\eta}_1)_{S_1II}=\left(\frac{\partial\eta}{\partial r}\right)_{S_1II},$$

$$\bar{\xi}_1=\frac{\bar{\eta}_1}{2}-\frac{1}{2}\left[\frac{\sin\mu\cos(\theta-\mu)}{a}-\frac{\gamma\cos(\theta-2\mu)}{2\sigma_0e^{2\operatorname{tg}\rho\theta}\sin\rho}\right],$$

$$\bar{\eta}_p=C_pe^{p\operatorname{tg}\rho\theta}\qquad C_p\text{ calculée en }S_{1II}\text{ par }\left(\frac{\partial^p\eta}{\partial r^p}\right)=\bar{\eta}_p\Big],$$

$$\bar{\xi}_p=\frac{\bar{\eta}_p}{p+1}-\frac{1}{2(p+1)}\left[(\bar{\xi}_1=\bar{\eta}_1)\frac{d\bar{\xi}_{p-1}}{d\theta}+\ldots+(\bar{\xi}_{p-1}-\bar{\eta}_{p-1})\frac{d\bar{\xi}_1}{d\theta}\right],\qquad\text{avec}\quad 2\leq p\leq n.$$

2° *Cas de la butée sur* SA *et poussée sur* SO :

$$\bar{\xi}_1 = \frac{\cos(\theta+\mu) - \operatorname{tg}\rho \sin(\theta+\mu)}{2a\cos\mu(\operatorname{tg}^2\rho + 1)} - \frac{\gamma e^{2\operatorname{tg}\rho\theta}(\sin\theta + 3\operatorname{tg}\rho\cos\theta)}{2\sigma_0 \sin\rho\cos\rho(9\operatorname{tg}^2\rho+1)} + C'_1 e^{-\operatorname{tg}\rho\theta},$$

$$\bar{\eta}_1 = \frac{\bar{\xi}_1}{2} + \frac{1}{2}\left[\frac{\sin\mu\sin(\theta+\mu)}{a} - \frac{\gamma\cos(\theta+2\mu)e^{2\operatorname{tg}\rho\theta}}{2\sigma_0\sin\rho}\right],$$

$$\bar{\xi}_p = C'_p e^{-p\operatorname{tg}\rho\theta},$$

$$\bar{\eta}_p = \frac{\bar{\xi}_p}{p+1} + \frac{1}{2(p+1)}\left[(\bar{\eta}_1 - \bar{\xi}_1)\frac{d\eta_{p-1}}{d\theta} + \ldots + (\bar{\eta}_{p-1} - \bar{\xi}_{p-1})\frac{d\eta_1}{d\theta}\right]$$

$$(2 \leqq p \leqq n).$$

Une fois connues la trace SD et les valeurs de ξ et η le long de cette bicaractéristique, les méthodes de ([3]) permettent de déterminer la solution dans la zone III (OSD).

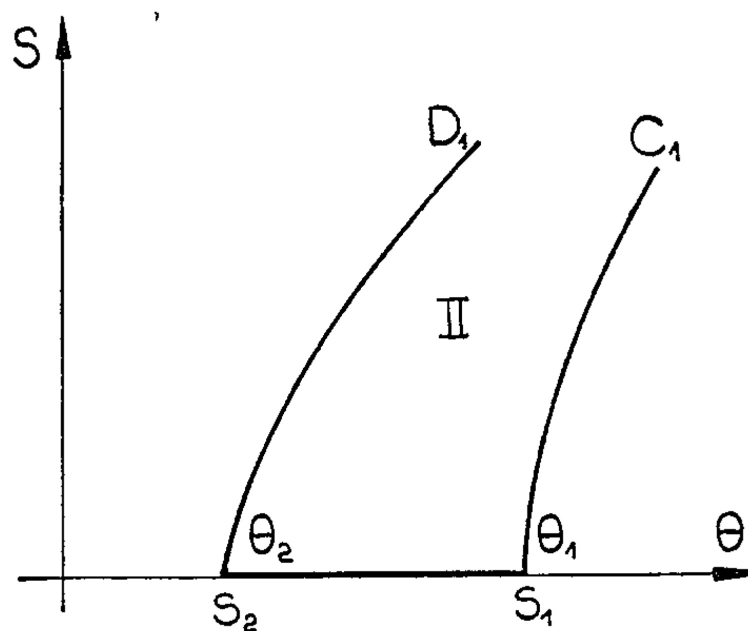


Fig. 2.

Remarque. — L'existence d'une solution analytique dans le voisinage de S_1S_2 entraîne le corollaire suivant : *Les coefficients de* (2) *étant analytiques et holomorphes de* ρ, *angle de frottement* $\mu = (\pi/4) - (\rho/2)$, *la solution de* (2) *sera aussi analytique et holomorphe de* ρ. Le même raisonnement s'applique également au cas plan. Cette remarque, que nous avons faite avec M. J. Kravtchenko justifie la méthode de calcul approchée de solutions pour ρ petit, décrite en ([4]).

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) J. Kravtchenko et R. Sibille, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3297.

(2) B. G. Berezancew, *Problème de l'équilibre limite d'un milieu pulvérulent en symétrie axiale* (en russe), édition d'État de la Littérature technique théorique, Moscou, 1952.

(3) E. Dembicki, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3579.

(4) Nguyen van Thach, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 332.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de la Faculté des Sciences de Grenoble.)

DYNAMIQUE STELLAIRE. — *Sur des relations exprimant les moments des vitesses pour un amas globulaire.* Note (*) de M. **Jacques Obala**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Nous établissons les formules exprimant les moments de la distribution des vitesses en fonction de la distribution des positions des étoiles et du potentiel gravitationnel pour un amas d'étoiles stationnaire possédant la symétrie sphérique.

Soit un amas d'étoiles stationnaire, possédant la symétrie sphérique et dont toutes les étoiles ont même masse égale à l'unité.

La fonction de distribution est donc $F(E, \vec{A})$, avec

$$E = \frac{R^2+\Theta^2+\Phi^2}{2} - U(r);$$

et $\vec{A}$, moment angulaire (R, Θ, Φ, composantes de la vitesse en coordonnées sphériques; U (r), potentiel gravitationnel et r, rayon vecteur).

Lynden-Bell [1] a montré comment on pouvait passer d'une telle fonction de distribution à une autre, fonction seulement de E et du module A du moment angulaire, à laquelle correspond la même densité $\rho(r)$.

Nous sommes donc ramené à l'étude d'une fonction de distribution $f(E, A^2)$, car c'est une fonction paire de A.

Nous supposerons que $f = 0$ pour $E \geqq 0$.

Posons

$$T = \Theta^2 + \Phi^2, \qquad \text{donc} \quad A^2 = r^2 T.$$

Donnons un développement de $f(E, A^2)$ sous la forme

$$(1) \qquad f(E, A^2) = \sum_{k \geqq 0} A^{2k} f_k(E).$$

On supposera cette série uniformément convergente.

$f_k(E)$ peut être considérée comme étant la fonction de distribution d'un amas de densité $\rho_k(r)$ plongé dans le même champ $U(r)$,

$$f(E, A^2) = \sum_{k \geqq 0} r^{2k} T^k f_k(E),$$

$$\rho(r) = \iiint f \, dR \, d\Theta \, d\Phi = \sum_{k \geqq 0} r^{2k} \iiint T^k f_k(E) \, dR \, d\Theta \, d\Phi.$$

Faisons le changement de variables

$$R = c \cos\theta,$$
$$\Theta = c \cos\varphi \sin\theta,$$
$$\Phi = c \sin\varphi \sin\theta,$$

$$\rho(r) = 2\pi \sum_{k \geqq 0} r^{2k} \int_0^{\pi} \sin^{2k+1}\theta \, d\theta \int_0^{\sqrt{2U}} c^{2k+2} f_k\left(\frac{c^2}{2} - U\right) dc.$$

Mais nous avons montré ([2]) que

$$4\pi\int_0^{\sqrt{2U}} c^{2k+2} f_k\left(\frac{c^2}{2}-U\right)dc = \frac{1.3\ldots(2h+1)}{(k-1)!}\int_0^U (U-x)^{k-1}\rho_k(x)\,dx,$$

donc

$$\rho(r) = \rho_0 + \sum_{k>0} r^{2k}.k.2^k\int_0^U (U-x)^{k-1}\rho_k(x)\,dx. \tag{2}$$

Par une méthode analogue, nous en déduisons les moments de chaque composante de la vitesse

$$\rho\overline{R}^{2n} = \iiint f R^{2n}\,dR\,d\Theta\,d\Phi$$

$$= 2\pi\sum_{k\geqq 0} r^{2k}\int_0^\pi \sin^{2k+1}\theta\cos^{2n}\theta\,d\theta\int_0^{\sqrt{2U}} f_k\left(\frac{c^2}{2}-U\right)c^{2k+2n+2}\,dc,$$

$$\rho\overline{R}^{2n} = \frac{1}{2}\sum_{k\geqq 0} r^{2k}\,B\left(n+\frac{1}{2},\,k+1\right)\frac{1.3\ldots(2k+2n+1)}{(k+n-1)!}\int_0^U (U-x)^{k+n-1}c_k(x)\,dx, \tag{3}$$

$$\rho\overline{T}^n = \iiint f T^n\,dR\,d\Theta\,d\Phi$$

$$\Rightarrow \quad \rho\overline{T}^n = \sum_{k\geqq 0} r^{2k}(k+n)\,2^{k+n}\int_0^U (U-x)^{k+n-1}\rho_k(x)\,dx, \tag{4}$$

$$\rho\overline{\Phi}^{2n} = \rho\overline{\Theta}^{2n} = \sum_{k\geqq} r^{2k}(k+n)\,2k\,\frac{1.3\ldots(2n-1)}{n!}\int_0^U (U-x)^{k+n-1}\rho_k(x)\,dx, \tag{5}$$

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) D. Lynden-Bell, *M. N.*, 120, 1962, p. 204.

([2]) J. Obala, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 813.

(Laboratoire de Mécanique générale, Faculté des Sciences de Besançon.)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Hélicité et impulsion transversale des photons dans un câble coaxial.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Certains ont objecté à l'application de notre théorie générale des effets inertiaux de spin (liés à l'asymétrie du tenseur d'impulsion-énergie) à la théorie du photon que leur existence devrait se trouver impliquée en théorie de Maxwell (très bien vérifiée expérimentalement). Le but de cette Note et de montrer : 1° que notre effet inertial de spin se trouve effectivement prévu par la théorie de Maxwell, où il suffit de savoir le lire; 2° que l'interprétation de l'effet par la théorie de Maxwell n'est pas vraiment satisfaisante, et que seule la théorie du photon de L. de Broglie ([1]), avec sa fonction d'onde complexe, son quadrivecteur densité-flux, et son tenseur d'impulsion-énergie asymétrique, est capable d'expliquer correctement le phénomène au niveau quantique.

Suivant une idée parallèle à celle que nous avons appliquée en théorie de l'électron de Dirac ([2]), nous allons construire des solutions explicites des équations de Maxwell à symétrie cylindrique, limitées entre deux valeurs a et b du rayon vecteur, avec un exposant de phase de la forme $(Wt - C\theta)$, sans propagation le long de l'axe z du câble, mais avec une propagation circulant autour du câble. On note r, θ, z, les coordonnées cylindriques adaptées au problème, W et C deux constantes (valeur propre de l'énergie et valeur moyenne du moment angulaire orbital des photons); les unités choisies sont telles que $c = 1$ et $\hbar = h/2\pi = 1$.

Nos solutions sont déduites par superposition des solutions classiques du câble coaxial rectiligne ([3]). Notre postulat fondamental (très plausible) est qu'il existe des valeurs du rapport b/a des rayons limites du câble telles que les deux équations classiques de conditions aux limites (correspondant respectivement aux solutions des types « électrique » et « magnétique »)

$$(1)\qquad \begin{cases} J_n(\alpha a)\, K_n(\alpha b) = J_n(\alpha b)\, K_n(\alpha a), \\ J'_n(\alpha a)\, K'_n(\alpha b) = J'_n(\alpha b)\, K'_n(\alpha a), \end{cases}$$

aient une racine commune, soit α; les dérivées sont ici prises par rapport à l'argument; J_n et K_n désignent, on le sait, les fonctions de Bessel et (par exemple) de Neumann d'un même ordre n.

Ceci étant nous nous limiterons essentiellement aux solutions de fréquence $W = \alpha$. Posant

$$(2)\qquad P = e^{i(Wt - C\theta)},$$

les composantes non nulles des solutions des types électrique et magnétique

s'écrivent respectivement

$$(3)\quad \begin{cases} \text{(E)}\quad H_r = \quad W\dfrac{C}{r}u_1P, & H_0 = -iWu'_1P, \quad E_z = \quad W^2u_1P, \\ \text{(H)}\quad E_r = \mp iW\dfrac{C}{r}u_2P, & E_0 = \mp\; Wu'_2P, \quad H_z = \pm iW^2u_2P, \end{cases}$$

où u_1 et u_2 désignent deux combinaisons linéaires différentes des mêmes fonctions J_n et K_n; les dérivées sont ici (et dorénavent) prises par rapport à r; le facteur $\pm i$ a été appliqué à dessein à la solution (H) de telle manière que (par analogie avec le cas de l'onde plane monochromatique) on obtienne par superposition en phase des solutions (E) et (H) des ondes à polarisation elliptique (lévogyre ou dextrogyre).

Calculons les composantes du vecteur de Poyinting

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{E}^* \wedge \mathbf{H} + \mathbf{E} \wedge \mathbf{H}^*}{16\pi}$$

de la solution (E) + (H) :

$$(4)\qquad S_r = 0, \qquad S_0 = \frac{1}{8\pi}W^3\frac{C}{r}(u_1^2 + u_2^2), \qquad S_z = \pm\frac{1}{8\pi}W^2\frac{C}{r}(u_1u_2)'.$$

Ainsi, *bien que le facteur de phase* (2) *ne comporte pas de composante en kz, c'est-à-dire que les photons n'aient pas de composante de leur impulsion suivant z'z, les lignes de courant de Poyinting sont des hélices d'axe z'z, avec un pas dont le signe dépend de l'hélicité des ondes.* Il est permis de penser que ce phénomène, *déduit de la seule théorie de Maxwell*, représente dans le cas du photon l'*effet inertial de spin* dont nous avons démontré l'existence, dans des conditions analogues, pour l'électron (²). C'est ce que nous allons démontrer, en introduisant dans le problème la théorie du photon de L. de Broglie (¹).

On trouve aisément, pour chacune des solutions (3E) et (3H), un potentiel satisfaisant à la condition de Lorentz dont les seules composantes non nulles sont (⁴)

$$(5)\quad \begin{cases} \text{(E)} & A_z = iWu_1P; \qquad \partial_z A_z = 0; \\ \text{(H)}\quad A_r = \pm\dfrac{C}{r}u_2P, & A_0 = \mp iCu'_2P; \qquad \partial_r(rA_r) + \partial_0 A_0 = 0; \end{cases}$$

la suite montrera que c'est là *le* potentiel de la théorie du photon de L. de Broglie.

Calculons, d'après (3) et (5), les composantes des vecteurs densités de courant $\mathbf{j} = i(\mathbf{A}^* \wedge \mathbf{H} - \mathbf{A} \wedge \mathbf{H}^*)$ et de spin $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{E}^* \wedge \mathbf{A} + \mathbf{A} \wedge \mathbf{E}^*$ de la théorie du photon de L. de Broglie (¹)

$$(6)\quad \begin{cases} j_r = 0, & j_0 = \quad 2W^2\dfrac{C}{r}(u_1^2 + u_2^2); & j_z = \pm 2W\dfrac{C}{r}(u_1u_2)'; \\ \sigma_r = 0, & \sigma_0 = \pm 4W^2\dfrac{C}{r}u_1u_2; & \sigma_z = \quad 2W\dfrac{C}{r}(u_2^2)'; \end{cases}$$

on remarquera que le vecteur densité de courant (6_1) est précisément colinéaire au vecteur densité de courant de Poyinting (4).

Pour être complets, calculons encore $\rho = j_t = i(\mathbf{A}^\star.\mathbf{E} - \mathbf{E}^\star.\mathbf{A})$ et $\sigma_t = \mathbf{A}^\star.\mathbf{H} + \mathbf{H}^\star.\mathbf{A}$:

$$(7)\qquad \begin{cases} \rho = j_t = 2\mathrm{W}\left(\mathrm{W}u_1^2 + \dfrac{\mathrm{C}^2}{r^2}u_2^2 + u_2'^2\right), \\ \sigma_t = \pm 2\mathrm{W}\left[\left(\mathrm{W}^2 + \dfrac{\mathrm{C}^2}{r^2}\right)u_1 u_2 + u_1' u_2'\right], \end{cases}$$

et faisons deux remarques :

Remarque 1. — Il existe un potentiel de jauge dont la forme s'harmonise avec celles de (3) et (5), mais dont l'introduction n'améliore pas les formules (6) et (7), bien au contraire,

$$(8)\qquad v = u_3 \mathrm{P},$$

$$(9)\qquad \begin{cases} \mathfrak{A}_r = \partial_r v = \mathrm{C}u_3'\mathrm{P}, \qquad \mathfrak{A}_\theta = \dfrac{1}{r}\partial_\theta v = -i\dfrac{\mathrm{C}}{r}u_3\mathrm{P}, \\ \mathfrak{A}_z = \partial_z v = 0, \qquad \mathfrak{V} = -\partial_t v = i\mathrm{W}u_3\mathrm{P}; \end{cases}$$

ce potentiel de jauge satisfait à la condition de Lorentz [4]

$$(10)\qquad \frac{1}{r}(\partial_r r\mathfrak{A}_r + \partial_\theta \mathfrak{A}_\theta) + \partial_t \mathfrak{V} = 0.$$

Remarque 2. — Si l'on savait définir (et réaliser) des conditions aux limites permettant d'avoir

$$(11)\qquad u_1 = u_2 = u,$$

la similitude de notre cas avec celui de l'onde plane monochromatique deviendrait beaucoup plus accusée, et les formules deviendraient beaucoup plus symétriques

$$(4')\qquad \mathrm{S}_r = 0, \qquad \mathrm{S}_\theta = \frac{1}{4\pi}\mathrm{W}^3\frac{\mathrm{C}}{r}u^2, \qquad \mathrm{S}_z = \pm\frac{1}{8\pi}\mathrm{W}^2\frac{\mathrm{C}}{r}(u^2)';$$

$$(6')\qquad j_r = \sigma_r = 0, \qquad j_\theta = \pm\sigma_\theta = 4\mathrm{W}^2\frac{\mathrm{C}}{r}u^2, \qquad \pm j_z = \sigma_z = 2\mathrm{W}\frac{\mathrm{C}}{r}(u^2)';$$

$$(7')\qquad j_t = \pm\sigma_t = 2\mathrm{W}\left[\left(\mathrm{W}^2 + \frac{\mathrm{C}^2}{r^2}\right)u^2 + (u')^2\right].$$

En comparant les formules (6') avec celles, analogues, de la théorie de l'électron [(2), form. (22)] on notera la disparition d'un facteur 2, correspondant au fait que la valeur maximale du spin du photon est double de celle de l'électron.

Formule de l'effet inertial de spin du photon. — Les formules (6) admettent la conséquence

$$(12)\qquad \mathrm{W}j_z 4\pi r\,dr = 2\pi\,d(r\sigma_\theta)$$

dont nous avons montré [(2), form. (24)] qu'elle exprime directement

notre *effet inertial de spin*; ici encore il faut remarquer que les formules pour l'électron et pour le photon diffèrent par un facteur 2.

En résumé, nous estimons avoir ici prouvé par un calcul explicite l'existence de notre *effet inertial de spin* pour le photon dans un cas particulier, comme nous l'avions précédemment fait de manière analogue pour l'électron ([2]); ces calculs particuliers corroborent exactement les résultats de la théorie abstraite générale ([5]).

Le fait que la théorie correcte des effets inertiaux de spin ressorte de la théorie du photon de L. de Broglie et non de celle de Maxwell se voit clairement dans le cas suivant : soit un photon qui, émis à une cote voisine de z_1, est absorbé à une cote $z_2 \neq z_1$ après une circulation $r\theta$ autour du guide d'ondes; la théorie de Maxwell, usant de la notion du vecteur de Poyinting, conduirait à penser que ce photon cède à l'absorption une impulsion ayant une composante $k_z = k_0\ (z_2 - z_1)/r\theta$, alors que la théorie du photon prévoit que ce photon cède à l'absorption une impulsion de composante $k_z = 0$: c'est précisément en cette non-colinéarité de la vitesse et de l'impulsion que consiste l'effet inertial de spin. Peut-être pourrait-on essayer d'imaginer et de réaliser des expériences pour tester ce point.

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) L. de Broglie, *Une nouvelle théorie de la lumière*, 1, Hermann, Paris, 1940 (*voir* notamment p. 175 et 185) ou *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, Paris, 1949 (*voir* notamment p. 43-44).

([2]) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3327; *voir* aussi *ibid.*, 256, 1963, p. 4608 et 258, 1964, p. .

([3]) *Voir*, par exemple, L. de Broglie, *Propagation guidée des ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1941, p. 27, ou G. Petiau, *La théorie des fonctions de Bessel*, C. N. R. S., Paris, 1955, p. 405.

([4]) En calculant H_z d'après (5H), ou (10) d'après (9), il faut tenir compte de l'équation de Bessel

$$u'' + \frac{1}{r}u' + \left(W^2 - \frac{C^2}{r^2}\right)u = 0,$$

où les dérivées sont prises par rapport à r.

([5]) *Voir* notamment *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 904; *J. Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 118; *Cahiers Phys.*, 13, 1959, p. 200 et 16, 1962, p. 153; *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 466.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur quelques particularités du courant de conduction d'un vernis silicone.* Note (*) de M. **Philippe Leturcq**, transmise par M. Léopold Escande.

La conductibilité en courant continu d'échantillons de méthyl-phényl-polysiloxane, « dopés » par des traces d'impuretés connues, augmente dans le temps au cours de l'application du champ électrique. Le courant de régime permanent suit, cependant, en fonction de la tension appliquée, la même loi de variation quel que soit le taux d'impuretés de la substance étudiée.

L'existence d'un courant anormal de charge lorsqu'on applique un échelon de tension à une lame d'un matériau diélectrique, est bien connue. On sait en effet que, normalement, l'amplitude de ce courant décroît de façon continue et tend, au bout d'un temps suffisamment long, vers une limite constante : le courant de conduction. Il est maintenant admis [1] que ce courant de charge résulte de la superposition d'un courant dit « résiduel » associé aux mécanismes de polarisation lente et du courant de conduction correspondant à un écoulement continu de charges, d'une électrode à l'autre, à travers le matériau.

Si, théoriquement, le courant de conduction n'est directement observable que lorsque les polarisations lentes sont effectivement terminées, on le considère en pratique comme atteint dès que l'amplitude du courant résiduel devient négligeable devant le courant de charge. Ce courant résiduel peut être connu à partir de l'enregistrement du courant de résorption durant une décharge. Il en résulte que la durée pratique du régime transitoire, entre l'instant d'application de la tension et le relevé du courant de conduction, est d'autant plus brève que la valeur de ce dernier est plus élevée. On peut remarquer, en particulier, que c'est pour les matériaux les moins purs qu'on peut assimiler le plus rapidement le courant de charge au courant de conduction, car l'amplitude de ce dernier devient très importante avec le taux d'impuretés tandis que la décroissance du courant résiduel s'effectue plus rapidement. C'est dans de telles conditions que nous avons pu observer, sur un vernis silicone, une évolution dans le temps du courant de conduction.

Les échantillons étudiés sont obtenus, à partir d'une solution de méthyl-phényl-polysiloxane dans du xylène, par coulage sur des plaques d'acier rectifiées, recouvertes d'une pellicule d'argent, qui jouent le rôle de contre-électrode. Après évaporation du solvant et polymérisation, les échantillons reçoivent sur leur face restée libre, par métallisation d'argent sous vide, l'électrode de mesure de forme circulaire, de 3 cm de diamètre, et son anneau de garde. Les échantillons se présentent, en définitive, comme un film d'épaisseur uniforme, de l'ordre de 100 μm environ, constituant le diélectrique d'un condensateur plan.

L'introduction dans la solution, avant coulage, de traces d'impuretés connues permet d'obtenir des échantillons de résistivité variable. Si d'ailleurs, ces traces sont introduites en quantité suffisante pour que leur effet devienne prépondérant par rapport à celui des impuretés résiduelles des produits de base, on dispose ainsi d'un matériau dont les propriétés sont plus reproductibles. Utilisant du phénol à des concentrations variant entre 0 et 1 $^0/_{00}$, nous avons obtenu plusieurs séries d'échantillons dont l'éventail des résistivités s'étend de 10^{18} à 10^{14} Ω.cm.

Une fois élaborés, les échantillons sont entreposés pendant plusieurs semaines dans la salle de mesure, en atmosphère contrôlée (50 % d'humidité relative, 20°C), afin d'éviter une évolution de leurs caractéristiques physicochimiques pendant la durée des expériences.

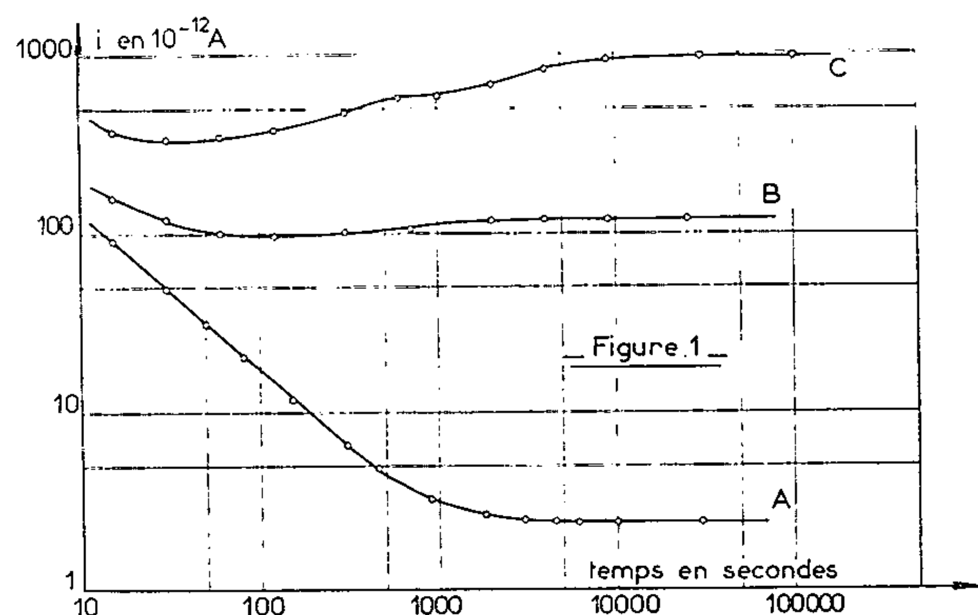
L'enregistrement du courant de charge $i(t)$ consécutif à l'application d'un échelon de tension à l'échantillon s'effectue au moyen d'un amplificateur à condensateur vibrant et à contre-réaction totale, monté en mesureur de faibles courants, suivant une technique désormais classique ([2]).

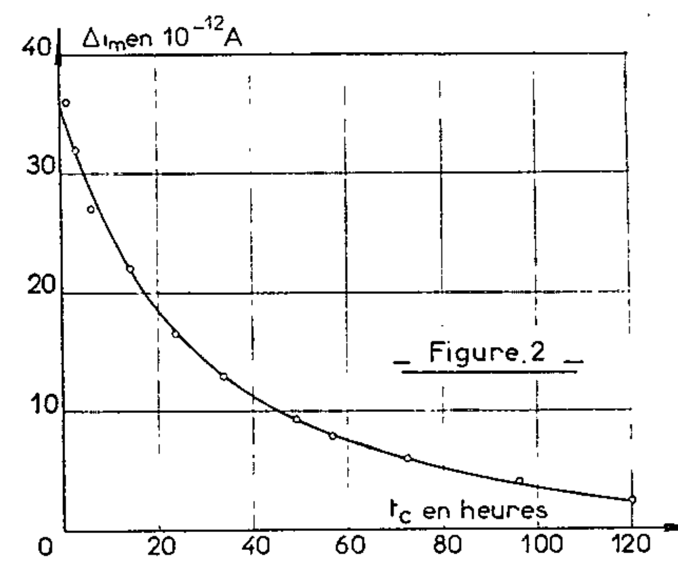
Les courants de charge des échantillons neufs sont généralement affectés d'un bruit de fond important et d'amples fluctuations qui limitent considérablement la précision des mesures. Nous avons constaté que la stabilité et la reproductibilité des expériences se trouvaient grandement améliorées soit par un vieillissement naturel des échantillons (4 à 6 mois), soit par application pendant une durée de l'ordre de 24 h, d'un champ électrique élevé, 10 V/μm environ. Dans ce dernier cas, cependant, la stabilité des courants de charge n'est effective que pour des gradients de potentiel inférieurs à ce champ de conditionnement électrique.

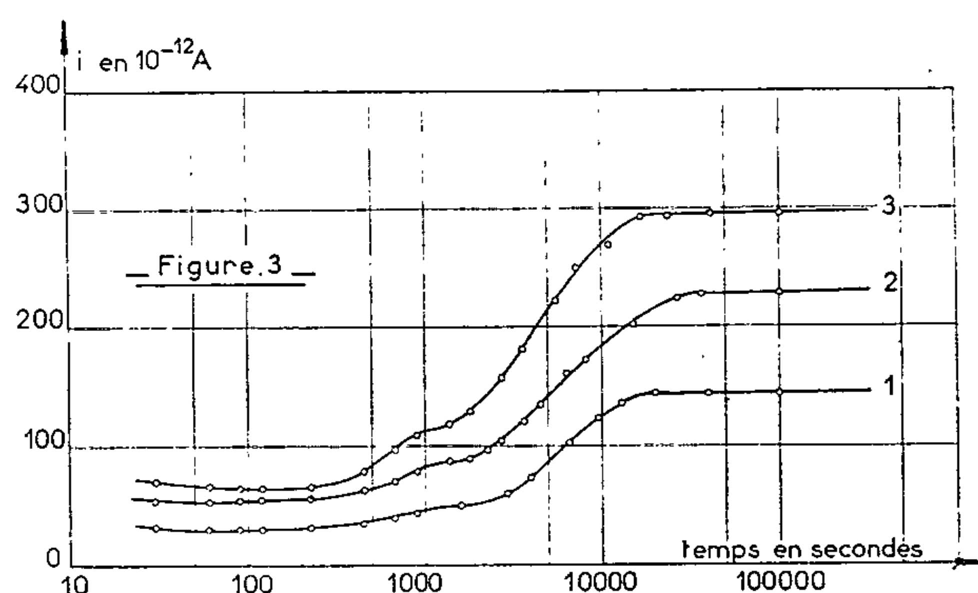
La figure 1 représente, en coordonnées logarithmiques, les courants de charge obtenus, pour le même gradient de potentiel de 6,5 V/μm, sur trois échantillons A, B, C, choisis dans la gamme des échantillons « dopés », comme indiqué plus haut, par des traces de phénol. Le courant de charge de l'échantillon A décroît de manière continue et tend vers une limite constante. Ce comportement est classique et tout à fait analogue à ceux qu'on peut observer sur de nombreux autres matériaux tels que mica, gomme laque, asphalte et polymères de synthèse. La résistivité de l'échantillon A, une fois atteint le régime permanent s'établit à $1{,}88.10^{17}$ Ω.cm. L'échantillon B présente déjà un comportement anormal. Le courant de charge passe par un minimum, augmente ensuite et tend vers une limite constante au bout d'un temps de l'ordre de 8 h. Sa résistivité en régime permanent est de $3{,}8.10^{15}$ Ω.cm. Ce phénomène est encore plus apparent sur l'échantillon C, de résistivité finale $4{,}7.10^{14}$ Ω.cm, pour lequel la limite constante du courant de charge est le triple de la valeur correspondant au minimum.

Tout se passe donc comme si la conductibilité de l'échantillon augmentait sous l'influence du champ électrique appliqué et avec la durée d'application de celui-ci.

Cette augmentation subsiste pendant un certain temps après la suppression du champ. En effet, si l'on recommence l'expérience après avoir mis l'échantillon en court-circuit pendant une durée t_c suffisante pour que le courant résiduel de décharge ou courant de résorption puisse être considéré comme éteint, le phénomène reste apparent, le courant de charge tend toujours vers la même limite, mais l'amplitude de son minimum est supérieure à celle obtenue lors de la première application du champ.







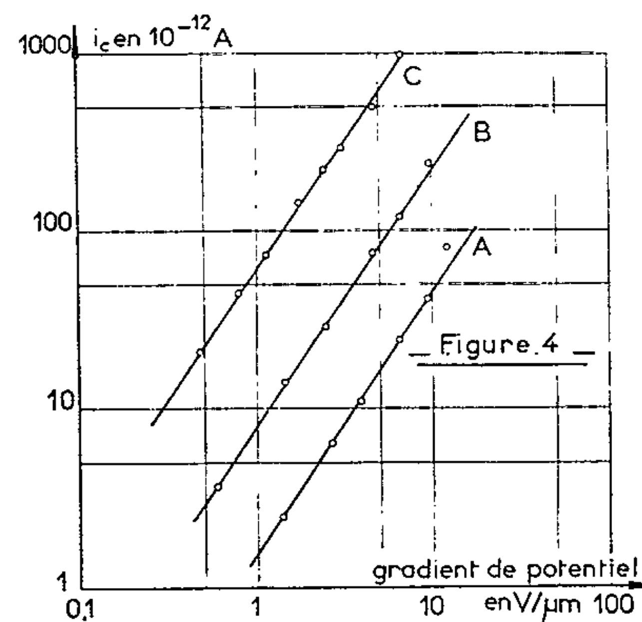


Fig. 1. — Courants de charge $i(t)$ de trois échantillons A, B et C. Gradient de potentiel : 6,5 V/μm.

Fig. 2. — Écart Δi_m à la reproductibilité au minimum en fonction de la durée t_c de mise en court-circuit. Échantillon C. Gradient de 0,8 V/μm.

Fig. 3. — Courants de charge de l'échantillon C pour différents gradients de potentiel. 1, 1,75 V/μm; 2, 2,4 V/μm; 3, 3 V/μm.

Fig. 4. — Caractéristiques I_c (V) des échantillons A, B et C (coordonnées logarithmiques).

L'écart Δi_m observé sur cette amplitude diminue lorsque la durée t_c de mise en court-circuit augmente ainsi que le montre la figure 2. Dans cette série de mesures, effectuées sur l'échantillon C, le gradient de potentiel appliqué était de 0,8 V/μm, le courant de conduction en régime permanent de 46.10^{-12} A et l'amplitude du minimum obtenu lors de la première application du champ de 11.10^{-12} A. On voit que la reproductibilité quantitative de l'ensemble des phénomènes exige de décharger les échantillons pendant au moins six jours entre deux applications successives du champ.

C'est en satisfaisant à cette condition de reproductibilité que nous avons obtenu les réseaux de courbes, représentant l'évolution du courant de charge pour différents gradients de potentiel. La figure 3 donne, à titre d'exemple, trois courbes relatives à l'échantillon C extraites de ces graphiques.

Il est tout à fait remarquable que la loi de variation du courant de conduction permanent en fonction du gradient de potentiel appliqué soit toujours de la forme $I_c = KV^{\alpha}$, entre 0 et 10 V/μm, avec $\alpha = 1{,}44 \pm 0{,}04$ quel que soit le type, A, B ou C de l'échantillon (*fig.* 4).

Ce dernier résultat, montrant une permanence certaine dans les propriétés de conduction du matériau, et aussi la forme des courbes de charge de la figure 1 suggèrent que le phénomène d'accroissement du courant de conduction que nous avons mis en évidence peut exister pour tous les échantillons mais qu'il est plus ou moins masqué par le courant résiduel suivant l'ordre de grandeur de leur résistivité. La précision qu'on obtient dans l'enregistrement des courants de charge et de décharge est cependant insuffisante à l'heure actuelle pour qu'on puisse, par application du théorème de superposition, déceler une éventuelle évolution du courant de conduction dans des échantillons du type A. Aussi y-a-t-il lieu d'étudier un prolongement de notre technique expérimentale permettant le relevé du courant d'absorption et de résorption, notamment aux temps courts, c'est-à-dire entre 1 et 100 s après l'instant d'application de l'échelon de tension. Il sera possible dans ces conditions, de déterminer si le dopage pratiqué sur les échantillons pour l'obtention de fortes conductivités est directement à l'origine du phénomène ou s'il ne fait que favoriser son observation.

Dès à présent, cependant, il était nécessaire d'en mentionner l'existence, car rien n'exclut qu'il se manifeste dans d'autres isolants solides où il devrait être alors pris en considération dans toute étude sur leur conduction.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) J. Fabre, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 7, n° 76, avril 1957, p. 231.
(2) R. Lacoste, *Thèse*, Toulouse, 1959.

(*Laboratoire de Génie électrique, Université de Toulouse, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Sur le mécanisme physique du plasmoïde à haute fréquence.* Note (*) de M. **Joseph Taillet**, présentée par M. Francis Perrin.

La résonance dipolaire des plasmas à basse pression entretenus par haute fréquence peut, en présence de traces de gaz électronégatifs, conduire à la production d'ions négatifs qui s'accumulent au centre du plasma et y modifient la forme de la distribution de potentiel. Il se crée ainsi une zone de densité électronique uniforme Cette zone est isolée par une frontière bien définie de la large gaine ionique à faible densité électronique qui la sépare des parois.

Position du problème. — La possibilité de produire dans des décharges à haute fréquence à taux d'ionisation très faible et à faible pression des plasmoïdes ou amas de gaz ionisé nettement séparés des parois est bien connue, mais aucune explication satisfaisante ne paraît à l'heure actuelle rendre compte de ce curieux phénomène. Rappelons que les plasmoïdes sont obtenus lorsqu'on fait décroître la pression dans le récipient où est excitée une décharge à haute fréquence (avec ou sans électrodes) de telle sorte que le libre parcours moyen des électrons de la décharge soit d'un ordre de grandeur plus grand que les dimensions caractéristiques du récipient. Dans le cas où ce récipient est un ballon de verre la décharge se contracte et prend la forme d'une boule lumineuse à bords très nets dont le diamètre diminue en même temps que la pression. La décharge s'éteint ou est remplacée par une décharge moins lumineuse entretenue par émission secondaire si l'on continue à faire décroître la pression.

L'apparence lumineuse du plasmoïde suggère l'existence d'un mécanisme de confinement des électrons. L'influence de la pression de radiation du champ à haute fréquence est à exclure en raison des très faibles valeurs de la densité d'énergie nécessaire à l'obtention du phénomène; par ailleurs on mesure à l'intérieur du plasmoïde un potentiel d'espace positif de plusieurs dizaines de volts qui suffit à confiner les électrons les moins rapides à l'intérieur d'un puits de potentiel. En raison des faibles valeurs de la fréquence de collision on peut en effet, en première approximation, négliger la diffusion spatiale et considérer que les électrons diffusent dans l'espace de vitesse, par suite des collisions contre les neutres en présence du champ à haute fréquence, jusqu'à ce qu'ils subissent une collision inélastique ou s'échappent du puits de potentiel.

Rôle de la résonance dipolaire. — Ce modèle, où l'on considère les électrons piégés dans un puits de potentiel, n'explique pas l'apparence lumineuse des plasmoïdes; il n'explique pas non plus la relation trouvée expérimentalement par R. Geller (1) et confirmée par N'Guyen Trong Khoi (2) entre la fréquence du champ électrique appliqué et la fréquence plasma électronique de la décharge, relation qui implique l'existence d'un phénomène de résonance.

Dans une Communication antérieure [3] nous avons montré comment nous avons mis en évidence de façon directe une telle résonance, et nous avons indiqué que l'essentiel de son mécanisme se résume dans le cas dipolaire (symétrie plane) à la résonance série d'un circuit self-capacité, le plasma se comportant comme une self-inductance et les gaines comme une capacité, ce qui multiplie par un ordre de grandeur le champ à haute fréquence à l'intérieur de la décharge. Cette augmentation du champ favorise l'ionisation et compense les effets de la baisse de pression sur le régime permanent de la décharge. L'équilibre entre ionisation et diffusion dans l'espace de vitesse maintient ainsi la densité à une valeur constante sur une large plage de pression (équilibre stable). Si la pression baisse au-delà d'une certaine limite fonction de la nature du gaz et de la valeur du champ H. F., la décharge s'éteint.

Ces considérations ne s'appliquent pas seulement au cas où l'on observe une configuration lumineuse à bords nets; nous avons pu mettre en évidence la résonance dipolaire dans l'hélium pur, gaz où la décharge refuse de prendre l'apparence familière du plasmoïde à partir du moment où les parois du récipient sont suffisamment débarrassées des gaz adsorbés.

Rôle des ions négatifs. — La même sensibilité de la formation du plasmoïde à la présence des impuretés a été signalée dans le cas de l'argon [4]. Nous avons par contre toujours obtenu des plasmoïdes extrêmement nets dans l'air, l'oxygène et les vapeurs d'alcool. Ces observations nous ont conduit à examiner sur l'exemple de l'oxygène si la formation d'ions négatifs pouvait être responsable de l'apparence lumineuse observée.

Le phénomène de résonance dipolaire qui améliore le couplage champ-électrons, entraîne comme conséquence une vitesse quadratique moyenne d'électrons très élevée pour un plasma à taux d'ionisation si faible. Un si important écart à l'équilibre thermodynamique a pour conséquence secondaire que l'attachement dissociatif $O_2 + e \rightarrow O + O_-$ (dont la section efficace atteint 3.10^{-19} cm^{-2} pour une énergie moyenne de 5 eV) fournit un nombre non négligeable d'ions négatifs, alors que la recombinaison ion positif-ion négatif est très lente, vu la faiblesse du coefficient de recombinaison ($\alpha \simeq 10^{-10}$ cm^3.s^{-1}). Les ions négatifs formés peuvent donc s'accumuler en nombre bien plus important que les électrons dans le fond du puits de potentiel, c'est-à-dire au centre de la décharge, dans la mesure où leur énergie est suffisamment faible pour que les chocs contre les neutres n'entraînent pas le détachement de l'électron ($W < 1,48$ eV).

Nous avons cherché les modifications que l'introduction d'un terme supplémentaire dû à la présence des ions négatifs entraînait dans la solution de l'équation du plasma. En attendant la résolution par calculateur arithmétique de l'équation de Poisson représentant l'ensemble du plasma et de la gaine, un développement en série analogue à celui que proposent Tonks et Langmuir [5] nous a montré un aplatissement considérable du potentiel dans la décharge dès que la proportion d'ions négatifs froids

est voisine de celle des électrons. Comme d'autre part les ions négatifs ont une énergie trop faible pour remonter les gaines, celles-ci sont probablement analogues près des parois à ce qu'elles seraient en l'absence d'ions négatifs, alors que la transition gaine-plasma est rendue abrupte par la raréfaction rapide des ions négatifs au voisinage de la gaine. Ces conclusions sont à rapprocher des considérations développées par R. L. F. Boyd et N. B. Thompson dans leur étude des sondes de Langmuir dans un plasma électronégatif ([6]). On voit ainsi qu'il est possible qu'un puits de potentiel à bords inclinés et à fond arrondi (à cause de la valeur élevée du rayon de Debye) soit remplacé par un puits de potentiel plat à bords raides dès que des ions négatifs s'y accumulent.

Les électrons (supposés maxwelliens) se distribuent alors en densité constante dans ce puits de potentiel et y forment un plasmoïde lumineux bien séparé des gaines électroniques. On peut penser que ces résultats restent valables dans un gaz quelconque contenant des impuretés électronégatives.

Première vérification expérimentale. — Pour vérifier l'hypothèse ci-dessus, nous avons réalisé une expérience quasi unidimensionnelle (décharge entre deux plateaux de 40 cm de diamètre séparés de 20 cm) ce qui donne dans le cas de l'hélium pur une décharge à bords diffus et dans le cas de l'oxygène un plasmoïde à bords nets d'épaisseur variable avec la pression. La mesure photométrique de la lumière émise par la décharge dans une tranche de 2 mm de haut à une distance variable des plateaux montre que la distribution de densité électronique est absolument uniforme dans l'oxygène à l'intérieur du plasmoïde, alors que dans l'hélium à la même pression elle suit une loi sensiblement sinusoïdale.

D'autres vérifications expérimentales sont en cours.

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) R. Geller, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2749.

([2]) N'Guyen Trong Khoi, *Mesure de densité électronique des plasmoïdes de résonance H. F. par glissement de fréquence d'accord d'une cavité U. H. F.*, Pa. IGn/RT. 109.

([3]) J. Taillet, *Mise en évidence de l'effet de la résonance dipolaire sur le régime permanent d'une décharge à haute fréquence* (*Compte rendu de la VIe Conférence internationale sur les phénomènes d'ionisation dans les gaz*) (sous presse).

([4]) E. R. Harrison, *J. Electronics and Control*, 5, 1958, p. 319.

([5]) L. Tonks et I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 876.

([6]) R. L. F. Boyd et J. B. Thompson, *Proc, Roy. Soc.*, A., 252, 1959, p. 102.

OPTIQUE. — *Progrès dans la mesure du dichroïsme circulaire optique, jusqu'à* 1850 Å. Note (*) de MM. **Marc Grosjean** et **Michel Tari**, présentée par M. Jean Lecomte.

Un nouvel appareil enregistreur, d'une luminosité accrue, permet les mesures jusqu'à 1850 Å et avec une précision trois fois plus grande.

En 1960, nous avons réalisé un dispositif [1], permettant de mesurer et d'enregistrer, entre 2 200 et 6 000 Å, le dichroïsme circulaire de solutions optiquement actives. Nous en rappelons brièvement ci-après les caractéristiques.

Un faisceau lumineux monochromatique d'intensité constante Φ_0 et dont l'état de polarisation est modulé, passant alternativement de la polarisation circulaire gauche à la droite, traverse la cuve contenant le produit étudié et tombe sur la cathode d'une cellule photomultiplicatrice. Le système modulateur de polarisation est constitué d'un polariseur suivi d'une lame à retard variable, dont les lignes neutres sont orientées à 45° du plan de polarisation et qui utilise l'effet électrooptique cristallin (effet Pockels). Une lame de phosphate monoammonique de coupe Z, sous l'effet d'un champ électrique alternatif sinusoïdal appliqué au moyen de deux électrodes transparentes, introduit, pour un rayon normal, un retard $\delta_0 \sin \Omega t$ entre les vibrations dirigées suivant l'une et l'autre des lignes neutres induites par le champ à 45° des axes cristallographiques. Le signal recueilli à la sortie de la photomultiplicatrice comprend une composante alternative V_{AC} et une composante continue V_C :

$$V_{AC} = \sigma M \frac{\Phi_0}{2} (10^{-D_g} - 10^{-D_d}) \sin (\delta_0 \sin \Omega t),$$

$$V_C = \sigma M \frac{\Phi_0}{2} (10^{-D_g} + 10^{-D_d}),$$

où σ est la sensibilité de photocathode, M le gain en courant du multiplicateur, D_g et D_d les densités optiques (base 10) pour les lumières gauche et droite, Φ_0 le flux lumineux polarisé.

La composante alternative V_{AC}, convenablement amplifiée et détectée, est comparée à la composante continue V_C. Le rapport de ces deux tensions représente linéairement le dichroïsme circulaire : $\Delta D = D_g - D_d$.

La valeur absolue de la rotation optique des produits n'intervient pas dans la mesure. D'autre part, une légère fluorescence des produits n'apporte pas de perturbations sensibles. Quant aux traces de biréfringence dues aux contraintes dans les fenêtres des cuves de mesure, elles n'exercent qu'une influence négligeable sur la précision. L'appareil ainsi décrit a pu être utilisé dans l'ultraviolet, jusque vers 2 200 Å, par de nombreux auteurs français et étrangers [2]. Son seuil de sensibilité dans l'ultraviolet moyen fut estimé de l'ordre de 1.10^{-4} unités D. O. (base 10).

La précision de cette méthode de mesure est limitée expérimentalement par le bruit de fond, la contribution prépondérante à cet égard étant le bruit Schottky de photocathode de la cellule. Ainsi, la cathode qui reçoit le flux lumineux continu moyen :

$$\frac{\Phi_0}{2} (10^{-D_g} + 10^{-D_d}) \neq \Phi_0 . 10^{-D}$$

fournit un courant de bruit de carré moyen :

$$\bar{i^2} = 2 e \sigma \Phi_0 . 10^{-D}\, df,$$

où e est la charge de l'électron et df la bande passante du système de mesure de bruit.

Le signal utile I_u, ici le signal alternatif, est de la forme

$$I_u = K_1 \sigma \Phi_0 (10^{-D_s} - 10^{-D_d}) = K_2 \sigma \Phi_0 . 10^{-D} \Delta D,$$

où K_1 et K_2 sont des constantes.

Le rapport signal/bruit est dès lors

$$\frac{s}{b} = \frac{I_u^2}{\bar{i^2}} = \frac{K_3 \sigma \Phi_0}{df} 10^{-D} (\Delta D)^2.$$

Un tel rapport signal/bruit est d'autant plus élevé que la sensibilité de la photocathode σ est plus grande et que le système de mesure possède une bande passante df plus étroite. L'étude du terme $10^{-D} (\Delta D)^2$ montre qu'on a intérêt à effectuer les mesures sur des produits dont la densité optique est voisine de la densité optimale : $D_{opt} = 2 \log e = 0,86$.

Quant au terme Φ_0, qu'on doit rendre aussi grand que possible, il dépend de plusieurs facteurs. Pour une bande passante spectrale donnée, il est fonction de la brillance de la source et de la luminosité du dispositif.

Dans l'appareil qui fait l'objet de la présente Note, on a donc particulièrement étudié ces derniers points : brillance et luminosité. La figure 1 permet d'en suivre la description.

1. Un double monochromateur additif à prismes de quartz de 30° fournit un faisceau monochromatique polarisé. Le premier monochromateur $f_1 M_1 P_1 M_2 f_2$ est classique; la lumière qui traverse le prisme suivant l'axe

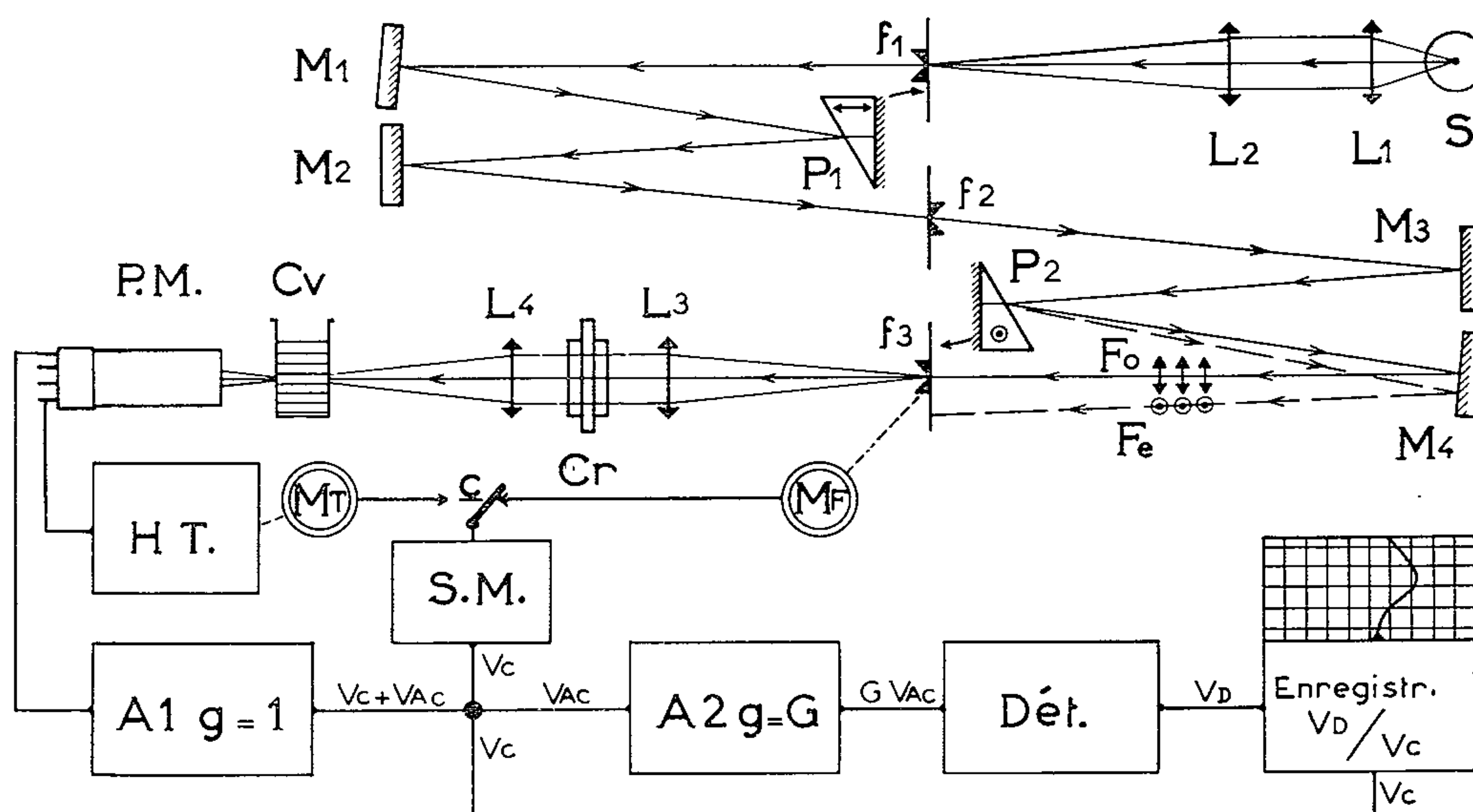


Fig. 1.

optique est réfractée avec l'indice ordinaire. Dans le prisme P_2 du deuxième monochromateur l'axe optique est parallèle à l'arête et le faisceau est séparé en deux composantes polarisées à angle droit. On utilise le faisceau ordinaire (F_0), le faisceau extraordinaire (F_e) étant éliminé au voisinage de la fente de sortie f_3. Ainsi les deux prismes, qui travaillent avec l'indice ordinaire, peuvent être accouplés facilement. Le montage en double N permet de limiter, dans une certaine mesure, l'effet des aberrations extra-axiales. Les trois fentes à ouverture symétrique, montées en ligne, sont actionnées simultanément; les fentes extrêmes sont courbes, de courbures égales et symétriques. Pour les prismes, on a utilisé du quartz synthétique beaucoup plus transparent en dessous de 2 000 Å.

Comparé au montage antérieur avec monochromateur simple suivi d'un polariseur de Rochon, le dispositif actuel présente plusieurs avantages :

— la purification spectrale de la lumière est meilleure;

— pour une bande passante spectrale donnée, le monochromateur additif fournit un flux lumineux deux fois plus grand;

— l'étendue géométrique du faisceau polarisé est plus grande. Si les déviations angulaires des deux polariseurs sont du même ordre de grandeur, la séparation des faisceaux est réalisée ici, par la fente f_3, d'une façon beaucoup plus précise;

— enfin, malgré l'utilisation de pièces optiques supplémentaires, les transmissions des deux montages sont comparables. Ici, les pertes par réflexion sur le prisme P_2 affectent assez peu le faisceau utile F_0.

Le rapport d'ouverture du monochromateur est environ 1/8 et le cristal modulateur ne fonctionne correctement que pour des rayons peu inclinés sur la normale. Le système de lentilles L_3L_4 permet de faire passer dans le cristal de la lumière parallèle, puis d'obtenir une image de f_3 dans le plan de la cuve de mesure et ainsi d'utiliser des cuves de faible section, donc peu de produit.

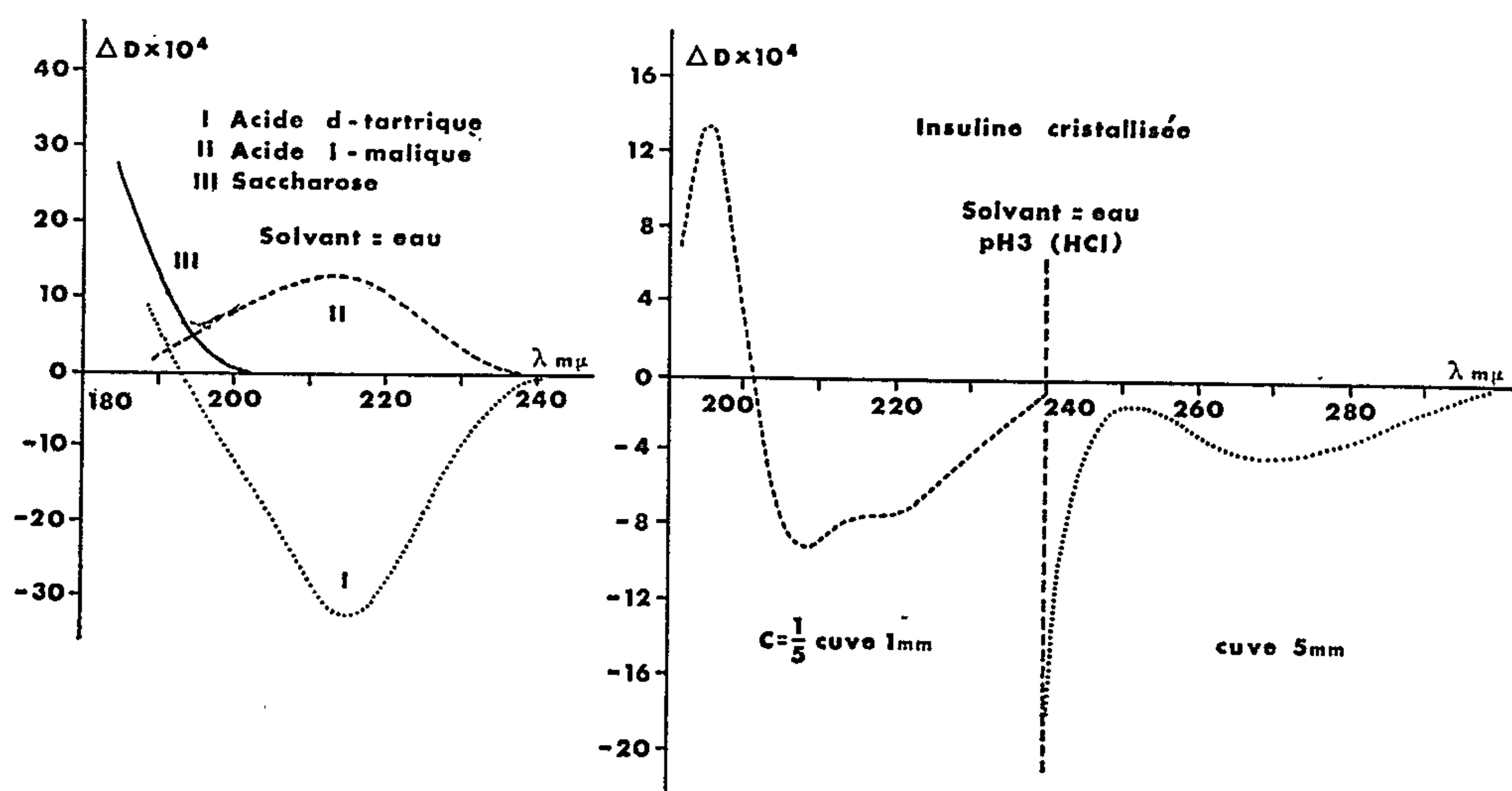


Fig. 2.

2. Les signaux de sortie de la photocellule, après passage dans l'amplificateur A_1 sont séparés. La composante alternative V_{AC} est amplifiée par A_2, de gain G, puis détectée. La tension détectée V_D est comparée à la composante continue V_C dans l'enregistreur de rapport qui est gradué directement en différence de densité optique. Pour conserver à l'enregistreur de rapport un amortissement constant dans tout le spectre, on maintient constante la tension V_C en agissant par servomécanisme, à volonté, soit sur le flux lumineux par l'intermédiaire du moteur de fentes M_F (fonctionnement à bruit constant), soit sur le gain du multiplicateur de la photocellule par le moteur M_T qui règle la haute tension des dynodes.

En conclusion, l'appareil ci-dessus autorise l'étude du dichroïsme circulaire jusqu'à 1850 Å. La précision des mesures a été améliorée d'environ trois fois par rapport au modèle de 1960. La figure 2 donne quelques premiers exemples de spectres enregistrés dans ces nouvelles conditions.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) M. GROSJEAN et M. LEGRAND, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2150.

(2) *Cf.* L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603; L. VELLUZ, M. LEGRAND et M. GROSJEAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1878; C. DJERASSI, H. WOLF et E. BUNNENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4552; P. WITZ, H. HERRMANN, J. M. LEHN et G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1101; A. M. GIROUD, A. RASSAT et TH. RÜLL, *Ibid.*, 1963, p. 2563; H. BROCKMANN et M. LEGRAND, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 395; J. BRAHMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3298; U. WEISS et H. ZIFFER, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1248; G. SNATZKE, H. PIEPER et R. TSCHESCHE, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 107.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Action d'une onde lumineuse intense sur l'indice de réfraction des liquides.* Note (*) de MM. **Guy Mayer** et **François Gires**, présentée par M. Maurice Ponte.

Le champ électrique de l'onde lumineuse d'un laser peut créer dans les liquides une biréfringence comme les champs statiques le font dans l'effet Kerr. Cette biréfringence est la conséquence d'une orientation des molécules qui peut être assez complète dans un faisceau concentré.

Kerr a montré qu'un champ électrique créait une biréfringence dans diverses substances macroscopiquement isotropes en l'absence du champ.

Langevin [1] a expliqué le phénomène dans le cas des liquides et des gaz composés de molécules électriquement anisotropes sans moment permanent (exemple : sulfure de carbone) : la polarisation induite par le champ n'a pas, en général, la même direction que celui-ci; un couple s'exerce qui tend à orienter l'axe de plus grande polarisabilité dans le sens du champ; un certain degré statistique d'orientation s'établit, limité par l'agitation thermique; conformément à la théorie de Maxwell, cette orientation de molécules anisotropes se traduit par une biréfringence optique; quand la molécule porte un moment permanent (exemple : nitrobenzène), c'est celui-ci, et non le moment induit, toujours plus faible dans les expériences classiques, qui contribue principalement à l'orientation et l'anisotropie électrique révèle par la biréfringence l'orientation.

Dans les deux cas, la durée d'établissement du phénomène de Kerr est inférieure ou égale à 10^{-9} s et la biréfringence est proportionnelle au carré du champ.

C'est le but de la présente Note de montrer que le champ électrique du faisceau lumineux d'un laser produit des effets analogues à ceux d'un champ statique sur les molécules sans moment permanent.

Quand on passe des basses fréquences aux fréquences optiques, l'anisotropie électrique peut changer, mais le phénomène de la dépolarisation de la lumière diffusée [2] montre qu'elle subsiste et permet de la mesurer. Quand le champ électrique de l'onde excitatrice change de signe, le moment induit en change aussi et le couple orienteur garde le même sens.

La figure 1 montre notre dispositif expérimental.

A partir de la source S on forme un faisceau parallèle polarisé linéairement dans le plan de la figure. Après avoir traversé la cuve C il se réfléchit sur la lame *l*. Si la cuve C ne contient pas de liquide biréfringent, le faisceau de mesure est arrêté par le polariseur A.

Un laser déclenché à rubis [3] dont on a figuré seulement le miroir de sortie, envoie dans C un faisceau polarisé linéairement à 45° du plan de la figure; il enveloppe étroitement le faisceau de mesure et va s'enterrer

dans le filtre F_1. Les biréfringences créées par cette irradiation du liquide ouvrent au faisceau de mesure le chemin du photomultiplicateur PM.

Tant que les différences de marche entre axes lent et rapide sont petites devant une longueur d'onde, le signal reçu par PM est proportionnel au carré de ces différences. L'impulsion du laser a une largeur à mi-hauteur de $5{,}5.10^{-8}$ s et transporte 0,14 J (mesure calorimétrique).

Le filtre F_2 barre aux photons rouges le chemin de PM et transmet le bleu (5 000 Å). Dans ces conditions, des biréfringences sont observées dans le sulfure de carbone (CS_2), le nitrobenzène ($C_6H_5NO_2$), le chlorure de benzoyle (C_6H_5COCl), le benzène; nous n'en avons pas vu dans l'eau. Les biréfringences sont proportionnelles à l'intensité de l'onde du laser. Pour mesurer les biréfringences produites ainsi, une cellule de Kerr

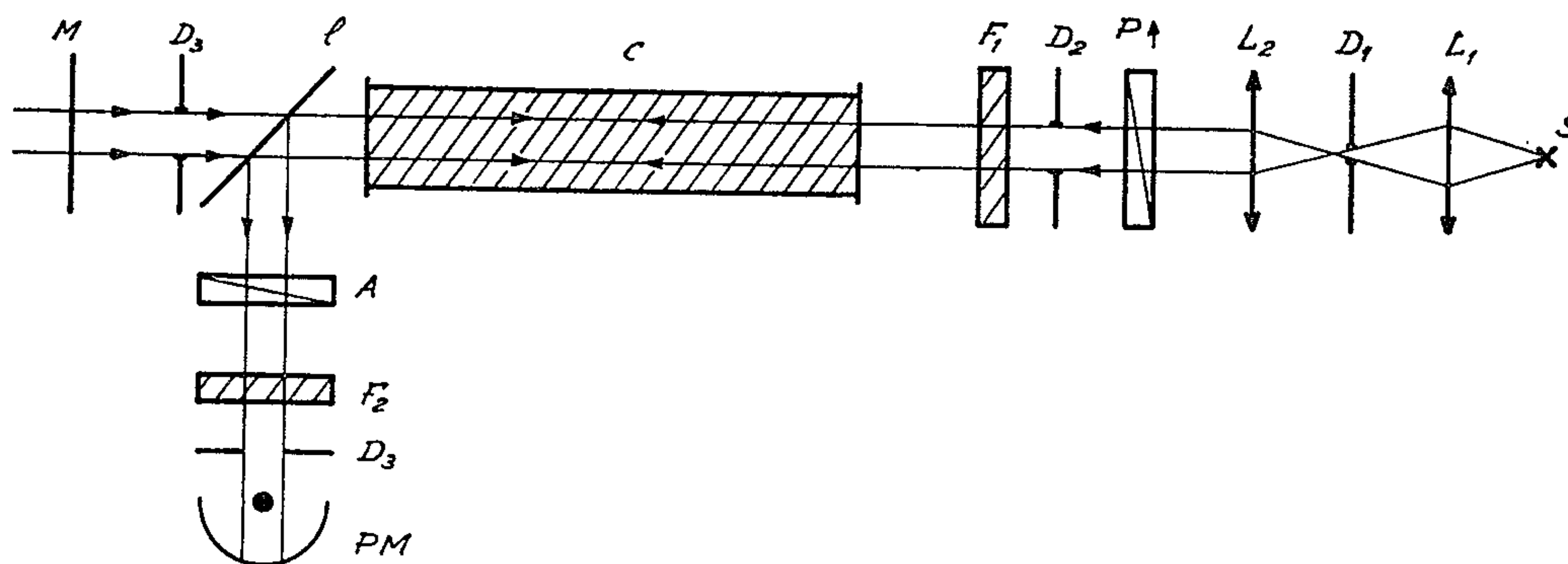


Fig. 1. — Dispositif de mesure des biréfringences.

S, lampe à arc au xénon; L_1, L_2, lentilles; P, A, polariseurs; D_1, D_2, D_3, diaphragmes (Ø : 7 mm); F_1, F_2, filtres 5 000 Å; C, cellule à liquides (19 cm); l, lame de verre; M, miroir de sortie du laser; PM, photomultiplicateur.

étalonnée est substituée à la cuve C; on lui applique des impulsions électriques d'amplitude connue et l'on mesure sur PM les signaux correspondants.

La constante de Kerr B est habituellement définie par l'équation

$$\frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{\lambda} = BE^2,$$

où λ est la longueur d'onde; $n_{\parallel}$ et $n_{\perp}$ sont les indices de réfraction pour les polarisations parallèle et perpendiculaire au champ E.

De nos expériences, on peut tirer une constante que nous appelons B_0, par opposition à B_s mesurée de façon statique, en introduisant dans l'équation le champ électrique de l'onde lumineuse du laser. Le fait que l'intensité du laser n'est uniforme ni dans le temps ni sur les 0,38 cm² de section

utilisée de son faisceau, complique l'interprétation numérique du signal de mesure qui est proportionnel au carré de cette intensité (le carré de la moyenne est inférieur à la moyenne du carré).

Dans le faisceau, $(\overline{E^2})^{1/2}$ vaut 39 kV.cm^{-1} et produit en 19 cm de CS_2 une différence de marche de 0,14 λ qui serait produite par un champ statique de 41 kV.cm^{-1}. La différence entre ces valeurs étant faible devant l'erreur probable de notre mesure, nous avons identifié B_0 et B_s de CS_2 dans le tableau I qui résume nos mesures de B_0. Le système expérimental permet une bonne comparaison des B_0 relatifs à divers corps. Les valeurs de B_s et du facteur de dépolarisation Δ de la lumière diffusée sont empruntées à Landolt-Börnstein ([4]), ainsi que la valeur du moment permanent μ.

Il est probable que dans les corps sans moment permanent et de constante diélectrique voisine du carré de l'indice de réfraction, B_0 et B_s sont très voisines tant que la longueur d'onde excitatrice est située loin d'une bande d'absorption.

La persistance d'un effet Kerr important quand la fréquence du champ excitateur atteint le domaine optique donne un nouveau moyen de moduler rapidement un chemin optique.

Tableau I.

	u. é. s.			
	$B_s.10^7$.	$B_0.10^7$.	$10^2\Delta$.	$\mu.10^{18}$.
CS_2	3,9	3,9	68,5	0
$C_6H_5NO_2$	362	3,3	77	4,27
C_6H_6	0,5	~ 0,7	42	0
C_6H_5COCl	223	3,3	77	≠ 0

Le phénomène joue un rôle, dans diverses expériences récentes :

Dans les lasers déclenchés par une cellule de Kerr au nitrobenzène ([3]), la longueur optique de la cavité croît quand l'impulsion se construit et décroît quand elle s'achève; ceci se traduit dans l'émission lumineuse par un glissement de fréquence d'abord négatif puis positif (effet Döppler). De plus, l'effet du champ électrique de l'onde lumineuse modifie l'effet du champ statique appliqué à la cellule de Kerr pour ouvrir l'interrupteur optique.

Le même effet Döppler, proportionnel à la dérivée en temps de l'intensité lumineuse, se manifestera dans les expériences d'effet Raman stimulé ([5]) dans les liquides où B_0 est grande.

Il sera particulièrement important dans les expériences ([6]) où l'on concentre la lumière d'un laser déclenché dans un tel liquide.

Dans ces circonstances, on peut atteindre un degré d'orientation si considérable que la mise en ordre devienne coopérative par le jeu de l'interaction entre molécules voisines; l'effet ne sera plus alors proportionnel à E^2.

(*) Séance du 10 février 1964.
(1) P. Langevin, *Le Radium*, 7, 1910, p. 249.
(2) J. Cabannes, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris, 1929.
(3) F. Gires et G. Mayer, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 145.
(4) Landolt-Börnstein, II, 8, Springer Verlag, 1962.
(5) G. Eckhardt, R. W. Hellwarth, F. J. Mc Clung, S. E. Schwartz, D. Weiner et E. J. Woodbury, *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 455.
(6) R. W. Terhune (Communication privée).

(C. S. F., Département de Physique appliquée, Corbeville, par Orsay, Seine-et-Oise.)

EFFET RAMAN. — *Les fréquences fondamentales du sulfure de cadmium cristallisé.* Note de MM. **Henri Poulet** et **Jean-Paul Mathieu**, transmise par M. Auguste Rousset.

Nous avons étudié le spectre de diffusion de trois échantillons de sulfure de cadmium, dont les cristaux hexagonaux étaient optiquement homogènes. Les spectres ont été excités par les radiations verte et jaune du mercure. Le tableau suivant donne les nombres d'ondes σ en cm^{-1} (avec une incertitude de $\pm 3\ cm^{-1}$) des raies de Raman, une appréciation de leurs intensités I (F, forte; m, moyenne; f, faible) :

σ	85	212	242	256	325	350	560	607
I	m	m	tf	m	f	f	tf	F

L'analyse dans le groupe facteur C_{6v}^{1} de la maille cristalline contenant deux formules Cd S conduit au dénombrement suivant des modes optiques principaux de vibration, selon les types de Wilson, Decius et Cross (1) :

$$\Gamma = 1\,A_1(D, A) + 1\,E_1(D, A) + 2\,E_2(D) + 2\,B_1.$$

D indique un mode actif en diffusion, A en absorption. Les valeurs mesurées du facteur de dépolarisation des raies ne s'accordent pas avec les valeurs prévues par application des règles de sélection dérivées du groupe facteur (vecteur d'onde $\vec{k}$ de l'onde élastique diffusante supposé nul). Un modèle dynamique simplifié, déjà utilisé pour la wurtzite ZnS (2) a montré que les modes polaires A_1 et E_1 étaient accidentellement dégénérés lorsqu'on ne tient compte que des forces à court rayon d'action. Les forces de Coulomb ont pour effet de lever la triple dégénérescence de ce mode et de la séparer en une composante longitudinale simple et une composante transversale double. Les facteurs de dépolarisation calculés dans cette hypothèse ne s'accordent avec les valeurs expérimentales que dans le cas où le vecteur $\vec{k}$ est dirigé suivant l'axe sénaire du cristal, ce qui conserve la symétrie statique de celui-ci. En faisant varier l'angle que fait $\vec{k}$ avec cet axe, on n'observe pas de changements mesurables de la fréquence des raies.

D'autre part, le spectre d'absorption infrarouge du cristal pulvérisé montre une bande intense à $258\ cm^{-1}$ et, d'après les mesures que nous devons à M. le Professeur Hadni, aucune bande entre 200 et $50\ cm^{-1}$. La fréquence $256\ cm^{-1}$ est donc celle de la vibration du mode transversal optique. La relation de Lyddane, Sachs et Teller (3) permet d'attribuer la raie à $325\ cm^{-1}$ au mode longitudinal optique. Le modèle dynamique dont on a parlé plus haut conduit à proposer les fréquences 85 et $212\ cm^{-1}$ pour les modes E_2 et à exclure comme fondamentale la raie

à 607 cm^{-1}, bien qu'elle soit la plus forte, car cela conduirait à des valeurs inacceptables pour les constantes de force.

On est donc conduit à chercher l'origine de cette raie, comme celle des raies faibles à 242, 350 et 560 cm^{-1}, dans un mode harmonique ou dans une combinaison de modes dont les vecteurs d'onde ont leurs extrémités aux bords de la zone de Brillouin. On ne peut cependant expliquer son intensité et sa finesse qu'en admettant que les courbes de dispersion $\sigma = \sigma(\vec{k})$ des modes impliqués dans cette combinaison ont, au bord de la zone, des pentes presque nulles ou bien égales en valeur absolue et de signes contraires. La fréquence 607 cm^{-1} ne correspond à aucune absorption particulièrement forte dans le spectre infrarouge du second ordre (4).

(1) E. B. Wilson, J. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Mc Graw Hill, New York, 1955.

(2) H. Poulet, W. E. Klee et J.-P. Mathieu, *Proc. Intern. Conference on lattice dynamics*, Copenhague, 1963.

(3) R. Lyddane, R. Sachs et E. Teller, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 673.

(4) M. Balkanski et J. M. Besson, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 2292.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne, Paris.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Origine du phénomène de relaxation dipolaire du sulfure de manganèse α vert.* Note (*) de M. **Dang Tran Quan**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans une Note précédente (¹), nous avons montré qu'un traitement thermique approprié pouvait faire disparaître le phénomène de relaxation dipolaire observé sur le sulfure de manganèse α vert; cette disparition s'accompagnait d'un départ de soufre, variable selon les conditions de préparation du produit, mais ne dépassant pas 2 % en poids.

Une étude thermogravimétrique sous vide des échantillons de sulfure de manganèse préparés met en évidence les points suivants : à basse température (inférieure à 200°C), un départ important de soufre dont l'importance dépend des conditions de préparation de l'échantillon, puis, entre 200 et 700° un lent départ de soufre indépendant des conditions de préparation et de l'ordre de 0,2 %, enfin, au-delà de 900°C la perte de poids observée correspond à la sublimation du sulfure de manganèse. Il est facile de mettre en évidence que le soufre libéré à basse température est celui qui n'a pas réagi, lors de la préparation du produit par synthèse directe, et a résisté aux lavages au sulfure de carbone, ce qui explique que la proportion de soufre libéré soit variable avec les conditions de préparation. Il est facile également de montrer que ce soufre en excès n'a aucune influence sur le phénomène de relaxation dipolaire.

La seconde perte de poids peut provenir soit d'un départ de soufre du réseau soit d'une désorption du soufre, qui serait fixé sur le sulfure de manganèse. La première hypothèse est peu vraisemblable : si, en effet, le phénomène de relaxation diélectrique observé était en relation avec les vacances de soufre du réseau, une augmentation de l'écart à la stœchiométrie devrait entraîner une augmentation de l'intensité du phénomène, or c'est exactement le contraire que l'on constate : la disparition du phénomène de relaxation dipolaire coïncide exactement avec le second départ de soufre.

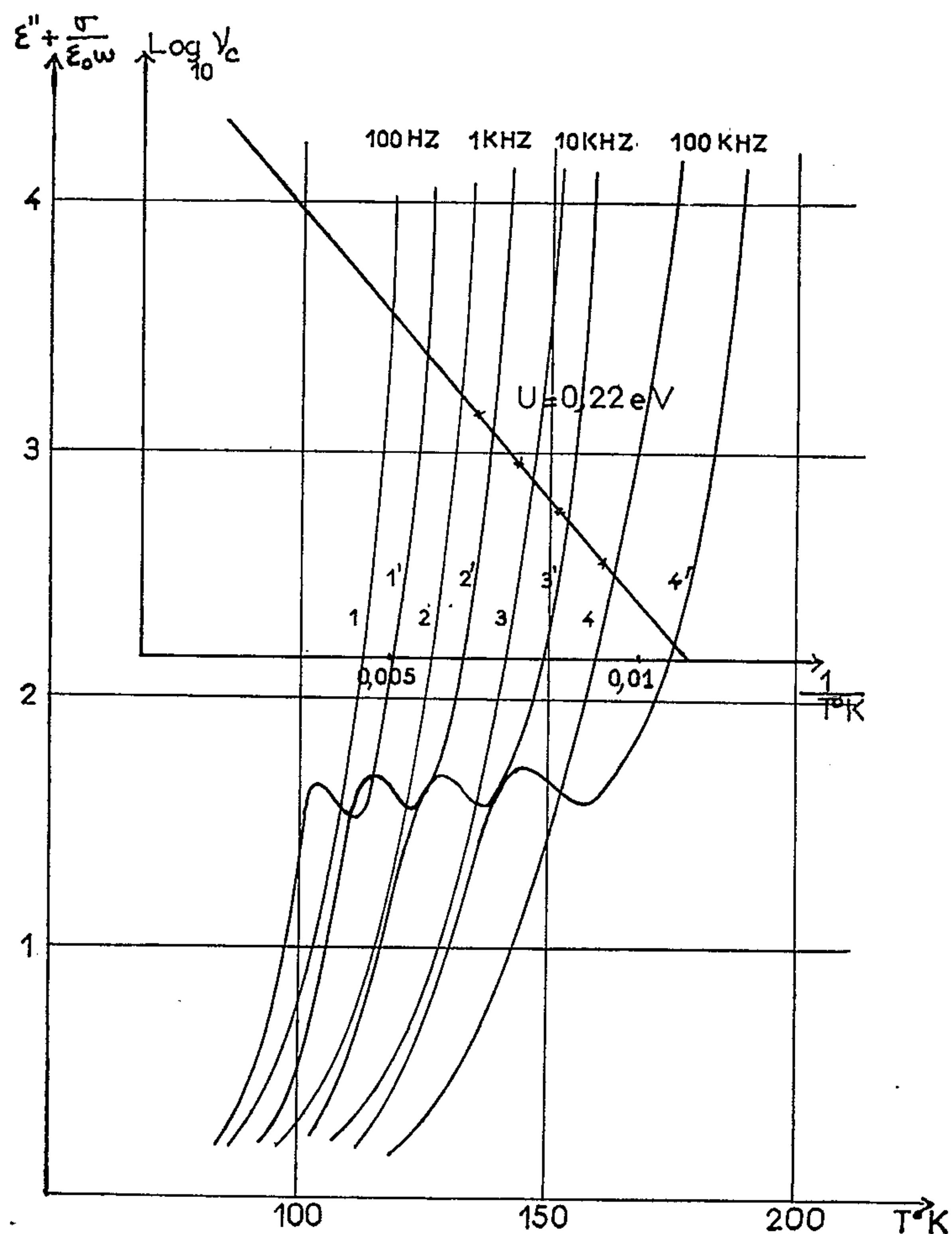
Afin de vérifier si l'on doit rechercher l'origine de la relaxation dipolaire dans la présence de soufre adsorbé, nous avons procédé aux deux séries d'expériences suivantes :

Dans une ampoule de verre scellée sous vide, nous avons placé deux nacelles, l'une remplie de soufre, l'autre contenant un échantillon de MnS ne présentant plus de bande de relaxation dipolaire. Au bout de 24 h, à la température ambiante, nous avons pu observer sur l'échantillon la réapparition de la relaxation dipolaire.

La figure suivante représente les résultats de la seconde série d'expériences; cette fois l'échantillon traité thermiquement (courbes 1, 2, 3 et 4) a été mis en contact avec une solution de benzène ayant dissous 50 mg

par litre de soufre. On a encore observé la réapparition du phénomène (courbes 1′, 2′, 3′ et 4′).

Dans un cas comme dans l'autre un traitement thermique à 200°C sous vide fait disparaître la relaxation dipolaire.



Il semble donc que le sulfure de manganèse soit susceptible d'adsorber énergiquement, soit par chimisorption soit par adsorption physique, de petites quantités de soufre; cette adsorption serait de nature à créer dans le produit des dissymétries de charges suffisantes pour donner naissance à un phénomène dipolaire. Des expériences sont actuellement en cours pour préciser le mécanisme de ce phénomène.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1321.

(*Laboratoire d'Électronique et de Spectroscopie hertzienne de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

LUMINESCENCE. — *Détermination des dimensions moyennes des centres luminogènes par application de la loi de Perrin.* Note (*) de M. **Gabriel Monod-Herzen**, présentée par M. Jean Lecomte.

1. L'identité des centres luminogènes des corps luminescents ne pose pas de problème, quand il s'agit de gaz sous faible pression : les centres sont alors les molécules elles-mêmes. A des pressions notables et surtout dans les solutions, les centres peuvent être des agrégats complexes (tels les ions UO_2^{++} solvatés), d'un volume important relativement aux molécules du solvant ou du corps dissous. Dans les cristaux luminescents, par suite de la présence d'ions étrangers, l'origine des émissions lumineuses peut se trouver dans ces ions eux-mêmes (cas des terres rares) ou dans des zones diffuses du cristal de base, dont les limites n'ont généralement pas été déterminées.

La loi de Perrin, lie l'intensité de la luminescence I à la concentration c des centres luminogènes par la relation

$$I = A\,kce^{-kc},$$

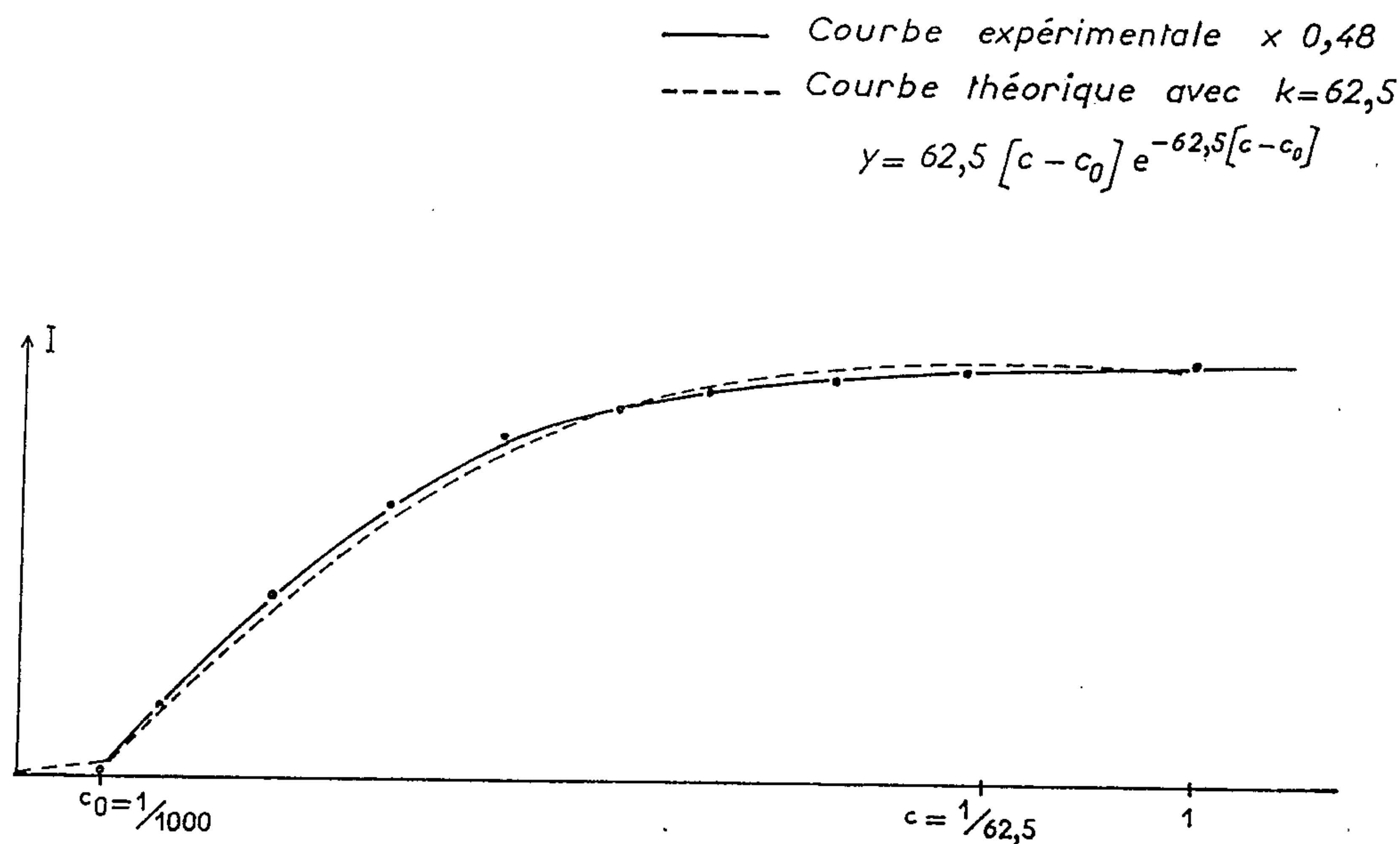
où A est une constante ne dépendant que des unités choisies et k un coefficient pouvant dépendre de la température, et caractéristique du corps étudié. Établie qualitativement par Jean Perrin [1], cette loi a été déduite de considérations théoriques par Francis Perrin [2]. Son établissement suppose, d'une part, que le rayonnement émis peut être absorbé par les centres à l'état fondamental et, d'autre part, que les centres peuvent se désactiver, par une sorte d'induction, notable à toutes les distances. La première condition n'est exactement remplie que pour la luminescence de résonance des gaz monoatomiques, et la seconde est d'une vérification difficile dans les fluides en raison du mouvement brownien. Il s'ensuit que si la loi de Perrin se vérifie qualitativement de façon très générale, il est exceptionnel de pouvoir en faire une application quantitative. Les luminescences cristallines semblent s'y prêter.

2. En effet, les particules formant un cristal activé, étant à des distances sensiblement invariables dépendant de la structure du cristal de base, on peut s'attendre à ce que leurs variations avec la concentration influe sur l'intensité d'émission de façon particulièrement nette, les écarts à la loi de Perrin ayant alors un sens physique facile à déterminer, parmi lesquels figure la dimension moyenne des centres luminogènes.

Des mesures ont été faites sur de l'iodure de cadmium activé soit par le plomb, soit par le mercure. Les premières seules seront utilisées ici.

Les produits ont été préparés par voie humide, puis fondus, pulvérisés et tamisés. Leur luminescence globale sous l'action de la lumière de Wood, a été mesurée, aux températures voisines de 20°C, d'une part avec un photomultiplicateur 51 AVP et déduites, d'autre part, des spectres d'émission. Ceux-ci ont des maximums indépendants de la concentration, tant que celle-ci est inférieure ou égale à l'optimum : c'est donc cette partie seulement de la courbe qu'on peut comparer aux valeurs prévues par la loi de Perrin.

Comme le montre la figure, la concordance est excellente, à condition de remplacer la concentration c par $c - c_0$ où $c_0 = 0{,}4/1000$. C'est à partir de cette concentration que l'action réciproque des centres luminogènes commence à se faire sentir.



Application de la loi de Perrin à la luminescence cristalline de CdI_2 (Pb).

Des recherches antérieures de Nguyen-chung-Tu [3] et de Michel Jego [4] le laissaient prévoir : aux faibles concentrations, les centres luminogènes sont pratiquement isolés et la luminescence du cristal est proportionnelle à leur concentration (portion initiale, en traits interrompus, de la figure). La pente de la droite, qui représente cette partie des variations de l'intensité, est bien plus faible que celle de la tangente à la courbe qui suit la concentration c_0 : les interactions, qui commencent alors, ont donc pour premier résultat un accroissement important de la luminescence spécifique et pour conséquence accessoire une diminution de cette luminescence avec l'accroissement de la concentration, conformément à la loi de Perrin. D'autre part, pour $c = c_0$ les centres luminogènes comprennent quelques centaines

d'ions métalliques et leurs dimensions moyennes sont d'une quarantaine d'angströms.

Ces recherches ont été faites avec l'aide technique de Mlles Marie-Bernard et Christine Daniel.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) J. Perrin, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 469.

(2) Fr. Perrin, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1978.

(3) Nguyen-chung-Tu, *Thèse (Ann. Phys.*, 1960, p. 567-613).

(4) M. Jego, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1962.

Laboratoire de Luminescence,
Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.)

PHYSICOCHIMIE DES SURFACES. — *Adsorption chimique à la surface du verre et de la silice.* Note (*) de Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, transmise par M. Jacques Duclaux.

L'équilibre de la réaction d'échange de cations entre les groupes silanol superficiels de la silice et le bromure de lauryltriméthylammonium adsorbé à l'interface solution-air est étudié. A pH *superficiel* constant l'expression de la loi d'action de masse est analogue à une isotherme de Langmuir représentant l'équilibre d'*adsorption chimique du cation.* On calcule la capacité d'échange superficielle N et l'enthalpie libre d'adsorption chimique. On trouve pour chacune de ces grandeurs deux valeurs déterminées par l'orientation du radical lauryl relativement au solide : parallèle au dernier pour les faibles taux d'adsorption, mais redressé lorsque la surface du solide est saturée.

Une lame de verre ou de silice devient hydrophobe (ou se démouille) après contact avec des solutions aqueuses de certains sels d'ammonium quaternaire substitués qui s'adsorbent à la surface de ces lames.

Nous étudions la constitution des couches d'adsorption ainsi formées par l'un de ces sels dont l'anion (1) ou le cation (2) sont respectivement marqués aux radioéléments (^{82}Br et ^{14}C). Dans certaines conditions, seul le cation organique du sel est adsorbé à la surface S du solide *démouillé.* Il semble (1) que cette « adsorption » est, en fait, une réaction d'échange de cations entre des sites superficiels actifs du solide et le sel dissous (3) ou adsorbé (1) à la surface de sa solution, donc une chimisorption.

Aussi bien à la surface du verre qu'à celle de la silice ces sites actifs sont constitués par des groupes silanol hydratés acides ($\equiv$SiOH.H_2O). Le sel d'ammonium quaternaire est le bromure de lauryltriméthylammonium ou LNBr.

Le transfert des ions LN^+_{LA} adsorbés déjà à la surface de la solution (LA), sur la surface S de la silice ou du verre démouillés a lieu selon la réaction suivante :



$$(1)\qquad \equiv SiOH.H_2O_S + LN^+_{LA} \rightleftharpoons \equiv SiOLN_S + H^+.H_2O_{LA}.$$

Elle produit le composé pseudosilicate ($\equiv SiOLN_S$) hydrophobe superficiel du solide *démouillé* et l'ion H^+ hydraté adsorbé à la surface LA de la solution.

En écrivant que la vitesse de formation de ces deux constituants dépend de la densité superficielle des groupes silanol disponibles à la surface de la silice ($N - \delta_S$) et de celle (δ_{LA}) des cations organiques LN^+_{LA} de l'interface LA, et que la vitesse d'hydrolyse des groupes hydrophobes dépend de leur densité superficielle (δ_S) à la surface du solide et du pH à l'interface LA, on obtient la loi d'action de masse suivante pour l'équilibre (1) à pH donné :

$$(2)\qquad \frac{\delta_S}{(N-\delta_S)\,\delta_{LA}} = \exp\left[-\frac{\Delta G^{0S}_{LA}}{RT}\right],$$

où N est la densité superficielle des groupes silanol, c'est-à-dire la capacité d'échange superficielle du verre ou de la silice et ΔG^0 est la variation de l'enthalpie libre de référence au cours de la réaction (1). La relation (2) est formellement analogue à une isotherme d'adsorption du type non mobile de Langmuir.

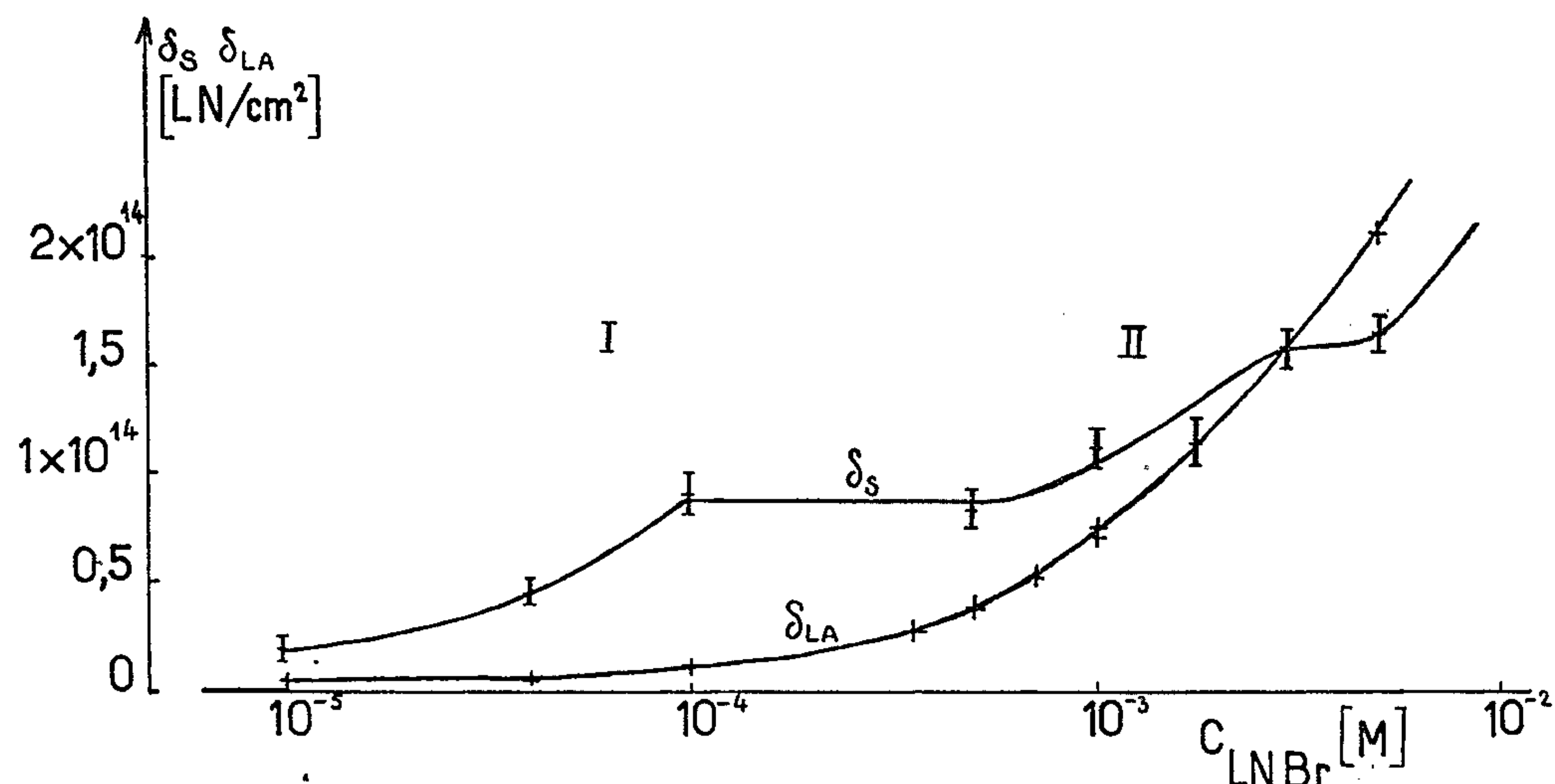


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption. δ_S, LN^+ à la surface de la silice démouillée; δ_{LA}, LNBr à la surface solution-air. δ_S [*cf.* (2)]; δ_{LA} [taux d'adsorption calculés : *cf.* (5)], 22-25°C.

Les relations (1) et (2) sont vérifiées par les systèmes verre (ou silice), solutions de LNBr dans l'eau distillée (*fig.* 1 et 2) et silice, solutions de LNBr dans NaOH $1,2.10^{-2}$ M.

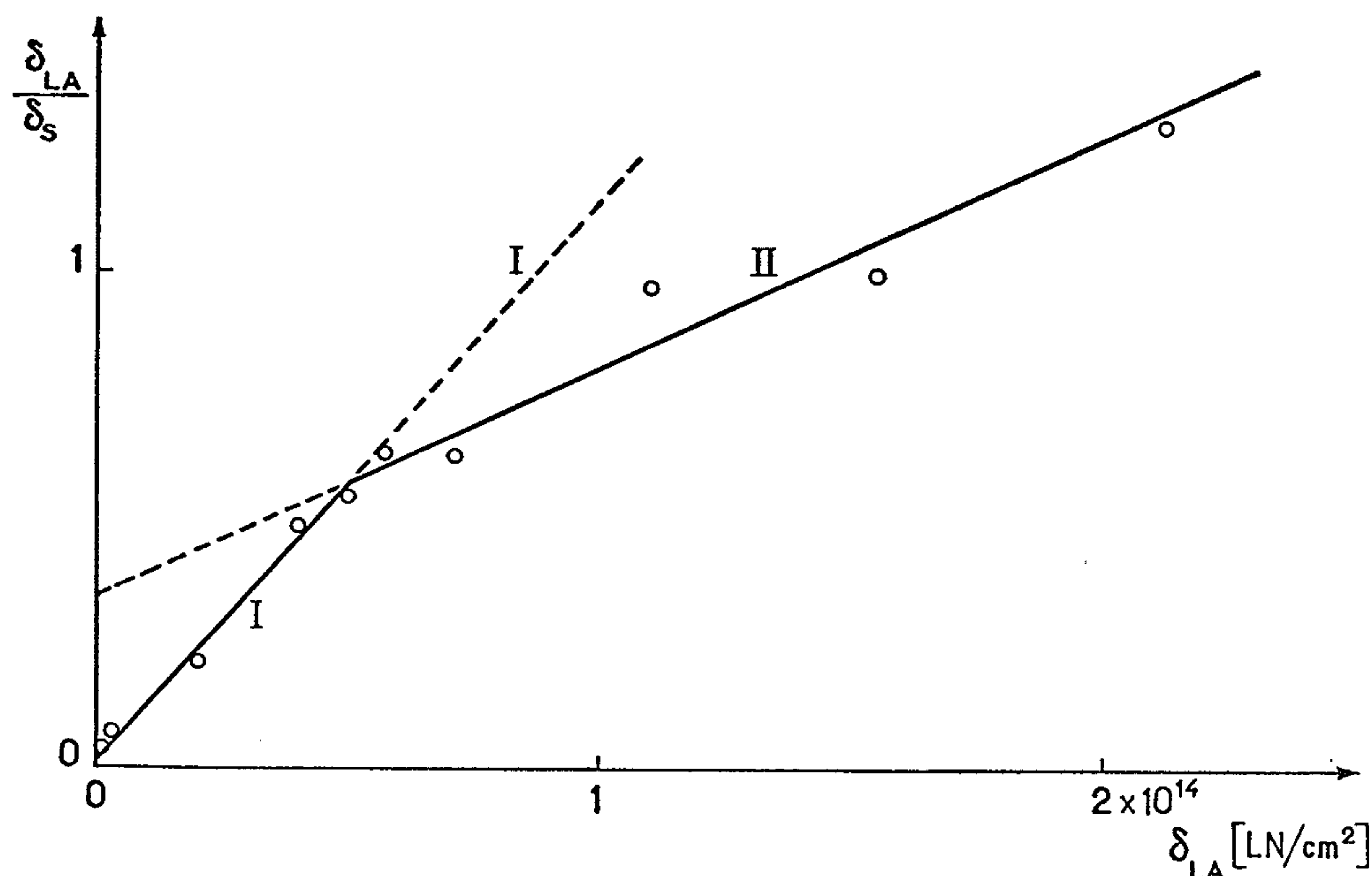


Fig. 2. — Équilibre de partage (adsorption chimique) des cations LN^+ entre l'interface solution aqueuse-air et l'interface silice démouillée-air; système silice-LNBr aq. 22-25°C.

Enfin la chimisorption d'un ion asymétrique (LN^+) semble avoir lieu dans deux états énergétiques possibles (I et II) de l'ion à la surface S démouillée déterminés par l'état d'encombrement de celle-ci. A chacun de ces états correspond une enthalpie libre d'adsorption chimique par mole de LN^+, à savoir — 2,3 kcal (I) et — 0,6 kcal (II) pour les solutions de LNBr dans l'eau distillée et de — 3,3 kcal (I) et — 0,5 kcal (II) pour les solutions dans NaOH et une capacité d'échange superficielle, à savoir : 115-116 Å²/ion (I) et 52-58 Å²/ion (II).

Tout se passe comme si, dans le domaine des faibles taux d'adsorption $\hat{\sigma}_S$ (état I), la chaîne paraffinique (lauryl) de l'ion chimisorbé, *attirée* par le solide, bloque l'accès des sites voisins aux autres ions LN^+, d'où la valeur élevée pour ΔG_{LA}^{0S} et faible pour N qui est déterminée par les dimensions de l'ion chimisorbé. Dans le domaine des concentrations proches de la saturation superficielle (état II), l'empêchement stérique peut annuler l'effet de l'attraction de la chaîne lauryl par le solide (valeur faible de ΔG_{LA}^{0S}) et il est possible alors d'atteindre la capacité d'échange réelle superficielle *spécifique du solide* N. La valeur citée ci-dessus confirme celle obtenue par d'autres auteurs ([4]).

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 10.
([2]) L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1596.
([3]) L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1652.
([4]) R. L. Every, W. H. Wade et N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 25.
([5]) H. A. Zutrauen, *J. Chim. Phys.*, 59, 1956, p. 54.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e*).

ÉLECTROCHIMIE. — *Méthode potentiostatique différentielle pour la détermination des vitesses des réactions électrochimiques.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay** et **Max Costa**, présentée par M. Georges Champetier.

Par une combinaison de deux montages potentiostatiques, on arrive à étendre le champ d'application de la méthode potentiostatique classique.

L'expression de la variation du courant en fonction du temps s'écrit dans le cas de la méthode potentiostatique transitoire [1]

$$I_f = I_\eta \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t}), \tag{1}$$

avec :

I_f, courant faradique correspondant à la réaction de transfert à l'instant t;

I_η, courant faradique correspondant à la réaction de transfert pour la surtension η,

et

$$\lambda = \frac{I_0}{nF}\left[\frac{\exp\left[\alpha \frac{nF\eta}{RT}\right]}{C_R^0 \sqrt{D_R}} + \frac{\exp\left[-(1-\alpha)\frac{nF\eta}{RT}\right]}{C_{0x}^0 \sqrt{D_{0x}}}\right],$$

dans cette expression, les symboles ont leur signification habituelle. Pour pouvoir déterminer I_η on écrit l'expression (1) dans le cas où $\lambda\sqrt{t} \ll 1$. Il vient

$$I_f = I_\eta\left(1 - \frac{2\lambda}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}\right). \tag{2}$$

On voit, d'après l'expression (2), que l'extrapolation de la droite $I_f = f(t^{1/2})$ à $t = 0$ donne la valeur de I_η.

Pratiquement, on enregistre le courant passant dans la cellule en mesurant à l'aide d'un oscillographe la tension aux bornes d'une résistance R placée en série avec la cellule d'électrolyse, dans le circuit d'alimentation.

Lorsqu'on retrace en $t^{1/2}$ les courbes obtenues expérimentalement, il apparaît que la partie rectiligne n'existe que pour des temps compris entre deux valeurs t_c et t_λ (*fig.* 1). L'écart entre la droite et les points expérimentaux est attribué à la charge de la capacité pour $0 < t < t_c$. Pour $t > t_\lambda$ l'écart est dû au fait que la condition $\lambda\sqrt{t} \ll 1$ n'est plus remplie.

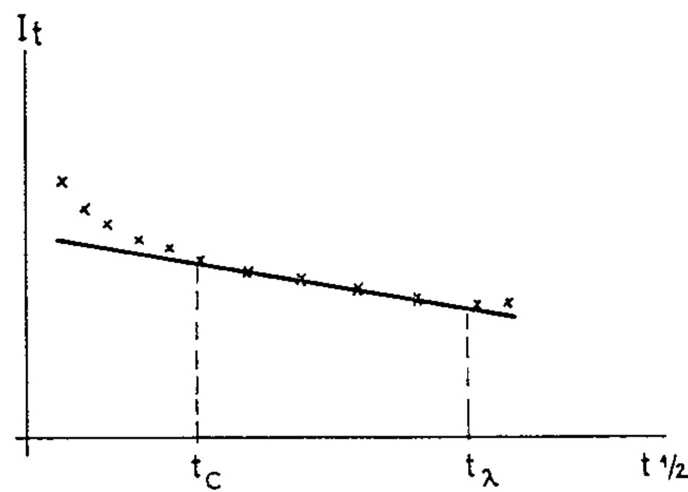
Nous avons calculé l'expression du courant I_T qui passe dans la résistance R_e en fonction du courant faradique I_f, en assimilant l'électrode à un ensemble capacité-résistance (*fig.* 2). Ce calcul a été fait en admettant qu'une tension U constante est imposée entre les points A et C du circuit.

Nous avons trouvé

$$(3)\qquad I_T = I_f\left[1+\frac{\dfrac{R_f+R_s}{R_s}\exp\left(-\dfrac{t}{c}\,\dfrac{R_f+R_s}{R_fR_s}\right)}{1-\exp\left(-\dfrac{t}{c}\,\dfrac{R_f+R_s}{R_fR_s}\right)}\right],$$

C, capacité de la couche double;
R_f, résistance correspondant à la réaction de transfert;
R_s, résistance de l'électrolyte compris entre la sonde et l'électrolyte.

Cette expression montre que l'écart entre les points expérimentaux et la droite représentant $I_f = f(t^{1/2})$ pour $t < t_c$ ne provient pas exclusivement de la charge de la capacité de la couche double.



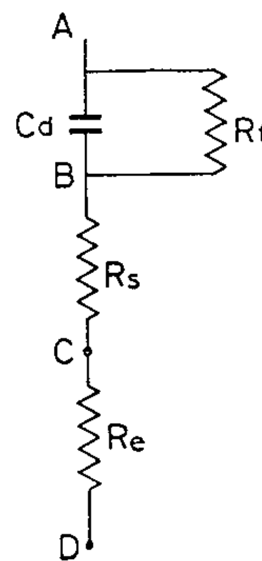


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 2. — C_d, capacité de la couche double; R_f, résistance correspondant à la réaction électrochimique; R_s, résistance de l'électrolyte compris entre la sonde et l'électrode; R_e, résistance de la cellule.

En effet, la capacité peut être considérée comme chargée lorsque t est très grand devant R_sC. Dans ce cas,

$$\exp\left(-\frac{t}{c}\,\frac{R_f+R_s}{R_fR_s}\right)$$

peut être considéré comme négligeable devant 1, mais le rapport $(R_f + R_s)/R_s$ pouvant avoir une valeur importante, le terme

$$\frac{R_f+R_s}{R_s}\exp\left(-\frac{t}{c}\,\frac{R_f+R_s}{R_fR_s}\right)$$

n'est pas négligeable devant 1.

Considérons maintenant deux circuits analogues à ceux représentés en figure 3. Ces deux circuits ne diffèrent que par l'existence de la résistance R_f placée aux bornes de la capacité C_d dans le circuit II.

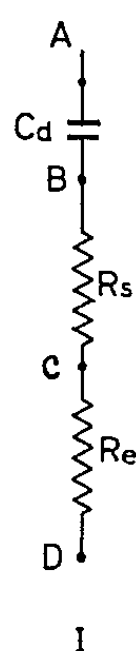
Si nous admettons que la même tension U est imposée entre les points A et C, d'une part et les points A′ et C′, d'autre part, il est évident que les courants passant dans les résistances R_e des deux circuits vont être différents.

Nous avons calculé la différence ΔI des courants qui traversent les circuits I et II et nous avons trouvé

$$\Delta I = I_f \left[1 + \frac{\frac{R_s + R_f}{R_s}\left[\exp\left(-\frac{R_f + R_s}{R_f R_s C}t\right) - \exp\left(-\frac{t}{R_s C}\right)\right]}{1 - \exp\left(-\frac{R_f + R_s}{R_f R_s C}t\right)} \right],$$

I_f étant, comme précédemment, le courant qui passe dans la résistance R_f.

Si nous comparons les expressions (4) et (3), nous voyons que l'information que nous obtenons en enregistrant ΔI tend plus rapidement vers I_f que dans le cas où nous enregistrons I_T.



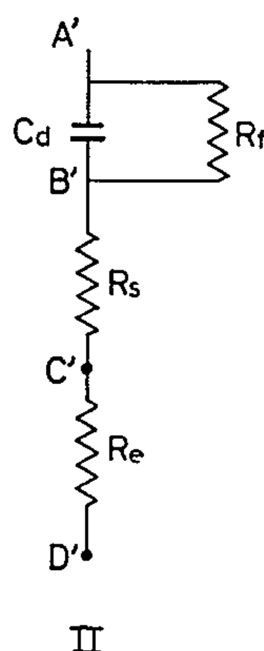


Fig. 3.

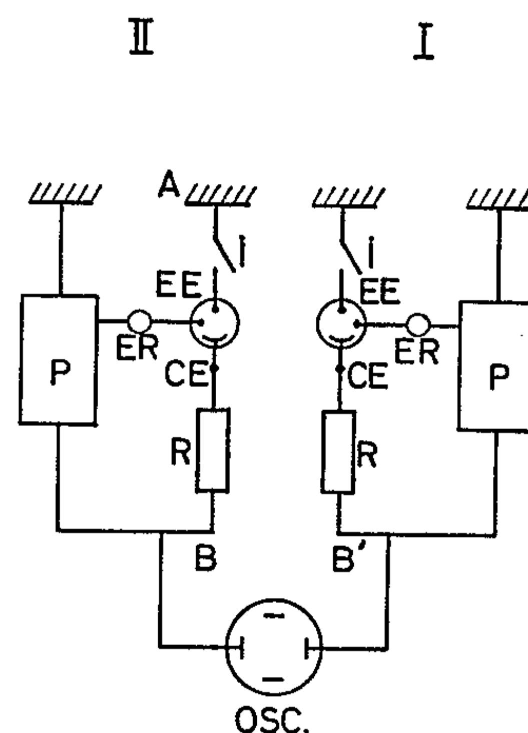


Fig. 4.

Fig. 4. — P, potentiostat; I, interrupteur; EE, électrode d'étude; ER, électrode de référence; CE, contre-électrode; R, résistance fixe; OSC, oscillographe.

En effet, nous voyons dans l'expression (4) que dans les conditions de travail normales de la méthode potentiostatique, c'est-à-dire pour $R_s \ll R_f$ la deuxième partie du crochet a une valeur négligeable devant 1.

Pour $R_s \ll R_f$:

$$\frac{R_f + R_s}{R_f R_s C} \simeq \frac{1}{R_s C} \quad \text{et} \quad \exp\left(-\frac{R_f + R_s}{R_f R_s C}t\right) \simeq \exp\left(-\frac{t}{R_s C}\right), \quad \text{d'où} \quad \Delta I \simeq I_f.$$

Autrement dit, dans ces conditions, la limite inférieure t_c de l'exploitation possible de la courbe $I = f(t)$ est rendue plus faible dans le cas de l'enregistrement de ΔI par le fait de la disparition du terme

$$\frac{R_f + R_s}{R_f R_s} \exp\left(-\frac{t}{C}\,\frac{R_f + R_s}{R_f R_s}\right).$$

Nous avons vérifié ces calculs en utilisant des circuits équivalents analogues à ceux représentés en figure 3. Les courbes enregistrées [2] confirment pleinement ces résultats.

Nous pouvons donc réaliser la méthode suivante : Soient deux circuits potentiostatiques indépendants I et II ([3]) (*fig.* 4). La cellule incorporée dans le circuit I ne contient que l'électrolyte support et la cellule incorporée dans le circuit II contient l'électrolyte support additionné de l'espèce active intervenant dans la réaction électrochimique. Si les cellules sont identiques, si les électrodes ont même surface, les deux montages peuvent être représentés par les circuits équivalents de la figure 4. Si les potentiostats P_I et P_{II} sont réglés de telle sorte que la même tension U soit maintenue entre chaque électrode d'étude et chaque électrode de référence, l'enregistrement de la différence des courants qui circulent dans les circuits I et II permettrait d'atteindre rapidement I_F.

Cet enregistrement peut être obtenu en mesurant la tension à l'aide d'un oscillographe différentiel entre les points B et B'. En effet, la différence de potentiel entre les points B et B' est directement proportionnelle à la différence de courant; elle est égale à

$$\Delta U = RI_1 + R_e I_1 + U - (RI_2 + R_e I_2 + U) = (R + R_e)(I_1 - I_2).$$

En conclusion, nous pouvons dire que quoique cette méthode pose certains problèmes techniques, elle présente un intérêt dans la mesure où elle étend le domaine d'utilisation de la courbe $I = f(t^{1/2})$. En effet, la partie exploitable de cette courbe est limitée supérieurement par t_λ défini par la condition $\lambda\sqrt{t} \ll 1$. Il faut donc avoir à la fois $\lambda\sqrt{t} \ll 1$, et $t_\lambda \gg t_c$ pour pouvoir utiliser la courbe $I = f(t^{1/2})$. λ étant fonction du système étudié et de la surtension imposée, on ne peut agir que sur t_c.

Cette méthode permet donc d'étudier des systèmes plus rapides que ceux qui peuvent être étudiés par la méthode potentiostatique simple.

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) Gerischer et W. Vielstich, *Z. Phys. Chem.*, 3, 1955, p. 1-2.

([2]) Résultats non encore publiés.

([3]) Les améliorations de la méthode potentiostatique classique [([4]), ([5])] restant applicables.

([4]) M. Bonnemay, E. Lewartowicz, A. A. Pilla et E. Poirier d'Ange d'Orsay, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 914.

([5]) M. Bonnemay, E. Lewartowicz, A. A. Pilla et E. Poirier d'Ange d'Orsay, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4008.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Preuve de l'existence d'une structure continue de carbure de tungstène dans les composés de carbure de tungstène frittés avec un liant de cobalt.* Note (*) de MM. **Jacques Corteville** et **Louis Pons**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La mise en évidence de la plasticité de WC à froid détruit la principale objection à la théorie de l'existence d'une structure continue de WC dans les composés WC, Co; diverses observations micrographiques viennent confirmer l'existence de cette structure continue de WC aux teneurs usuelles de cobalt.

On a montré dans une Note précédente ([1]) que les cristaux de WC pouvaient présenter des déformations plastiques à froid, révélées par l'apparition de lignes de glissement croisées au voisinage d'empreintes de microdureté.

Afin d'étudier les déformations plastiques du carbure de tungstène fritté avec un liant de cobalt, des éprouvettes à gros grains de WC frittés avec 25 % de cobalt ont été soumises à des essais de dureté Vickers sous la charge de 10 kg. Au voisinage de ces empreintes, on observe (*fig.* 1 et 2) des lignes de glissement à la fois dans WC et dans Co. Les lignes de glissement les plus accentuées paraissent se former dans le carbure de tungstène comme dans le cobalt aux angles des cristaux de WC. On n'observe ni fracture, ni rupture intergranulaire, ce qui indique que WC présente des déformations plastiques aussi facilement que la phase cobalt et qu'il existe une très bonne cohésion entre les différents grains de WC ainsi qu'entre ceux-ci et le liant de cobalt.

Ces observations remettent en valeur la première hypothèse de W. Dawihl et J. Hinnuber ([2]) de l'existence d'un « squelette » continu de WC dans une matrice de cobalt, en attribuant à ce squelette non une parfaite rigidité mais au contraire la possibilité de remarquables déformations plastiques.

De nombreuses preuves en faveur de l'existence d'un squelette de WC ont été déjà apportées : en particulier, le maintien d'une part importante des propriétés mécaniques de composés WC-Co après dissolution quasi totale du cobalt dans l'acide chlorhydrique ([3]) ainsi qu'aux températures de frittage où le liant se trouve en phase liquide ([4]). J. Gurland a de plus montré que l'augmentation des temps de frittage augmente la contiguïté de la phase carbure et la résistance aux déformations ([4]).

A ces arguments, la principale objection provenait de l'interprétation des déformations permanentes observées à 500°C, puis à froid lors d'essais de compression pour de faibles teneurs en cobalt ([5]). L'hypothèse d'un squelette rigide de WC ne semblait pas compatible avec ces faibles déformations. W. Dawihl et B. Frisch, s'appuyant sur ces résultats et sur l'apparente discontinuité observée dans ces déformations permanentes pour des teneurs en cobalt voisines de 6 % ([6]), développèrent alors l'hypothèse

d'une structure faite de grains de WC entourés chacun d'un très mince film de cobalt invisible à l'observation microscopique. Le cobalt dont les propriétés mécaniques seraient améliorées sous la forme de ces minces films

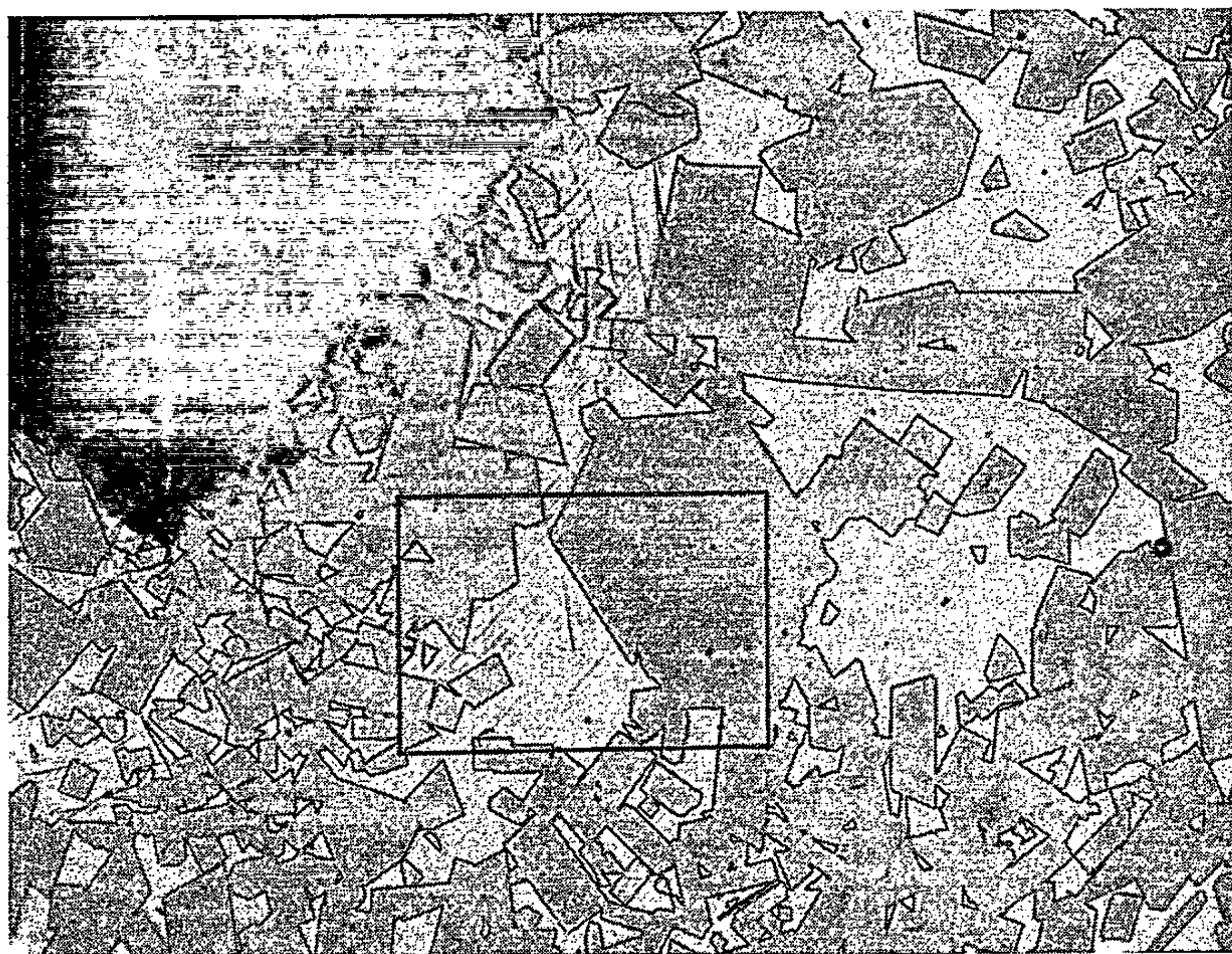


Fig. 1. — (G × 400.)

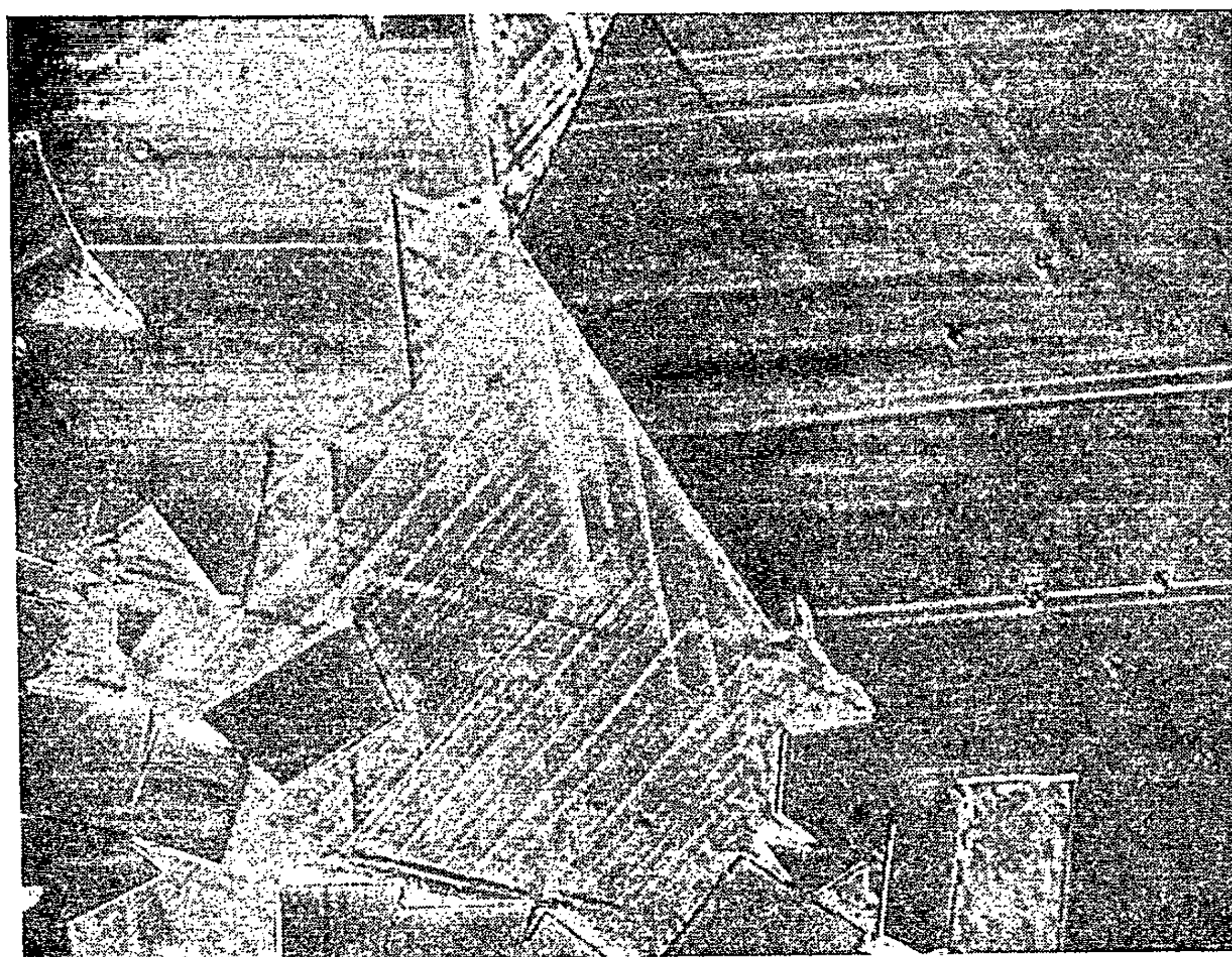


Fig. 2. — Contraste interférentiel. (G × 1200.)

Éprouvette à gros grains de WC (teneur en liant de Co : 25 %). Voisinage d'une empreinte de dureté Vickers (charge : 10 kg).

conférerait aux composés WC, Co des propriétés plastiques et une forte cohésion. Suivant cette hypothèse, le cobalt se trouverait sous forme dite « liée capillairement » jusqu'aux teneurs à 6 % de cobalt et le cobalt en excès pour des teneurs en cobalt supérieures à 6 % serait dit « libre ».

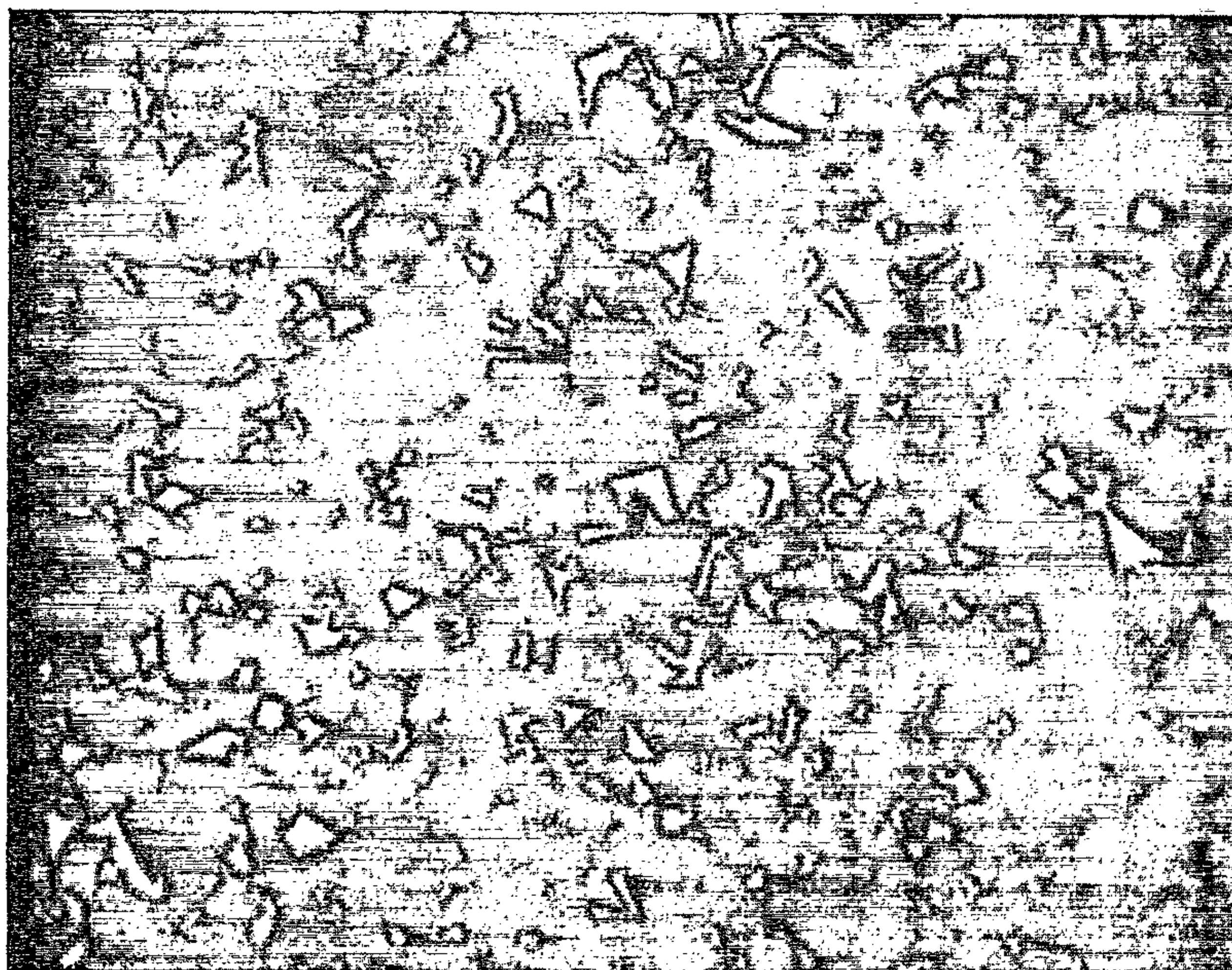


Fig. 3. — Éprouvette à grains moyens de WC (teneur en liant de Co : 7,4 %). (G × 1500.)

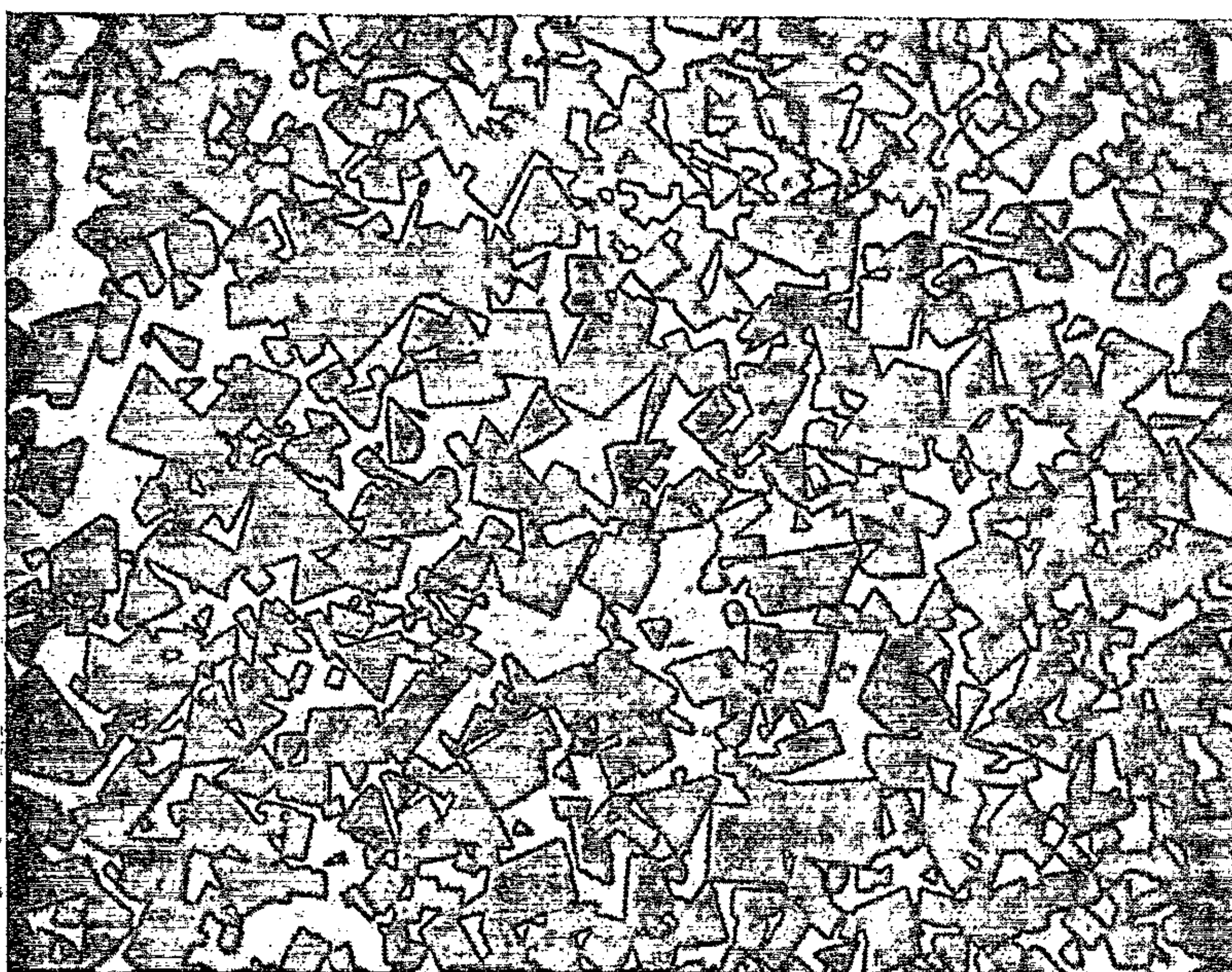


Fig. 4. — Éprouvette à grains moyens de WC (teneur en liant de Co : 25 %). (G × 1500.)
Polissage métallographique sans attaque.

La mise en évidence de la plasticité de WC vient retourner en faveur de la théorie du squelette l'objection de l'observation de déformations permanentes aux faibles teneurs en cobalt. D'ailleurs, les observations micrographiques des nuances usuelles de composés WC, Co sont en faveur d'une continuité de la phase WC.

En effet, dans le cas de nuances à grains moyens à 7,4 % de cobalt (*fig.* 3), il est possible après polissage convenable et en planimétrant les surfaces de WC et Co de déterminer qu'environ 5 % du cobalt est apparu sous forme de fines plages blanches mesurables aux forts grossissements.

D'autre part, même dans les nuances à 25 % de cobalt à grains moyens (*fig.* 4), on observe l'image réelle d'un squelette fait de grains de WC soudés en de multiples points, parfois par l'intermédiaire de plus petits cristaux formant pont. Il paraît difficile d'imaginer dans ce cas l'interruption du mécanisme d'accolement des divers grains par un film de cobalt se limitant à des épaisseurs inférieures à 0,1 μ. R. Bernard (7) a d'ailleurs présenté des micrographies électroniques montrant l'absence de discontinuité entre grains de WC.

Ainsi on doit admettre que la structure continue de la phase WC se maintient jusqu'à de hautes teneurs en cobalt. L'excellent comportement mécanique de ces alliages à fortes teneurs en cobalt, inexplicable par la théorie des films minces de cobalt, est en faveur de cette structure en squelette. Les propriétés mécaniques des composés WC, Co seraient ainsi commandées par WC, et le cobalt qui remplit un rôle actif lors du frittage, aurait ensuite un rôle secondaire de remplissage compte tenu de ses qualités mécaniques bien inférieures.

La continuité de la structure de WC dépend, comme Gurland l'a montré (4), des conditions de frittage. La détermination des systèmes de glissement et de macles de WC ainsi que la mise au point de méthodes simples pour déterminer les orientations cristallographiques, devraient prochainement, nous le pensons, permettre d'approfondir le mécanisme de la formation de cette structure continue de WC en cours de frittage.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) J. Corteville et L. Pons, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1915.
(2) W. Dawihl et J. Hinnuber, *Koll. Z.*, 104, 1942, p. 23.
(3) W. Dawihl et N. K. Schroter, *Z. Metalkde*, 41, 1950, p. 231-233.
(4) J. Gurland, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 601-608.
(5) G. Altemeyer et O. Jung, *Z. Metalkde*, 52, 1961, p. 9.
(6) W. Dawihl et B. Frisch, *Arch. Eisenhüttenves*, 33, 1962, 61/1.
(7) R. Bernard, *Plansee-seminar « De Ré Métallica »*, 19-23 juin 1955, Reutte, Tyrol.

(*Laboratoire de Physique et de Technologie des Surfaces, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLURGIE. — *Propriétés conférées aux aciers par la coulée continue.* Note (*) de MM. **Jacques Pomey** et **Michel Misson**, présentée par M. Georges Chaudron.

Pour une même section de produit laminé, la coulée continue permet en pratique de réduire le taux de corroyage et par suite d'améliorer sensiblement les propriétés transversales, résilience et limite d'endurance en particulier, par rapport à la technique classique de coulée en lingots.

Nous avons montré ([1]) que dans les pièces de machine et plus particulièrement celles d'automobile, les ruptures en service sont le plus souvent dues à la fatigue par efforts alternés aggravée par coïncidence d'effet d'entaille et de mauvaise orientation de la direction des contraintes développées en service par rapport à la direction du fibrage causé par le laminage de l'acier, et le forgeage de la pièce. Il en résulte que l'amélioration de la tenue en service des pièces est intimement liée à l'amélioration de l'endurance en travers. Par ailleurs nous avons aussi montré qu'à égalité de composition chimique, de traitement thermique et de dureté, la résilience et la limite d'endurance varient dans le même sens lorsque les paramètres du fibrage varient, c'est-à-dire : les conditions d'élaboration et de corroyage de l'acier ainsi que l'orientation des éprouvettes. Il en résulte qu'on peut prendre aussi bien la résilience en travers que l'endurance en travers comme critère de l'effet du taux de corroyage sur la qualité recherchée.

En 1918 Georges Charpy ([2]) et en 1920 J. Descolas ([3]) avaient montré que dans les aciers coulés en lingots, lorsqu'on fait croître le corroyage par laminage ou forgeage unidirectionnel, la résilience, ainsi que la striction et l'allongement de rupture dans l'essai de traction, croissent continuellement sur des éprouvettes longitudinales, alors que ces mêmes caractéristiques passent par un maximum pour un corroyage de l'ordre de 3 lorsqu'elles se rapportent à des éprouvettes transversales.

Pour se rapprocher de cette valeur optimale du corroyage dans un même demi-produit destiné à l'industrie automobile, il convient de réduire considérablement la section de solidification, ce qui en pratique conduit à la coulée continue, que nous avons préconisée et utilisée à cet effet. En outre, comme la solidification procède par tranches parallèles d'un bout à l'autre de la coulée, il n'y a pas de ségrégation majeure et comme la solidification se poursuit rapidement elle donne un grain fin; on constate donc une homogénéité de composition, de structure et de propriétés, qui permettent une plus grande précision des mesures. Nos propres essais nous ont alors montré que l'influence du corroyage est la même en coulée continue que dans le cas de lingots classiques.

Sur une même coulée de four électrique basique de 30 t, nous avons coulé un lingot classique de 3 t et le reste a été coulé en continu dans une

installation qui comporte quatre lignes parallèles alimentées par la même poche d'acier liquide. Ainsi, une partie de l'acier a été coulée en section de 200×200 mm dans une ligne, une autre partie étant simultanément coulée en section de 115×115 mm dans une autre ligne. L'acier solidifié selon ces trois modes a ensuite été laminé à chaud en billettes de 60×60 mm de telle sorte que le corroyage est respectivement 56, 10,56 et 3,66. Dans chacun de ces trois cas, nous avons prélevé des éprouvettes de résilience Mesnager, quatre en long et quatre en travers qui ont été traitées par trempe et revenu. Nous avons opéré de même sur un grand nombre de coulées d'une même nuance d'aciers en ajustant les revenus éventuels pour la même dureté. Nous avons ainsi opéré sur trois nuances d'aciers et les moyennes sont portées dans le tableau ci-joint.

Résiliences Mesnager long et travers en fonction du mode de coulée et du taux de corroyage.

Composition (%).	Austénitisé 850°C trempé dans l'huile. Revenu à °C.	Nombre de coulées de 35 t.	Mode de coulée.	Corroyage $\frac{S}{s}$.	Moyenne des résiliences Mesnager (m × kgf/cm²). Long.	Travers.	$\frac{\text{Travers}}{\text{Long}}$.
C = 0,38 Cr = 1 Mn = 0,8 Mo = 0,25	250°	31	en lingots 3 t	56	6,47	3,08	0,477
		17	continue 200 × 200 mm	10,56	6,37	3,55	0,562
		48	continue 115 × 115 mm	3,66	6,30	3,82	0,602
C = 0,38 Cr = 1 Mn = 0,8	650°	37	en lingots 3 t	56	15,36	4,90	0,323
		44	continue 200 × 200 mm	10,56	14,26	8,01	0,562
		41	continue 115 × 115 mm	3,66	14,13	9,56	0,676
C = 0,18 Ni = 1,5 Cr = 1 Mn = 0,8	Néant	51	en lingots 3 t	56	12,29	7,0	0,583
		13	continue 200 × 200 mm	10,56	12,02	7,61	0,633
		50	continue 115 × 115 mm	3,66	11,32	8,29	0,750

On voit que toutes choses égales d'ailleurs quand le taux de corroyage décroît la résilience en long décroît très légèrement, la résilience en travers croît, de telle sorte que le rapport des propriétés travers/long croît notablement et atteint pour le faible corroyage réalisé des valeurs élevées par rapport à ce que donne la pratique courante.

A ce jour, 150 000 t couvrant toutes les nuances d'aciers de construction ont été obtenues avec cette installation de coulée continue et utilisées avec un plein succès par l'industrie automobile.

(*) Séance du 3 février 1964.
(1) POMEY, *Rev. Mét.*, janvier, février et mars 1944.
(2) G. CHARPY, *Rev. Mét.*, 5, 1918, p. 427.
(3) J. DECOLAS, *Rev. Mét.*, janvier 1920.

(174, *boul. Saint-Germain, Paris* 6e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Absorption des polyoxyéthylènes par l'urée. Cinétique et réaction d'échange.* Note (*) de MM. **Gérard Hild**, **André Kohler** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

La vitesse et le taux limite d'absorption par l'urée des polyoxyéthylènes (POE), en solution benzénique, sont fonctions de la température et de la masse moléculaire du polymère.

Lorsqu'une combinaison saturée en POE est agitée avec une solution benzénique de polymère à chaînes plus longues, un échange s'effectue. Dans le cas inverse, il ne se passe rien : combinaison et solution restent intactes.

1. Cinétique. — Au cours de nos recherches sur l'absorption par l'urée des polyoxyéthylènes (POE), en solution benzénique, nous avions montré [1] que la réaction progressait lentement au cours du temps et tendait vers une limite. Mais nos expériences étaient effectuées à la température du laboratoire, soumise à des fluctuations importantes. D'autre part, les masses moléculaires des POE employés se limitaient au domaine restreint compris entre 1000 et 20 000.

Dans la présente Note nous préciserons l'influence de ces deux facteurs. La technique générale a été décrite par ailleurs [2].

Influence de la masse moléculaire. — Plusieurs flacons, renfermant chacun l'urée pulvérisée et, en solution benzénique, un échantillon de POE dont la masse moléculaire moyenne varie entre 1000 et 1 250 000, sont soumis simultanément à une agitation constante, à 25°C. L'absorption est suivie par détermination de l'extrait sec de prises d'essais successives.

Sur le tableau I, nous avons porté les résultats de nos expériences, respectivement après 400 et 3 400 h d'agitation.

Pour cette dernière durée, un état stationnaire est déjà atteint dans la majorité des cas.

Tableau I.

Influence de la masse moléculaire des POE sur leur vitesse d'absorption par l'urée.

Désignation de l'échantillon de POE.	Masse moléculaire viscosimétrique.	Concentration initiale en grammes pour 100 cm³.	Taux d'absorption en grammes de POE pour 100 g d'urée. 400 h.	3 400 h.
POE « 1000 »	1 046	1,97	13,2	54,8
POE « 2000 »	1 530	1,97	12,5	37,9
POE « 8000 »	6 900	1,96	11,4	37,6
POE « 10 000 »	8 800	1,97	6,7	35,0
POE « 20 000 »	17 500	1,96	6,7	63,8
POE « HM 100 »	28 500	1,96	8,0	75,0
Polyox « WSR 205 »	530 000	0,99	30,0	42,5
Polyox « WSR 301 »	830 000	0,99	32,5	42,5
Polyox « WSR 5 M 5 »	1 250 000	0,99	33,1	–

Dans le domaine des masses moléculaires comprises entre 2 000 et 20 000 ce sont les POE de poids moléculaires les plus faibles qui quittent la solution le plus rapidement. On pourrait expliquer ce fait par une plus grande mobilité des molécules à chaînes courtes; mais dans le domaine de masses moléculaires compris entre 20 000 et 1 250 000 le polymère est absorbé très rapidement (« Polyox » du tableau I).

Par ailleurs, le taux limite généralement admis, lors de l'insertion des hydrocarbures (40 %), est très largement dépassé pour certains polymères expérimentés.

Il est impossible d'affirmer que seule la masse moléculaire des polyoxyéthylènes soit à l'origine de ces résultats; des particularités de structure ou des impuretés ont vraisemblablement une influence importante sur le taux et la vitesse de l'absorption, ce que nous pensons vérifier dans un prochain travail.

Influence de la température. — Pour maintenir constante la température du milieu réactionnel, les flacons sont placés dans trois enceintes à double paroi, parcourues par l'eau de thermostats à circulation, réglés à 15, 25 et 50°C ± 0,1°C. Les résultats obtenus avec trois polyoxyéthylènes de masses moléculaires différentes sont rassemblés dans le tableau II; ils montrent que la vitesse d'absorption croît rapidement avec la température.

TABLEAU II.

Influence de la température sur la vitesse d'absorption du POE par l'urée.

	Taux d'absorption en grammes de POE pour 100 g d'urée. Température et durée d'agitation.								
	450 h.			750 h.			1100 h.		
Masse moléculaire viscosimétrique.	15°.	25°.	50°.	15°.	25°.	50°.	15°.	25°.	50°.
1 530..........	9,2	15	26	11,3	22	31	20	27	34
8 800..........	4,5	7	25	7,5	12,5	27	15	15	34
17 500..........	-	6,6	-	-	8	29	-	10,5	-

2. RÉACTION D'ÉCHANGE. — Nous venons de voir que les POE de faibles masses moléculaires sont absorbés le plus rapidement par l'urée, mais sont-ils aussi le plus énergiquement retenus ?

Afin de trancher cette question, il suffit d'agiter de l'urée saturée de POE ($\overline{M}v = 20\,100$) avec une solution benzénique de polymère de masse moléculaire plus faible ($\overline{M}v = 1530$), et inversement, les poids de POE étant égaux dans chaque phase.

Des déterminations de concentration et de viscosité relative de la solution, permettent de suivre l'échange.

Le tableau III donne les résultats essentiels de ces mesures.

TABLEAU III.

Réaction d'échange entre polyoxyéthylènes dissous et combinés à l'urée.

Type d'échange.		Durée d'agitation, viscosité relative η et concentration C des solutions. Temps (h)... 0.	170.	350.	620.	Viscosité intrinsèque stationnaire [η] de la solution
I. Solution POE 1530 + combinaison (urée + POE 20100)	η	7,50	7,63	7,46	7,26	7,0
	C %	0,80	0,80	0,80	0,80	
II. Solution POE 20100 + combinaison (urée + POE 1530).	η	48,00	23,11	22,89	22,89	20,5
	C %	0,78	0,78	0,78	0,78	

Viscosité intrinsèque POE 20 100 : $[\eta] = 41,0$.
» » POE 1 530 : $[\eta] = 7,0$.

La concentration en poids, dans chacun des deux cas, restant constante, cela signifie, soit qu'aucun échange ne s'effectue, soit qu'il a lieu, mais poids pour poids. L'examen du tableau montre qu'on se trouve devant la première alternative, c'est-à-dire qu'aucun échange ne s'effectue, lorsque le polymère de haut poids moléculaire est intégré au solide (expérience I), puisque la viscosité de la solution reste aussi constante.

Par contre, lorsque ce même polymère est dans la phase liquide (expérience II), la viscosité de la solution décroît jusqu'à une valeur stationnaire. Il y a eu échange entre les deux catégories de molécules. Un calcul simple montre qu'il a affecté 69 % du POE présent dans chaque phase et n'est donc pas simplement statistique.

Il est probable que cette valeur ne correspond qu'à un état stationnaire et non à un équilibre.

L'arrêt des échanges que nous avons observé est dû probablement au fait qu'ils s'effectuent rapidement jusqu'à une faible profondeur du cristal, pour devenir de plus en plus lents, et tendre vers un état stationnaire.

(*) Séance du 3 février 1964.

(¹) J. PARROD et A. KOHLER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1046; A. KOHLER, G. HILD et J. PARROD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2763.

(²) J. PARROD et A. KOHLER, *J. Polym. Sc.*, 48, 1960, p. 457; G. HILD, *Thèse 3e Cycle*, Strasbourg 1962.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Recherches complémentaires sur la structure électronique de l'azulène et du fulvène.* Note (*) de MM. **André Julg** et **Philippe François**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans deux articles précédemment publiés, nous avons étudié la structure électronique de l'azulène et du fulvène par la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée [(1), (2)]. Les résultats obtenus étaient en accord acceptable avec l'expérience. Cependant, une difficulté de principe subsistait en ce qui concerne la non-cohérence entre les charges effectives Z utilisées pour les orbitales atomiques de base et les charges électroniques π obtenues. Le but de cette Note est de présenter quelques améliorations à la description de ces molécules.

Pour obtenir des charges effectives cohérentes avec les charges π, nous avons procédé par itération. Partant de Z égaux, on obtient des charges nettes non nulles pour les divers atomes. Les règles de Slater permettent à partir de ces charges, de déterminer de nouveaux Z qui servent de point de départ à un autre calcul et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on obtienne une cohérence jugée suffisante ou que se dégage une loi de variation permettant d'évaluer cette limite. Dans le travail préliminaire présenté ici, nous nous sommes contentés de l'approximation que nous avions déjà faite (2), à savoir que la variation du Z n'affecte que les seuls termes monoélectroniques W_p et (pp, pp). L'intérêt de cette hypothèse est de permettre l'obtention rapide de valeurs cohérentes, certainement très proches de la réalité, sans avoir à reprendre le calcul complet pour chaque essai, ce qui représenterait un travail très considérable. Dans ces conditions, le comportement des itérations est facile à prévoir. En effet, l'élément diagonal L_{pp} portant sur les orbitales orthogonalisées est approximativement égal en valeur absolue à l'électronégativité de l'orbitale p :

$$|L_{pp}| \sim W_p + \frac{1}{2}(pp, pp) \quad (3).$$

Lorsqu'on part de Z égaux, on admet implicitement que les électronégativités des atomes de carbone sont égales. Si le calcul fournit, pour un atome donné, une charge π supérieure à l'unité : $1 + \varepsilon$, la charge effective qui servira pour le second essai sera plus faible. Chargé négativement, cet atome devient moins électronégatif. On obtiendra donc une charge π : $1 + \varepsilon'$, inférieure à $1 + \varepsilon$. La différence entre l'électronégativité postulée (correspondant à $1 + \varepsilon$) et celle trouvée (correspondant à $1 + \varepsilon'$) sera inférieure à celle observée pour le cycle précédent où, partant de l'électronégativité correspondant à la charge 1, on aboutissait à celle correspondant à la charge $1 + \varepsilon$. Les itérations fourniront donc pour les charges électroniques et par conséquent pour le moment dipolaire des valeurs tendant par oscillation d'amplitude décroissante vers leur limite.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus pour les moments dipolaires et l'énergie des transitions N → V ainsi que les limites estimées.

	Azulène.		Fulvène.	
	Moment (debyes).	Énergie de transition (eV).	Moment (debyes).	Énergie de transition (eV).
Essai n° 1	2,62	2,50	0,98	3,4 et 5,1
» 2	0,81	1,84	0,56	3,3 » 5,1
» 3	1,91	1,97	0,82	3,3 » 5,1
» 4	1,32	2,02	–	–
Limites	1,5 ± 0,1	2,05	0,75 ± 0,005	3,3 » 5,1

On notera qu'il serait illusoire de pousser les essais plus loin, étant donné le caractère approché de l'hypothèse faite au départ. D'ailleurs, expérimentalement, il est impossible d'évaluer un moment dipolaire à mieux que ± 0,1 debye.

Expérimentalement, la valeur du moment dipolaire de l'azulène généralement admise est 1 debye ([4]). Mais cette valeur, obtenue en confondant la réfraction moléculaire de l'azulène avec celle du naphtalène moins conjugué, constitue une valeur inférieure. Pour le moment du fulvène, on ne possède qu'une seule détermination ([5]) qui l'évalue à environ 1 debye. Cependant, étant donné la difficulté des mesures due à l'instabilité de la molécule, l'écart entre notre résultat et l'expérience n'est pas significatif.

Rappelons que la méthode classique du champ moléculaire *self-consistent* fournit, pour l'azulène, un moment de 1,7 debye ([6]), le procédé semi-empirique de Parr et Pariser ([7]) : 1,9 et que Brown et Heffernan ([8]), par un procédé itératif, analogue au nôtre mais tout à fait différent en ce qui concerne l'évaluation des intégrales électroniques, obtiennent 1,3 debye. Pour le fulvène, la méthode du champ *self-consistent* ([9]) ainsi qu'un calcul semi-empirique ([10]) fournissent 1,1 debye.

En ce qui concerne les énergies de transition, nos résultats sont en excellent accord avec l'expérience. La première transition de l'azulène se situe en effet entre 2,0 et 2,1 eV ([2]), les deux premières du fulvène à 3,3 et 5,1 eV ([5]). La méthode du champ *self-consistent* et les procédés semi-empiriques fournissaient respectivement : 3,6 et 1,7 eV pour l'azulène et 5,0-7,5 et 3,3-5,2 pour le fulvène.

(*) Séance du 10 février 1964.

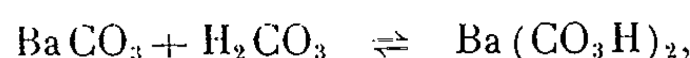
([1]) A. Julg et Ph. François, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 490.
([2]) A. Julg et Ph. François, *Ibid.*, 59, 1962, p. 339.
([3]) A. Julg, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.
([4]) G. H. Wehland et D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 264.
([5]) J. Thiec et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 177.
([6]) A. Julg, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1498; *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 377.
([7]) R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1112.
([8]) R. D. Brown et M. L. Heffernan, *Austral. J. Chem.*, 13, 1960, p. 38.
([9]) G. Berthier, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 344.
([10]) T. Nakajima et S. Katagiri, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35, 1962, p. 910.

(*Laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Solubilité du carbonate de baryum dans l'eau de* 10 *à* 50°C. Note (*) de MM. **Jacques Fournier** et **Alain Védrine**, présentée par M. Georges Champetier.

Les valeurs de la très faible solubilité aqueuse du carbonate de baryum divergeant très nettement suivant les auteurs, nous avons repris ces mesures aux températures comprises entre 10 et 50°C [(1) à (6)].

Le carbonate de baryum donnant en présence d'acide carbonique la réaction



$$BaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ba(CO_3H)_2,$$

c'est-à-dire fournissant du carbonate acide nettement plus soluble, la précaution principale consiste à isoler les solutions du gaz carbonique. Quelques essais préliminaires, et les données de la littérature [(6), (7), (8)] nous ayant montré l'influence non négligeable du CO_2 atmosphérique, nous avons constamment opéré sous atmosphère d'azote R lavé par une solution de potasse 10 (N).

La technique employée est alors la suivante :
du carbonate de baryum pur (ceci confirmé par spectrographie X) et sec, est ajouté en net excès dans un volume d'eau distillée privée de son acide carbonique dissous, par 4 h d'ébullition.

Un bain thermostatique Prolabo nous assure une constance de température de $\pm$ 1/10 de degré dans la solution sursaturée agitée mécaniquement durant 15 h au minimum. L'ensemble de l'appareil est sous l'atmosphère indiquée plus haut.

Passé ce temps, 100 cm³ de solution sursaturée sont prélevés avec précision; on constate que des microparticules de carbonate y sont en suspension malgré quelque temps de décantation.

Nous procédons alors à une centrifugation (30 g, dans une centrifugeuse Wifug) à température constante par régulation d'azote R chauffé, durant 10 à 15 mn. Une mesure comparée à la cellule photoélectrique d'un Lumetron Photocolorimeter nous confirme l'obtention d'une solution parfaitement limpide alors transvasée dans un nouveau récipient. Deux prises exactes de 40 cm³ servent alors aux mesures proprement dites de solubilité.

1° Nous effectuons un premier type de dosage en décomposant le carbonate dissous par une solution d'acide chlorhydrique N/1000 sous barbotage d'azote R. La mesure faite à l'aide d'un pH-mètre de haute précision Radiometer fournit des points d'équivalence précis et reproductibles.

2° La polarographie du carbonate dissous faite à l'aide d'un chromate alcalin nous permet de recouper à $\pm$ 3 % près les résultats ci-dessus obtenus (polarographe Du Bellay; tension à l'origine : — 1,8 V; intensité : $250 . 10^{-9}$ A/mm).

Nous avons également tenté des mesures après dessiccation (obtenue soit sous vide, soit par chauffage) et pesée, mais la ténuité du carbonate dissous entraîne des erreurs relatives considérables, également très gênantes lors de l'emploi de l'appareil de Schroedter. La néphélométrie du sulfate de baryum obtenu par la réaction $H_2SO_4 + BaCO_3$ dissous, en milieu naturel, gélatiné ou glycériné ne nous a pas donné de bons résultats car :

a. la solubilité propre du sulfate alcalino-terreux est très voisine de celle du carbonate, il y a donc de grandes difficultés de précipitation complète;

b. les conditions d'obtention de particules sphériques homogènes sont très délicates à réaliser, et la reproductibilité des résultats s'en ressent [(9), (10)].

Résultats.

Température (°C).	Solubilité en mg/l de solution.	Température (°C).	Solubilité en mg/l de solution.
10	64	35	58
15	64	40	58
20	64	45	58
25	60	50	58
30	58		

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) KOHLRAUSCH ROSE, *Z. Physik Chem.*, 12, 1893, p. 234.
(2) HOLLEMANN, *Z. Physik Chem.*, 12, 1893, p. 125.
(3) FRESENIUS, *Liebigs Ann.*, 59, 1846, p. 119.
(4) BINEAU, *Ann. Chem. Phys.*, 51, 1857, p. 111 et 290.
(5) KERNOT et AGOSTINO, *Gazz. Chim.Ital.*, 38, n° 1, 1908, p. 532.
(6) J. D. SCOTT, *Hand. Chem.*, 39, Cleveland, p. 490.
(7) BODDLANDER, *Z. Phys. Chem.*, 35, 1900, p. 23.
(8) SCHLÖSING, *Comptes rendus*, 74, 1872, p. 1552.
(9) CANALS et CHARRA, *Bull. Soc. Chim.*, 2, 1945, p. 89.
(10) CANALS et RIETY, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1945, p. 1055.

(*Laboratoire de Chimie industrielle, Faculté des Sciences, 17, rue P.-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'ammoniac sur le chlorure de chrome trivalent anhydre.* Note (*) de MM. **Jules Lamure** et **Pierre de Gelis**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action de l'ammoniac sur $CrCl_3$ anhydre a été étudiée entre — 30 et + 300°C sous une pression de 760 mm de mercure. Dans cet intervalle de température on observe successivement la formation d'un produit d'addition $CrCl_3.3NH_3$ et celle de l'ammoniacate de l'amidochlorure $CrNH_2Cl_2.NH_3$.

On sait que l'action de l'ammoniac sur le chlorure de chrome trivalent anhydre conduit au nitrure dans certaines conditions opératoires. Nous nous sommes proposés de rechercher les différents processus de cette transformation.

La fixation de l'ammoniac par le chlorure cristallisé en grosses paillettes ne se fait pas de façon homogène, certains cristaux restant intacts après plusieurs jours, même à la surface du tas. Par contre, le chlorure obtenu sous forme d'une poudre très fine par sublimation dans un courant de chlore assez rapide réagit totalement, régulièrement et beaucoup plus vite. C'est ce produit qui a été employé dans ce travail.

La vitesse de fixation est très faible à 20°C sous la pression de 760 mm de mercure. Elle augmente avec la température et avec la pression. Ainsi, 1 mol. de $CrCl_3$ fixe 1 mol. de NH_3 en 10 jours sous 1 atm, 2 mol. en 24 h sous 2 atm et 7,5 mol. en quelques heures sous 7 atm.

La quantité d'ammoniac fixé quand la saturation est atteinte sous une pression donnée s'élève quand la température diminue. Ainsi, sous la pression de 760 mm le nombre de molécules de NH_3 fixées par 1 mol. de $CrCl_3$ égal à 4,7 à 233° passe à 9,1 à — 30°.

Tous ces produits d'addition, dont la nature sera précisée ultérieurement, abandonnés à l'air et à la température ambiante perdent de l'ammoniac pour prendre la composition constante $CrCl_3.4,5\,NH_3$ qu'ils conservent après plusieurs mois de séjour dans le vide.

Par chauffage sous vide initial ce dernier composé commence à perdre de l'ammoniac au-dessus de 30°C. Sous sa propre tension de dissociation le système est réversible et obéit aux lois des équilibres monovariants jusque vers 120°, mais au-dessus de cette température apparaît la formation de chlorure d'ammonium, signe d'une décomposition plus profonde. Si l'on opère sous une pression d'ammoniac supérieure la température à laquelle débute cette décomposition augmente avec la pression. Dans la suite de notre étude nous avons adopté et maintenu la pression constante de 760 mm.

Si l'on suit la variation de la quantité d'ammoniac absorbé par $CrCl_3$ lorsqu'on élève la température linéairement (150° par heure) on peut entrevoir trois étapes qui chevauchent partiellement :

— simple fixation d'ammoniac;

— dégagement d'ammoniac accompagné de la formation de NH_4Cl;

— nouvelle consommation d'ammoniac avec formation plus importante de chlorure d'ammonium.

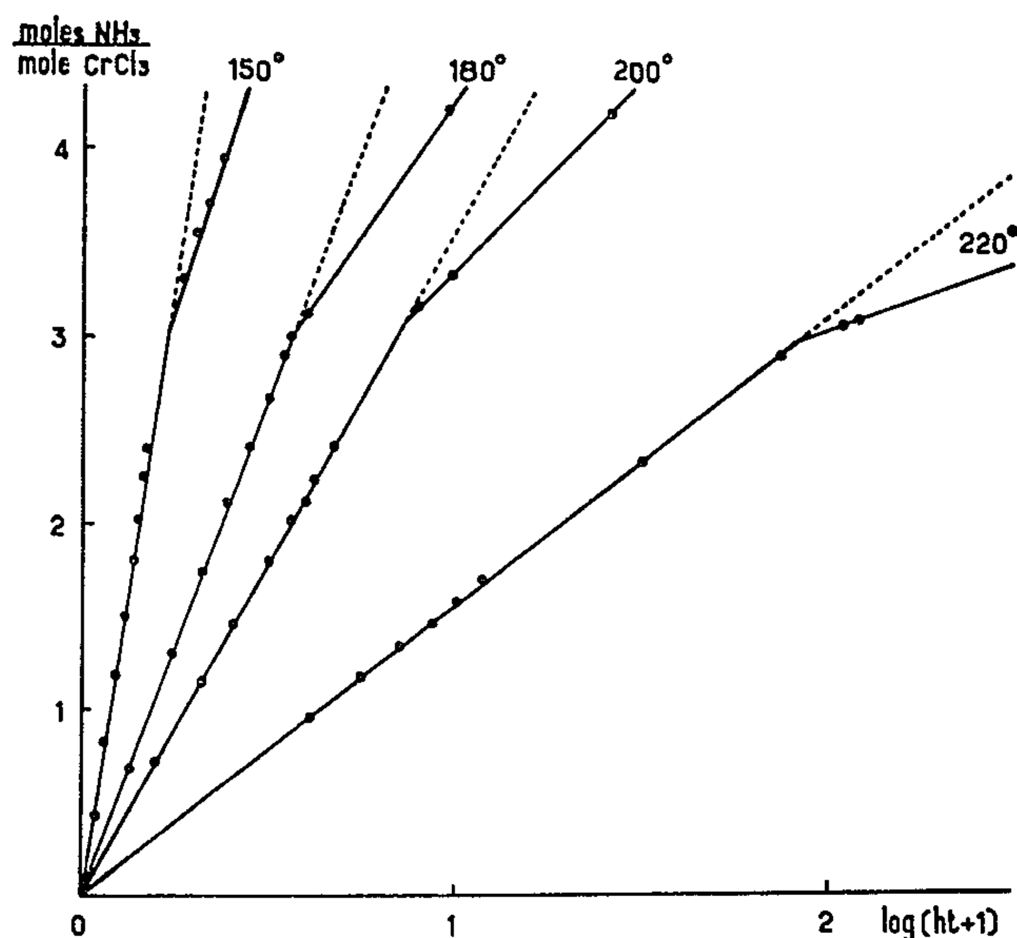
Pour les distinguer nous avons mesuré la quantité d'ammoniac fixé par le chlorure de chrome à différentes températures qui ont été maintenues constantes pendant toute la durée des expériences.

Première étape : Fixation d'ammoniac. — Les températures ont été choisies de façon que la fixation de l'ammoniac se fasse avec une vitesse permettant de suivre l'évolution commodément sans que la formation de chlorure d'ammonium devienne appréciable. En opérant entre 100 et 220° on réalise des conditions favorables.

Dans cet intervalle la seule loi permettant d'interpréter la fixation d'ammoniac en fonction du temps est une loi logarithmique qui peut être exprimée par la relation

$$\frac{\text{moles } NH_3 \text{ fixées}}{\text{mole } CrCl_3} = d \log(ht + 1),$$

dans laquelle d et h sont des constantes pour une température donnée. Une loi cinétique de ce type vérifiée à plusieurs reprises au cours de l'action des gaz sur des surfaces planes (métaux ou sels) a reçu des interprétations diverses [(1), (2), (3)].



La courbe qui la représente est formée de deux segments de droite : un net changement de pente se manifestant lorsque 1 mol de $CrCl_3$ a fixé 3 mol. de NH_3, ce qui met en évidence le passage par l'ammoniacate $CrCl_3,3\,NH_3$ de couleur rose.

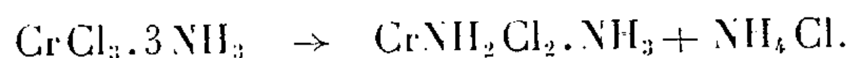
Le diagramme de poudre de ce composé lui attribue une structure hexagonale :

$$a = 7{,}86\ \text{Å}, \qquad c = 21{,}52\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 2{,}737, \qquad d = 1{,}87.$$

Au-delà de cette composition la fixation se poursuit, mais la quantité d'ammoniac supplémentaire fixé lorsque l'équilibre est obtenu dépend de la température : la valeur maximale qui a pu être atteinte correspond à $CrCl_3.4{,}7\ NH_3$ à 233°. En même temps la densité des cristaux diminue sans que puisse être décelé un changement du système cristallin.

Deuxième étape : Formation de chlorure d'ammonium. — Entre 236 et 240° ces composés d'addition perdent de l'ammoniac et se transforment en un produit vert A ayant la même composition globale $CrCl_3.3NH_3$, mais auquel les rayons X attribuent une structure différente de la précédente.

On ne peut admettre qu'il s'agit d'une autre variété du triammoniacate. En effet, un peu au-dessus de 240°, commence à se manifester une perte de chlorure d'ammonium qui se poursuit jusqu'à élimination de 1 mol par atome de chrome sans modification apparente du diagramme cristallin. D'autre part, la formation de NH_4Cl ne peut se concevoir que s'il y a formation de l'amidochlorure $CrNH_2Cl_2$ auquel reste liée une molécule d'ammoniac :



$$CrCl_3.3NH_3 \rightarrow CrNH_2Cl_2.NH_3 + NH_4Cl.$$

Le diagramme du produit A étant identique à celui de l'amidochlorure, il y a tout lieu de penser qu'il est un mélange d'amidochlorure et de chlorure d'ammonium. Cependant, ce dernier n'y apparaît pas. Comme, d'autre part, sa sublimation est beaucoup plus lente que s'il était libre il est possible qu'il entre en solution dans l'amidochlorure; cependant une étude plus précise des paramètres cristallins demande à être faite.

Nous nous proposons de faire connaître prochainement l'évolution de la réaction aux températures plus élevées.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) W. H. J. VERNON, E. I. AKEROYD et E. G. STROUD, *J. Inst. Metals*, 65, 1939, p. 253.
(2) U. R. EVANS, *Trans. Electrochem. Soc.*, 83, 1943, p. 335.
(3) N. F. MOTT, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 472.

(Laboratoire de Chimie minérale, Institut Catholique, 12, rue Cassette, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système eau-carbonate de rubidium.*
Note de Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Paul Pascal.

Quatre hydrates apparaissent dans les équilibres stables : les deux plus riches en eau : $Rb_2CO_3.9H_2O$ et $Rb_2CO_3.8H_2O$ se manifestent aux basses températures; leurs fusions sont congruentes et se placent respectivement à — 7,0 et — 6°,8. $Rb_2CO_3.1,5H_2O$ se dépose entre — 10,2 et 162°. Un hydrate fractionnaire $Rb_2CO_3.0,5\,H_2O$ se révèle entre 162 et 190°. Seul l'hydrate à 1,5 H_2O était déjà connu.

Le système binaire Rb_2CO_3-H_2O n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude approfondie. Forcrand [1] avait indiqué l'existence de deux hydrates : $Rb_2CO_3.1,5H_2O$ stable à la température ordinaire, donnant par déshydratation vers 100° le monohydrate. Cet auteur avait en outre déterminé la solubilité du carbonate à 20° : 69,01 %. L'étude des équilibres liquide-solide du binaire H_2O-Rb_2CO_3 restait donc à faire. Je l'ai entreprise en travaillant sous la pression atmosphérique et sous pression. L'exploration de ce système a été conduite par mesures de solubilité et par analyse thermique directe à l'échauffement. D'autres méthodes ont également été utilisées : thermogravimétrie, calorimétrie des invariants, examen radiocristallographique. L'analyse thermique dans la zone de température dépassant 100° a été réalisée en tubes scellés ce qui a permis de travailler jusqu'à 250°.

Ces techniques ont déjà été appliquées à l'étude des systèmes K_2CO_3-H_2O [[2] à [4]] et Cs_2CO_3-H_2O [[5], [6]].

La figure 1 représente le diagramme des équilibres liquide-solide du système Rb_2CO_3-H_2O. La composition pondérale est portée en abscisses, la température centigrade en ordonnées. Quatre hydrates se manifestent qui cristallisent avec 9, 8, 1,5 et 0,5 mol d'eau par molécule de carbonate.

— *Cas de l'ennéa et de l'octohydrate.* — Ces deux composés ont une fusion congruente :

— 7°,0 et 58,77 % pour $Rb_2CO_3.9H_2O$;

— 6°,8 et 61,80 % pour $Rb_2CO_3.8H_2O$.

L'ensemble des branches de liquidus dans cette région constitue un large dôme aplati qui laisserait croire à l'existence d'un seul hydrate. Mais de part et d'autre de ce dôme se situent des eutexies qui, à l'analyse thermique, se dédoublent en deux paliers successifs. C'est l'étude de ces deux groupes d'eutexies qui a permis de caractériser les hydrates à 9 et à 8 mol d'eau.

Les eutexies de la glace. — Les eutexies E_1 et E_2 (*fig.* 2) font intervenir la glace comme deuxième phase solide et se situent aux températures — 24°,8 (E_1) et — 28°,0 (E_2).

Les courbes d'analyse thermique directe pratiquées sur 28 mélanges de composition comprise entre 20 et 57 % de Rb_2CO_3 montrent toutes un

palier à — 24°,8 aisément mesurable, presque toujours précédé d'un petit accident à — 28°, plus ou moins net. L'invariant le plus bas (— 28°) est métastable. Il est en effet possible de le faire disparaître par un repos prolongé à — 26° suivi d'un nouveau refroidissement dans l'air liquide précédant l'analyse thermique par échauffement.

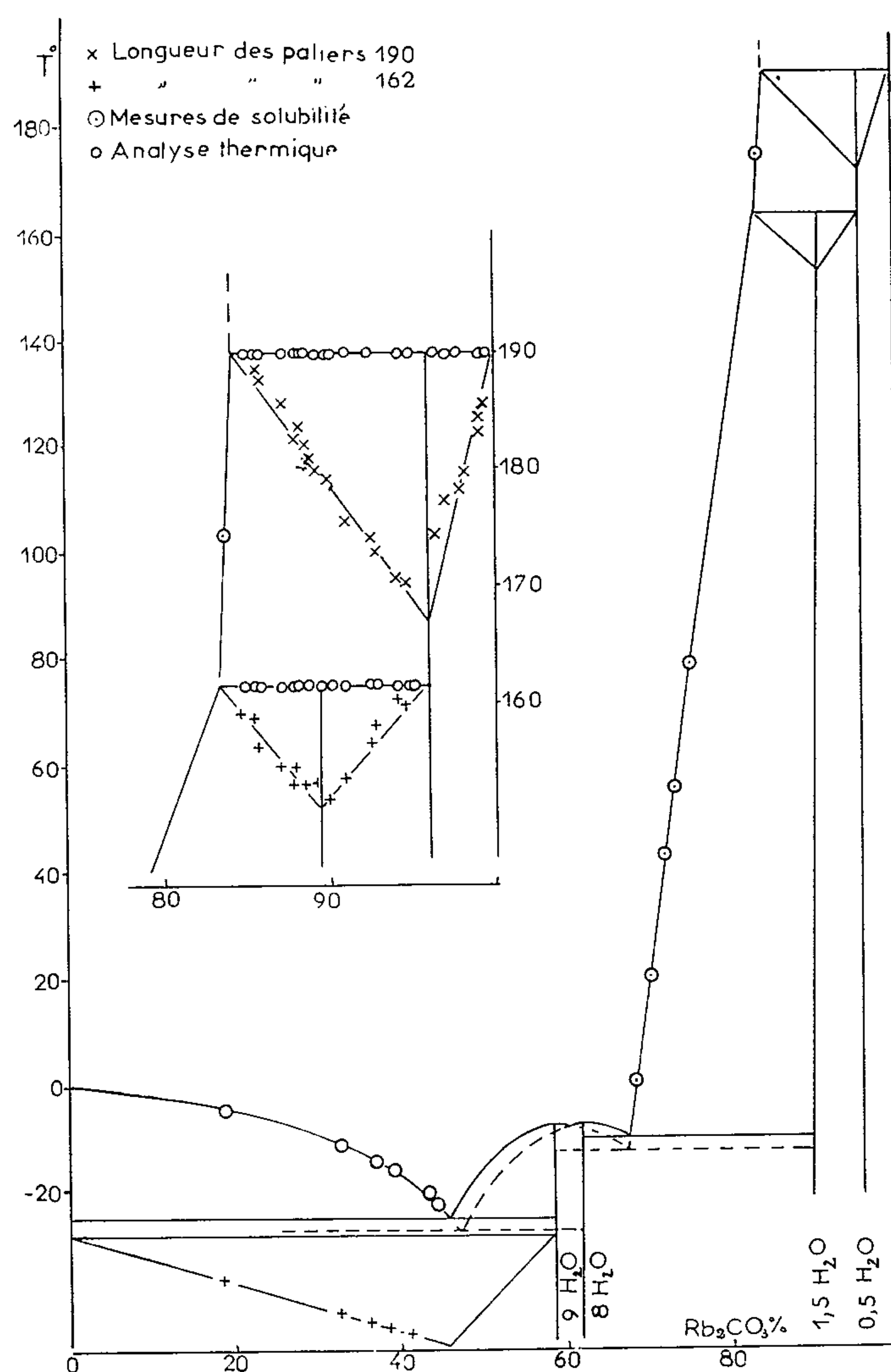


Fig. 1.

Le graphique de Tammann de l'invariant stable (— 24°,8) (croix, *fig.* 2) a été construit en sélectionnant les courbes où l'invariant métastable était peu important. Son intérêt est d'indiquer à quelle composition l'eutexie stable disparaît. La valeur trouvée : 58,7 % donne la formule de l'hydrate stable participant à cette eutexie glace : $Rb_2CO_3.9H_2O$.

Dans l'intervalle de composition 58,7-61,4 % l'invariant métastable apparaît toujours seul. L'étude minutieuse de 12 mélanges dans cette zone de composition permet de tracer un graphique de Tammann partiel de ce seul phénomène (×, *fig.* 2). On en déduit la composition pour

laquelle l'eutexie — 28° s'annule : 61,4 %. C'est celle de l'hydrate métastable dans l'eutexie glace : Rb_2CO_3-$8H_2O$.

Les eutexies du sesquihydrate. — Chacun des deux hydrates donne une eutexie avec le sesquihydrate. L'ennéahydrate participe à l'eutexie métastable E_5 à — 12°,0, l'octohydrate à l'eutexie stable E_4 à — 10°,2.

Quarante mélanges entre 59 et 90 % de Rb_2CO_3 ont été soumis à l'analyse thermique. Les accidents thermiques repérés sur cette série de courbes (paliers d'eutexie et fins de fusions) sont portés sur la figure 2 (cercles).

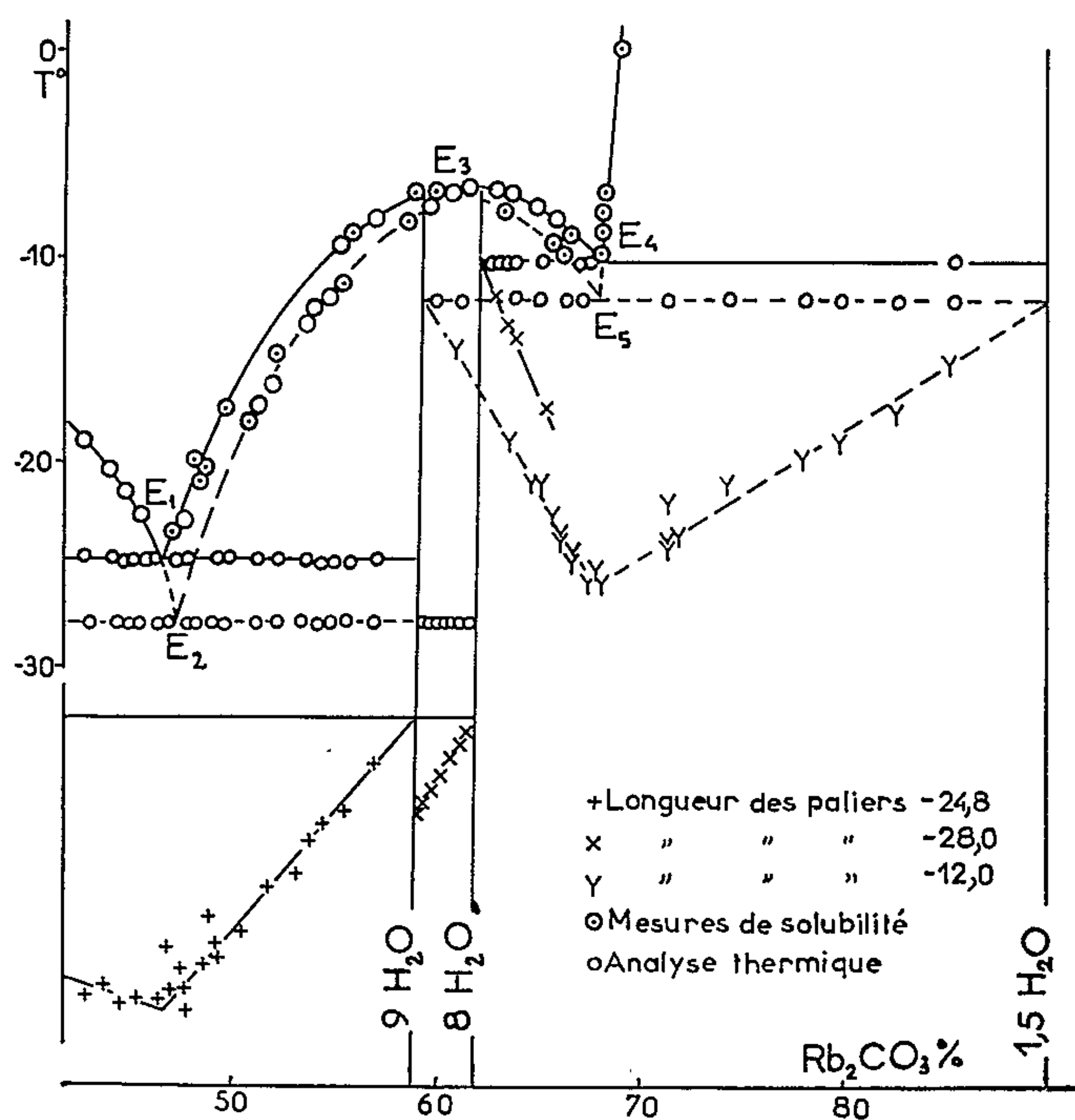


Fig. 2.

On remarque que les paliers — 12 et — 10°,2 sont parfois simultanément présents sur une même courbe. Lorsque le cas s'est produit un recuit a permis « d'effacer » le phénomène situé à — 12°,0, prouvant ainsi le caractère métastable de l'eutexie E_5.

A l'aide des courbes où le palier — 12°,0 se manifeste seul, on trace le graphique de Tammann de l'eutexie E_5 (Y, *fig.* 2) on en déduit la composition des deux hydrates qui y contribuent : $Rb_2CO_3.9H_2O$ et $Rb_2CO_3.1,5H_2O$; tandis que l'étude de l'eutexie — 10,2 (×) montre que l'effet thermique s'annule pour la composition 61,8 % : celle de l'octohydrate. On obtient ainsi une vérification des formules déjà adoptées, mais ici, c'est l'hydrate à $8H_2O$ qui fournit les équilibres stables.

Courbes de liquidus. — Les branches de liquidus qui se placent entre ces deux groupes d'eutexies ont été établies par analyse thermique (cercles) et par mesures de solubilités (cercles centrés). Ces dernières ont permis d'obtenir pendant un certain temps les équilibres métastables et il a été

possible de tracer en grande partie les branches métastables relatives aux deux hydrates.

L'ennéa et l'octohydrate, tous deux à fusion congruente donnent ensemble une eutexie E_3 dont on détermine les coordonnées graphiquement : — 7°,2 et 60,1 % de Rb_2CO_3.

— $Rb_2CO_3 . 1,5H_2O$. — C'est l'hydrate stable à la température ordinaire. Forcrand l'avait déjà signalé (1). Le domaine de ce sesquihydrate s'étend de l'eutexie stable — 10°,2 jusqu'à la transition 162 ± 2° où il fait place à l'hémihydrate. Sa composition déjà mise en évidence par le Tammann de l'eutexie métastable — 12°,0 (*fig.* 2) est confirmée par l'étude calorimétrique de la transition 162. Cette étude menée par analyse thermique en tubes scellés conduit au tracé reproduit dans la partie agrandie à gauche de la figure 1. La thermogravimétrie confirme ce résultat.

— $Rb_2CO_3 . 0,5H_2O$. — Il se manifeste au-dessus de 162° et se décompose à 190 ± 2° en libérant le carbonate anhydre. Sa solubilité varie peu entre ces deux compositions (*fig.* 1). L'analyse thermique sous pression permet de l'identifier par l'étude calorimétrique des transitions 162 et 190 comme le montrent les deux graphiques de Tammann construits d'après l'étude de 24 mélanges (partie agrandie à gauche de la figure 1).

Le tableau suivant rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme des équilibres liquide-solide du système Rb_2CO_3-H_2O.

Nature de l'invariant.	Température (°C).	Composition pondérale Rb_2CO_3 (%).	Phases solides.
Eutexie glace E_1	−24,8	46,5	Glace + $Rb_2CO_3 . 9H_2O$
Eutexie glace métastable E_2	−28,0	47,0	Glace + $Rb_2CO_3 . 8H_2O$
Fusion congruente	− 7,0	58,7	$Rb_2CO_3 . 9H_2O$
Eutexie E_3	− 7,2	60,1	$Rb_2CO_3 . 9H_2O$ + $Rb_2CO_3 . 8H_2O$
Fusion congruente	− 6,8	61,8	$Rb_2CO_3 . 8H_2O$
Eutexie métastable E_5	−12,0	67,4	$Rb_2CO_3 . 9H_2O$ + $Rb_2CO_3 . 1,5H_2O$
Eutexie E_4	−10,2	67,6	$Rb_2CO_3 . 8H_2O$ + $Rb_2CO_3 . 1,5H_2O$
Peritexie	162	83,6	$Rb_2CO_3 . 1,5H_2O$ + $Rb_2CO_3 . 0,5H_2O$
Peritexie	190	84,2	$Rb_2CO_3 . 0,5H_2O$ + Rb_2CO_3

(1) FORCRAND, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 97.
(2) CARBONNEL, *Thèse*, Paris, série A, n° 3671, n° d'ordre 4523, 17 avril 1961.
(3) CARBONNEL, COHEN-ADAD et ROLLET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 413.
(4) ROLLET, COHEN-ADAD et CARBONNEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1579.
(5) CARBONNEL et ROLLET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2178.
(6) CARBONNEL, CALES et ROLLET, *Bull. Soc. Chim.*, Paris, séance du 11 janvier 1963.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels, Faculté des Sciences*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de nouveaux sels d'uranyle et d'uranium tétravalent. Réduction polarographique comparée des halogénures, de l'acétate d'uranyle et de l'uranium tétravalent.* Note (*) de MM. **Michel Lamisse, Robert Heimburger** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Afin de stabiliser les halogénures d'uranyle et en particulier l'iodure d'uranyle qui se décompose dès la température ordinaire, nous avons préparé les composés $UO_2I_2.4$ (DMF) et $UO_2Cl_2.3$ (DMF) (DMF : diméthylformamide), $UCl_4.3$ (DMF) et $UI_4.4$ (DMF). L'étude polarographique de ces composés halogénés de l'uranium et de l'acétate d'uranyle, nous a permis d'étudier l'influence de l'anion sur les mécanismes de réduction à l'électrode à gouttes de mercure.

Préparation et caractérisation de composés : halogénure d'uranyle (DMF) et halogénure uraneux (DMF). — On obtient des cristaux jaunes par dissolution de UO_2Cl_2 dans la DMF, et des cristaux vert foncé par dissolution UCl_4 dans la DMF, après évaporation sous vide, comme avec le bromure [1]. Dans le cas de l'iodure d'uranyle on ajoute la DMF à la solution éthérée utilisée dans notre nouvelle méthode de préparation [2] et dans le cas du complexe iodouraneux on ajoute la DMF à la solution obtenue par réduction cathodique de UO_3 dissous dans une solution d'acide iodhydrique (5 g UO_3 dans 100 ml. de solution HI de 45 à 50 %); en chauffant à 50° sous vide, on précipite un solide qu'on lave avec CCl_4 et qu'on dissout dans la DMF. Le sel $UI_4.4$ (DMF) précipite par évaporation.

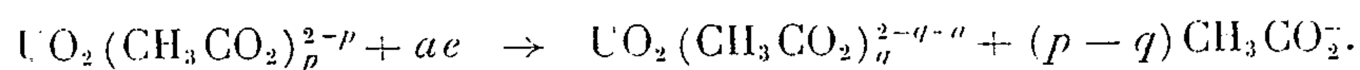
On dose l'halogène, l'uranium et son degré d'oxydation et la DMF, directement et par différence, ce qui permet d'attribuer à ces composés les formules $UO_2Cl_2.3$ (DMF), $UO_2Br_2.3$ (DMF), $UO_2I_2.4$ (DMF), $UCl_4.3$ (DMF) et $UI_4.4$ (DMF). Seulement dans ce dernier cas on constate un écart analytique entre U et 4I pouvant aller jusqu'à 5 % par suite de l'oxydation partielle inévitable en sel d'uranyle. Ces composés présentent un double intérêt : ils sont beaucoup plus stables que les sels purs; ils sont entièrement décomposés dans l'eau puisque leurs spectres d'absorption dans le visible et le proche infrarouge en solution aqueuse présentent les mêmes bandes que celles des halogénures purs. Les spectres d'absorption des solides, pastillés dans le KBr, montrent en plus des bandes de la DMF, la bande 920 cm^{-1} relative à l'ion uranyle et aucune bande relative à l'uranium tétravalent, celui-ci n'absorbant pas entre 5 000 et 700 cm^{-1}. Tous ces sels présentent des clichés de rayons X caractéristiques, entièrement différents des sels non « complexés ».

Réduction polarographique à l'électrode à gouttes de mercure des halogénures d'uranyle (DMF). — L'influence de l'anion sur le mécanisme

de réduction de l'ion uranyle, à la concentration de 10^{-3} M/l, dans le cas des halogénures, se manifeste très nettement par la modification de l'allure générale de la première vague de réduction de UO_2^{++}, pour des potentiels compris entre 0 et —0,30 V (par rapport à l'électrode au calomel). Ceci peut s'expliquer par la superposition de la vague d'oxydation de l'anion X^-, à la vague de réduction de UO_2^{++}. Ces phénomènes d'oxydation s'observent dès le pH de dissolution pour l'iodure d'uranyle, pour des pH inférieurs à 1,5 pour le bromure et à 0,5 pour le chlorure d'uranyle. Une étude conductimétrique des solutions aqueuses de UO_2^{++} lorsqu'on fait varier le pH par addition de soude, nous a permis de mettre en évidence l'intervention des ions $UO_2(OH)^+$, pendant la réduction polarographique, hypothèse avancée par Kolthoff ([3]) pour expliquer que le potentiel de la deuxième vague varie avec le pH. La dernière vague s'interprète facilement après l'étude suivante :

Réduction polarographique des halogénures uraneux stabilisés par la DMF. — Pour des pH inférieurs à 2,5 les polarogrammes présentent en plus de la vague d'oxydation de l'halogénure une autre relative à la réduction de U(IV) en U (III) pour $E_{1/2} = -0{,}92$ V. Cette réaction est irréversible. Une étude conductimétrique analogue à celle faite précédemment, montre l'intervention de différentes sortes d'ions, mais ne permet pas de mettre en évidence, pour des pH bien déterminés, la formation successive des ions $U(OH)^{+++}$, $U(OH)_2^{++}$ et $U(OH)_3^+$, les différents ions étant en équilibre. La nature de l'anion n'intervient que par le fait que l'hydrolyse se fait d'autant plus facilement que l'acide est moins fort.

Réduction polarographique de l'acétate d'uranyle. — Le mécanisme n'est plus le même. On constate l'effet complexant de l'ion $CH_3CO_2^-$ sur UO_2^{++} en traçant la courbe $E_{1/2} = f[\log(H^+)]$ pour la première vague. On peut en déduire que la première vague de réduction correspond à une réaction irréversible du type :



$$UO_2(CH_3CO_2)_p^{2-p} + ae \rightarrow UO_2(CH_3CO_2)_q^{2-q-a} + (p-q)\,CH_3CO_2^-.$$

On trouve a très voisin de 1 ; $p > q$. Comme l'électrophorèse prouve que $UO_2(CH_3CO_2)_p^{2-p}$ est un cation, p doit être égal à 1 et $q = 0$, des réserves restant à faire.

En résumé, nous avons stabilisé les halogénures d'uranyle et d'uranium (IV) solides par la DMF, ce qui permet de les manier facilement à l'air et d'obtenir des solutions aqueuses de titre exact dans lesquelles ces sels sont entièrement dissociés. La stabilité des halogénures de U (VI) et U (IV) — DMF peut s'expliquer en remarquant que, chaque DMF fournissant un doublet électronique à l'atome central U, on arrive à des orbitales $6d$ entièrement occupées, soit par deux électrons dans le cas

de $UO_2I_2.4$ (DMF), soit par un électron pour deux des orbitales *d* dans le cas de $UO_2Cl_2.3$ (DMF) — $UO_2Br_2.3$ (DMF) et $UI_4.4$ (DMF), soit par un électron pour quatre des orbitales *d* dans le cas de $UCl_4.3$ (DMF).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) KAUFMANN, WEISS et ROHMER, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1140.
(2) LAMISSE et ROHMER, *Ibid.*, 1963, p. 24.
(3) KOLTHOFF et HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1486.
(4) KOLTHOFF et HARRIS, *Ibid.*, 68, 1946, p. 1175.
(5) KOLTHOFF et HARRIS, *Ibid.*, 69, 1947, p. 146.

(*Institut de Chimie, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

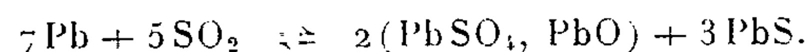
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'attaque du plomb par le gaz sulfureux.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier**, **Léon Davignon** et **Michel Dautry**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont montré, à l'aide de la thermogravimétrie et de la diffractométrie de rayons X, que l'action de l'anhydride sulfureux sur le plomb peut aboutir à deux schémas réactionnels distincts suivant les conditions expérimentales, dont l'état de division du métal. Dans le cas où celui-ci est très divisé et provient de la réduction du PbO, nous avons



$$2\,Pb + 2\,SO_2 \rightleftharpoons PbSO_4 + PbS.$$

Moins divisé et d'une autre origine nous obtenons

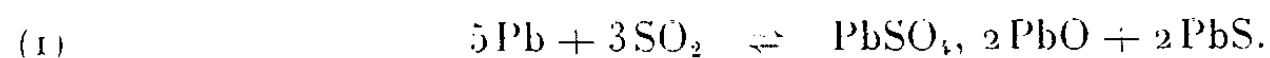


$$7\,Pb + 5\,SO_2 \rightleftharpoons 2\,(PbSO_4,\ PbO) + 3\,PbS.$$

L'action de l'anhydride sulfureux sur les métaux semble être d'une étude relativement délicate en raison de l'intervention de divers produits (sulfures, oxydes, sulfates, sulfates basiques) variables d'ailleurs suivant les conditions expérimentales; en particulier l'état de division du métal a une grande influence sur le résultat. En effet, dans la plupart des cas les réactions sont limitées par des processus de diffusion, d'où une énergie d'activation apparente souvent très faible; de plus, si leur domaine d'existence se situe à des températures relativement basses, elles se font partiellement ou ne se produisent pas du tout. Par élévation de la température d'autres réactions s'imposent sans qu'on puisse toujours déterminer l'intervalle propre à chacune d'elles ou la limite de leur interférence.

Ces considérations se rapportent tout particulièrement à l'action de l'anhydride sulfureux sur le plomb car, si l'on se réfère à la littérature, on s'aperçoit que les schémas réactionnels possibles sont nombreux. D'après les travaux de Schenck et Rassbach ([1]) et de Schenck et Albers ([2]) il semble qu'on puisse délimiter, suivant la pression de SO_2 et la température, les domaines relatifs à l'obtention de sulfure avec, soit du sulfate ou de l'oxyde de plomb, soit du sulfate monobasique ou encore du sulfate dibasique de plomb. On constate d'autre part, une réversibilité des réactions : les produits obtenus réagissant entre eux lorsque la température devient suffisamment élevée.

Une étude assez récente et qui s'apparente beaucoup à la nôtre est celle de Chrétien et Broglin ([3]). Ces auteurs étudient en montée linéaire de température, les variations d'absorption du gaz sulfureux sur le plomb en fonction du temps. Ils constatent un début d'attaque à 695°C avec un maximum à 835°C puis une inversion de la réaction dont la vitesse s'accélère à partir de 930°C. Selon eux la réaction équilibrée mise en jeu serait la suivante :



$$(1)\qquad 5\,Pb + 3\,SO_2 \rightleftharpoons PbSO_4,\ 2\,PbO + 2\,PbS.$$

Notre étude a été faite en utilisant une balance Ugine-Eyraud suivant une technique que nous avons déjà développée ([4]) mais en disposant ici l'échantillon dans une nacelle en quartz à fond plat de 15 mm de diamètre et de 3 mm de hauteur. Deux séries d'expériences ont été effectuées : dans l'une, que nous désignerons par A, nous avons utilisé du plomb provenant de la réduction du PbO (Prolabo R. P.) à 320°C pendant 8 h; la granulométrie donnait alors des particules d'environ 10 μ; dans l'autre, désignée par B, nous avons pris des grains de plomb (Prolabo) d'environ 200 μ de diamètre, soumis au préalable à l'action de l'hydrogène de façon à éliminer toute trace de PbO.

Expérience A. — Il s'est avéré que l'action de l'anhydride sulfureux était limitée par la diffusion avec une très faible énergie d'activation apparente; aussi, pour que cette action soit suffisamment rapide avons-nous dû choisir une montée linéaire de 180°C/h. La figure 1 donne la variation de masse en fonction du temps; elle montre que l'attaque commence en O à 400°C, s'accélère à partir de P à 525°C et atteint son

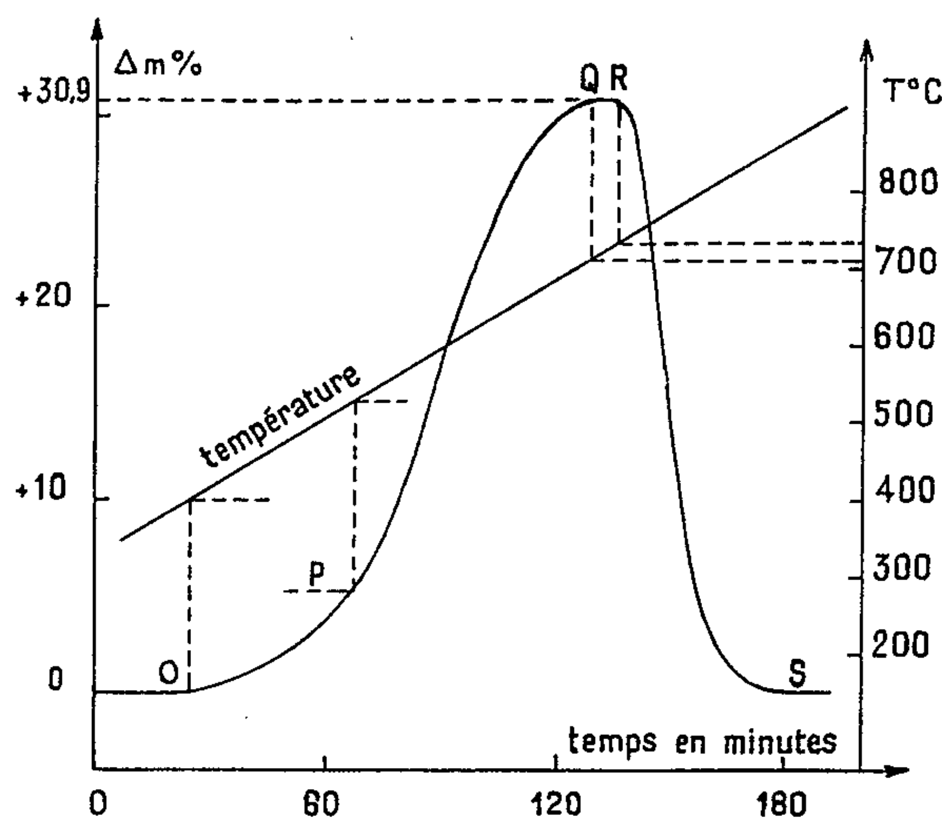
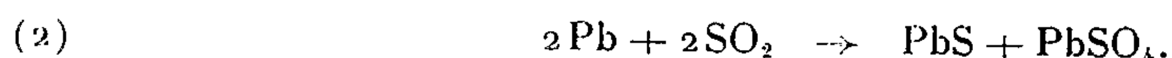


Fig. 1.

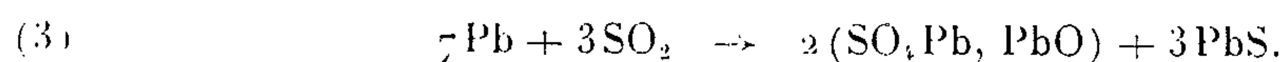
maximum en Q à 710°C, puis l'inversion commence en R à 730°C; en S nous revenons au poids initial. La variation de masse et l'analyse aux rayons X à la fois qualitative et quantitative (diffractogrammes) vérifient qu'au point Q nous avons le bilan



$$2\,Pb + 2\,SO_2 \rightarrow PbS + PbSO_4. \qquad (2)$$

Expérience B. — L'action de l'anhydride sulfureux a été observée en montée linéaire de température à la vitesse de 60°C/h. La figure 2 représente les résultats de la variation de masse en fonction du temps; l'attaque devient effective au point O à 655°C, celle-ci s'accélère à partir du point P à 700°C et atteint son maximum au point Q à 755°C. L'inversion commence

en R à 780°C et se continue jusqu'au point S où l'on retombe sur le poids initial. La variation de masse et l'analyse aux rayons X ([5]) à la fois qualitative et quantitative (diffractogrammes) vérifient qu'au point Q nous avons



$$(3) \qquad 7\,Pb + 3\,SO_2 \rightarrow 2\,(SO_4Pb, PbO) + 3\,PbS.$$

Pour ces deux séries d'expériences un fait singulier est à remarquer : on constate, en effet, que les températures de début d'inversion sont plus

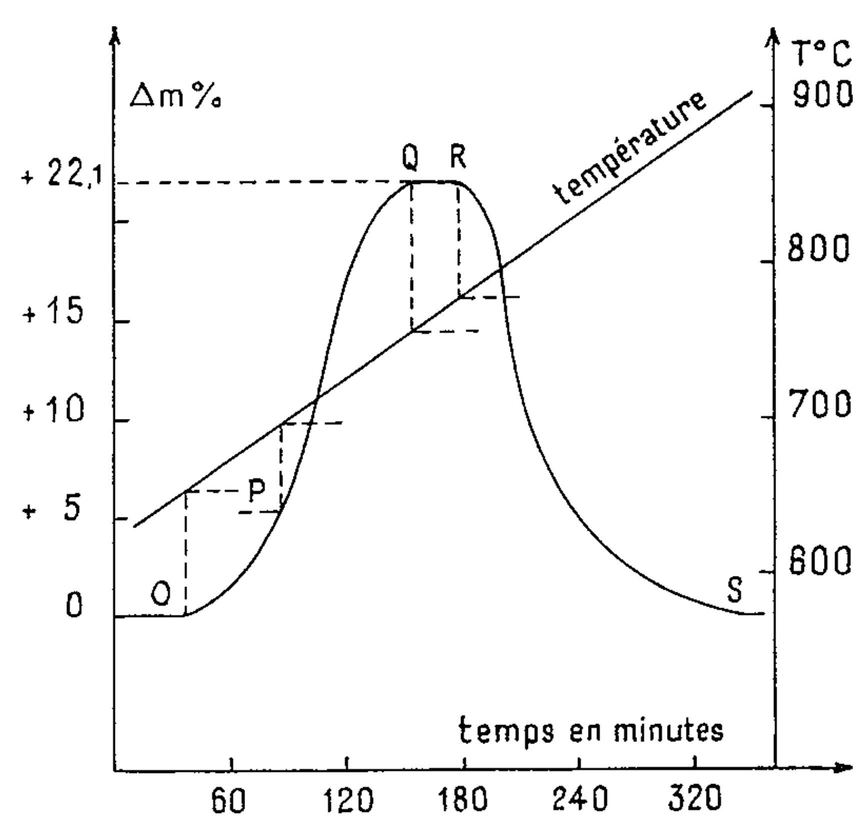


Fig. 2.

faibles que ne l'indiqueraient les calculs thermodynamiques effectués sur la variation d'énergie libre ([6]). Nous nous sommes aperçus qu'en fait, la tension de vapeur du PbS n'était pas négligeable pour les températures considérées; c'est ce qui ressort effectivement de l'examen de la figure 3 qui représente la perte de poids du sulfure, en montée linéaire de tempé-

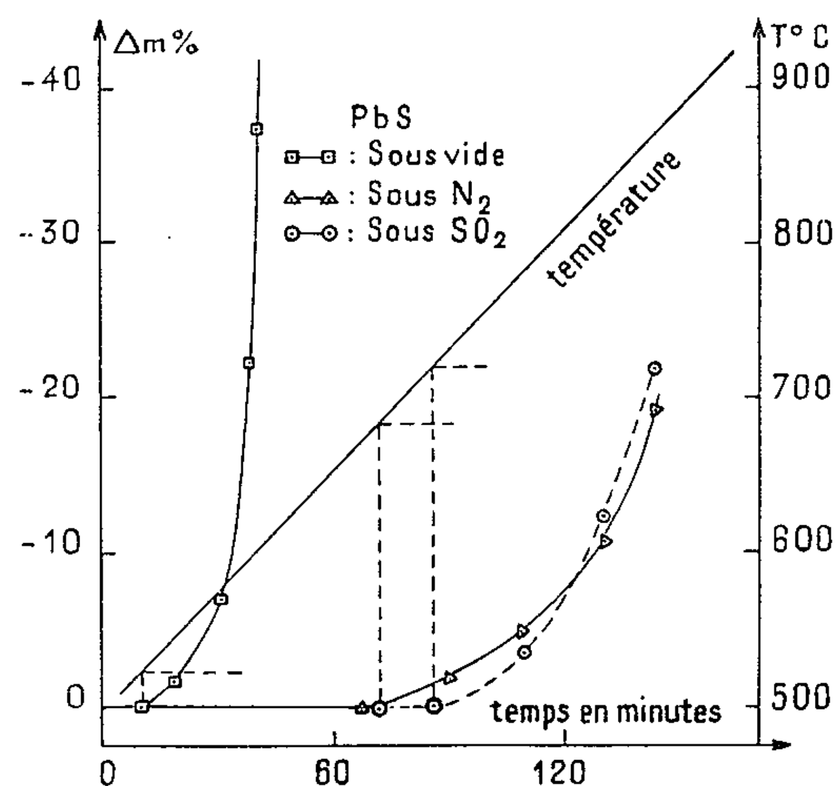


Fig. 3.

rature (vitesse : 150°C/h) sous vide, sous courant d'azote U et sous courant de SO_2. D'après ces résultats il est alors tout à fait plausible de penser que, dans les réactions inverses des schémas (2) et (3), le sulfure de plomb réagit à l'état vapeur sur le sulfate ou le sulfate basique de plomb. La pression partielle du PbS *au niveau de l'interface réactionnel* devenant alors suffisante pour que les conditions thermodynamiques soient remplies. Ce qui, par ailleurs, s'accorderait parfaitement avec les considérations émises par Tuffley et Russel [7] au sujet de la réduction par PbS du $PbSO_4$, PbO.

Conclusion. — Nous avons donc pu séparer, grâce à l'état de division du métal, deux réactions fondamentales dans l'action de l'anhydride sulfureux sur le plomb; la première donnant le sulfure et le sulfate de plomb, a lieu *principalement* pour les températures comprises entre 525 et 710°C, la deuxième, conduisant au sulfure et au sulfate monobasique, est observée pour les températures comprises *principalement* entre 700 et 755°C. D'autre part, il est évident que dans les réactions inverses, le sulfure réagit à l'état gazeux et, de plus, il est démontré que, pour les températures considérées, l'anhydride sulfureux n'a aucune action chimique sur le sulfure de plomb.

(*) Séance du 3 février 1964.

[1] R. Schenk et W. Rassback, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 2185-2201.

[2] R. Schenk et A. Albers, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 105, 1918, p. 145-166.

[3] A. Chrétien et J. Broglin, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1315.

[4] G. Pannetier et L. Davignon, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2814-2820.

[5] Le sulfate basique SO_4Pb, PbO de référence, est obtenu par synthèse : $SO_4Pb + PbO$ en mélange dans un tube de quartz scellé sous vide et porté à 580°C pendant 8 jours.

[6] D. M. Chizhikov, G. R. Frents et B. Y. a. Tratsentakaya, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 9, 1949, p. 1352-1360.

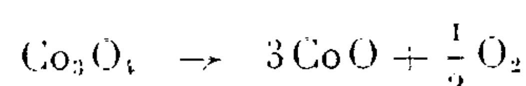
[7] Tuffley et B. Russel, *J. Aust. Inst. Met.*, 7, 1962, p. 122-129.

(*Laboratoire de Chimie X, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la stabilisation de l'oxyde salin* Co_3O_4 *à l'état de solution solide*. Note (*) de MM. **André M. Badard** et **Jacques M. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Par thermolyse à l'air de complexes du type $(NH_4)_3[Co(C_2O_4)_3]3H_2O$ dans lesquels il est possible de substituer partiellement l'ion Co^{3+} par d'autres cations tripositifs (Al^{3+}, Cr^{3+}, etc.), on obtient facilement des oxydes mixtes tels que $CoCr_2O_4$ et $CoAl_2O_4$ ou des solutions solides d'oxydes mixtes : par exemple Co_3O_4 dissous dans le chromite ou l'aluminate de cobalt. Dans ces conditions, des quantités importantes de Co_3O_4 peuvent être stabilisées au-delà de 900°C vis-à-vis de sa dissociation en monoxyde.

La décomposition de l'oxyde Co_3O_4 en monoxyde CoO suivant la réaction



$$Co_3O_4 \rightarrow 3CoO + \frac{1}{2}O_2$$

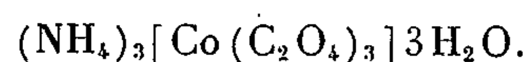
a lieu à 900°C sous la pression atmosphérique [1]. Cette température de dissociation peut être modifiée par substitution d'ions métalliques au cobalt. Robin [2] a montré que des ions métalliques divalents (Ni^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}) stabilisent l'oxyde CoO sous forme de monoxydes mixtes susceptibles d'exister au-dessous de 900°C tandis que des ions trivalents (Fe^{3+}) stabilisent l'oxyde Co_3O_4 sous forme d'une phase spinelle mixte se conservant au-dessus de 900°C.

La stabilisation de l'oxyde Co_3O_4 à une température supérieure à 900°C fait donc apparaître l'importance des solutions solides d'oxydes mixtes : Co_3O_4—CoM_2O_4 (où M représente un ion métallique trivalent tel que Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, etc.). La préparation de telles solutions solides a consisté jusqu'ici le plus souvent à chauffer un mélange intime des oxydes : Co_3O_4 et CoM_2O_4 ou Co_3O_4 et M_2O_3 *à une température inférieure à* 900°C *pour éviter la décomposition de l'oxyde* Co_3O_4. Or, à une température aussi basse la réaction entre solides ne peut être que lente. Ainsi pour faire syncristalliser à 900°C les oxydes Co_3O_4 et $CoCr_2O_4$, Makkomen [3] a été contraint de prolonger l'opération pendant 240 h. On réalise ainsi tout l'intérêt que peut présenter une méthode de préparation de telles combinaisons à des températures inférieures à 900°C.

L'un de nous [4] ayant montré tout le parti que l'on pouvait tirer de la pyrolyse d'un sel organique métallique convenablement choisi pour obtenir à des températures relativement basses des oxydes mixtes et des solutions solides d'oxydes, il nous a paru intéressant d'essayer d'obtenir par cette voie des oxydes métalliques à base de cobalt et d'examiner la stabilisation de l'oxyde Co_3O_4. Robin [2] avait déjà mis à profit la calcination d'un oxalate mixte insoluble de fer (II) et cobalt (II) pour préparer des solutions solides Co_3O_4—$CoFe_2O_4$. Bien que souvent utilisé depuis, un tel procédé, faisant intervenir des oxalates de métaux bivalents, ne peut

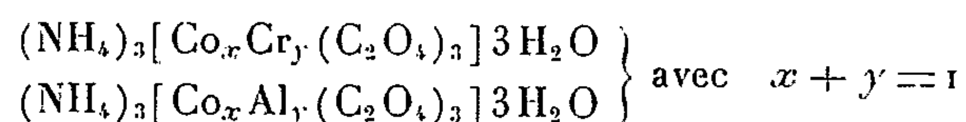
cependant pas être envisagé pour la fabrication de chromite ou d'aluminate de cobalt.

Dans le travail exposé ici, nous ferons appel par contre au complexe trioxalique de cobalt *trivalent* :



$$(NH_4)_3[Co(C_2O_4)_3]\,3\,H_2O.$$

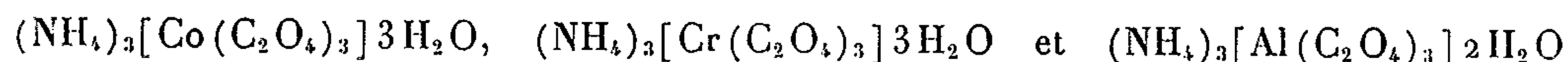
En substituant au cobalt (III), en proportions convenables, du chrome (III) ou de l'aluminium (III) nous avons pu préparer les sels organiques mixtes :



$$\left.\begin{array}{l}(NH_4)_3[Co_xCr_y(C_2O_4)_3]\,3\,H_2O\\(NH_4)_3[Co_xAl_y(C_2O_4)_3]\,3\,H_2O\end{array}\right\}\text{ avec }\quad x+y=1$$

qui, soumis à une pyrolyse à l'air, conduisent aux oxydes mixtes $CoCr_2O_4$ et $CoAl_2O_4$ ainsi qu'aux solutions solides Co_3O_4—$CoCr_2O_4$ et Co_3O_4-$CoAl_2O_4$ suivant les valeurs de x et y choisies.

Il est inutile d'insister ici sur la préparation des complexes organiques :



$$(NH_4)_3[Co(C_2O_4)_3]\,3\,H_2O,\quad (NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3]\,3\,H_2O\quad\text{et}\quad (NH_4)_3[Al(C_2O_4)_3]\,2\,H_2O$$

bien décrite dans la littérature ([5]). Si les sels de chrome et d'aluminium présentent une grande stabilité tant à l'état solide qu'à l'état dissous, le sel de cobalt a tendance à se transformer à la longue en oxalate de cobalt bivalent sous l'action de la chaleur, de l'humidité ambiante et de la lumière. L'analyse thermogravimétrique révèle que ces complexes organiques sont totalement décomposés à l'air au-dessous de 500°C [([4]), ([6])].

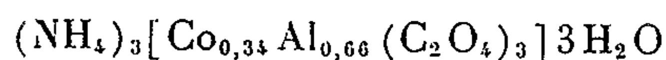
Dans le cobalt (III) trioxalate d'ammonium : $(NH_4)_3\,[Co(C_2O_4)_3]\,3H_2O$ la substitution des ions Al^{3+} et Cr^{3+} à l'ion Co^{3+} s'effectue par syncristallisation de solutions aqueuses des deux oxalates complexes, l'un de cobalt (III), l'autre de chrome (III) ou d'aluminium (III) en proportions convenables. Il faut mentionner que de telles substitutions renforcent nettement la stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur et de l'humidité du complexe de cobalt (III). L'allure des courbes de thermopesée montre que la pyrolyse à l'air de tous ces composés organiques est terminée à 500°C [([4]), ([6])].

Pour obtenir du chromite de cobalt $CoCr_2O_4$ ou de l'aluminate de cobalt $CoAl_2O_4$ il suffit de décomposer à l'air les sels organiques mixtes suivants :



$$(NH_4)_3[Co_{0,33}Cr_{0,67}(C_2O_4)_3]\,3\,H_2O$$

et



$$(NH_4)_3[Co_{0,34}Al_{0,66}(C_2O_4)_3]\,3\,H_2O$$

dont la composition est déterminée par analyse chimique ([6]).

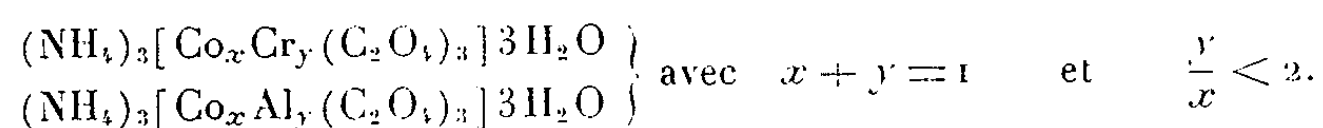
L'analyse radiocristallographique des résidus permet en effet de tirer les conclusions suivantes :

Le complexe oxalique de chrome (III) et cobalt (III) conduit par thermolyse à 400°C à du chromite de cobalt finement cristallisé mélangé avec de

petites quantités des oxydes Cr_2O_3 et Co_3O_4 qui réagissent ensuite complètement à 700°C. Un chauffage à une température plus élevée provoque simplement le grossissement des cristallites de l'oxyde mixte formé entièrement dès 700°C.

Quant au résidu de décomposition du complexe oxalique de cobalt (III) et aluminium (III) obtenu à 500°C son spectre de diffraction correspond à celui d'un spinelle. Mais ceci ne constitue pas une preuve suffisante de la formation exclusive de l'aluminate de cobalt. En effet, s'il s'est formé un peu de Co_3O_4 et d'alumine, comme dans le cas précédent, on ne peut discerner ces phases sur le diagramme X, parce que, d'une part Co_3O_4 correspond au même réseau cristallin et à peu près à la même maille que $CoAl_2O_4$ et, d'autre part, l'alumine est amorphe à cette température [4]. A 700°C l'aluminate de cobalt est complètement formé à l'exclusion de toute autre phase comme le prouve l'analyse radiocristallographique.

Les solutions solides entre les oxydes mixtes Co_3O_4, d'une part, et $CoCr_2O_4$ ou $CoAl_2O_4$, d'autre part, résultent de la décomposition à l'air des complexes organiques suivants :



$$\left.\begin{array}{l}(NH_4)_3[Co_xCr_y(C_2O_4)_3]\,3H_2O\\(NH_4)_3[Co_xAl_y(C_2O_4)_3]\,3H_2O\end{array}\right\}\ \text{avec}\quad x+y=1\quad\text{et}\quad \frac{y}{x}<2.$$

Selon l'analyse radiocristallographique, les résidus sont constitués par un mélange des oxydes mixtes finement cristallisés : Co_3O_4 et CoM_2O_4 ($M = Al^{3+}$ ou Cr^{3+}) qui se dissolvent mutuellement complètement à 700°C; cependant, une telle analyse ne permet pas de distinguer les deux oxydes mixtes $CoAl_2O_4$ et Co_3O_4 qui, correspondant à une structure identique et des mailles très voisines, présentent des diagrammes Debye et Scherrer analogues.

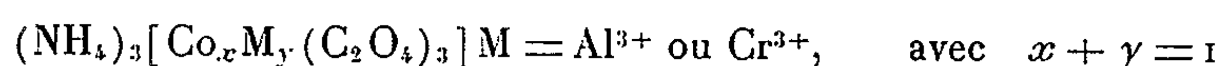
Ces phases ainsi obtenues dans un état de grande finesse cristalline subissent encore un certain nombre de transformations sous l'effet de chauffage à plus hautes températures. L'amélioration de l'organisation cristalline se traduit par un amincissement des raies des spectres de diffraction X de ces produits. Par suite d'une diminution de la solubilité dans le chromite ou l'aluminate de cobalt de l'oxyde mixte Co_3O_4, une partie de cet oxyde, au-delà de 900°C, se sépare de la solution solide et se transforme en monoxyde CoO.

Il était, par conséquent, intéressant de déterminer les quantités d'oxyde Co_3O_4 susceptibles d'être « stabilisées » à 1000°C en les maintenant en solution solide dans les oxydes $CoCr_2O_4$ et $CoAl_2O_4$ et de les comparer avec celle qui peut être « stabilisée » de la même manière par le ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$. Ces valeurs rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Solubilité de l'oxyde Co_3O_4 exprimée en mole %.	58.	39,5.	27,9.
Oxyde mixte....................	$CoAl_2O_4$	$CoCr_2O_4$	$CoFe_2O_4$

font apparaître clairement tout l'avantage de l'aluminate de cobalt en tant que « stabilisant » de l'oxyde mixte Co_3O_4 à 1000°C. Cette forte solubilité peut s'expliquer par la quasi-identité des mailles cristallines existant entre les phases Co_3O_4 et $CoAl_2O_4$ contribuant ainsi à renforcer la solidité du réseau.

Ainsi la pyrolyse de complexes oxaliques de cobalt (III) faciles à préparer :



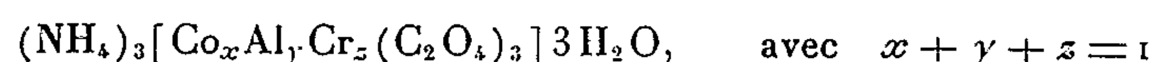
$$(NH_4)_3[Co_xM_y(C_2O_4)_3]\ M = Al^{3+} \text{ ou } Cr^{3+}, \qquad \text{avec} \quad x + y = 1$$

conduit, à des températures relativement basses (700°C), à des oxydes mixtes : $CoCr_2O_4$ et $CoAl_2O_4$. Il est également possible, à partir de complexes identiques, mais comportant des quantités plus importantes de cobalt d'obtenir des solutions solides : Co_3O_4—$CoAl_2O_4$ et Co_3O_4—$CoCr_2O_4$.

Il faut encore insister sur le fait que de telles solutions solides ne peuvent être obtenues par les voies habituelles de réaction à haute température des oxydes simples l'un sur l'autre, puisque dans ce cas, la phase Co_3O_4 se décompose avant de réagir.

Nous avons vu plus haut qu'il était pratiquement impossible de conclure, d'après l'analyse radiocristallographique, à la formation de la solution solide Co_3O_4—$CoAl_2O_4$. Le fait que nous ayions montré que dans ces phases Co_3O_4 était stabilisé, apporte une preuve de la mise en solution de cet oxyde. S'il en était autrement, en effet, les raies du monoxyde CoO devraient apparaître sur le diagramme X comme cela se produit quand on calcine un mélange d'oxalate de cobalt (II), CoC_2O_4, $2H_2O$ avec de l'aluminium (III) trioxalate d'ammonium : $(NH_4)_3\,[Al\,(C_2O_4)_3]\,2H_2O$.

Nous avons, en outre, vérifié que des complexes mixtes du type



$$(NH_4)_3[Co_xAl_yCr_z(C_2O_4)_3]\,3H_2O, \qquad \text{avec} \quad x + y + z = 1$$

peuvent être aisément préparés. Leur pyrolyse conduit évidemment à des chromites-aluminates mixtes dès 700°C et il devient ainsi possible d'obtenir des phases spinelles dont les dimensions du réseau peuvent être choisies à volonté, entre certaines limites.

(*) Séance du 3 février 1964.

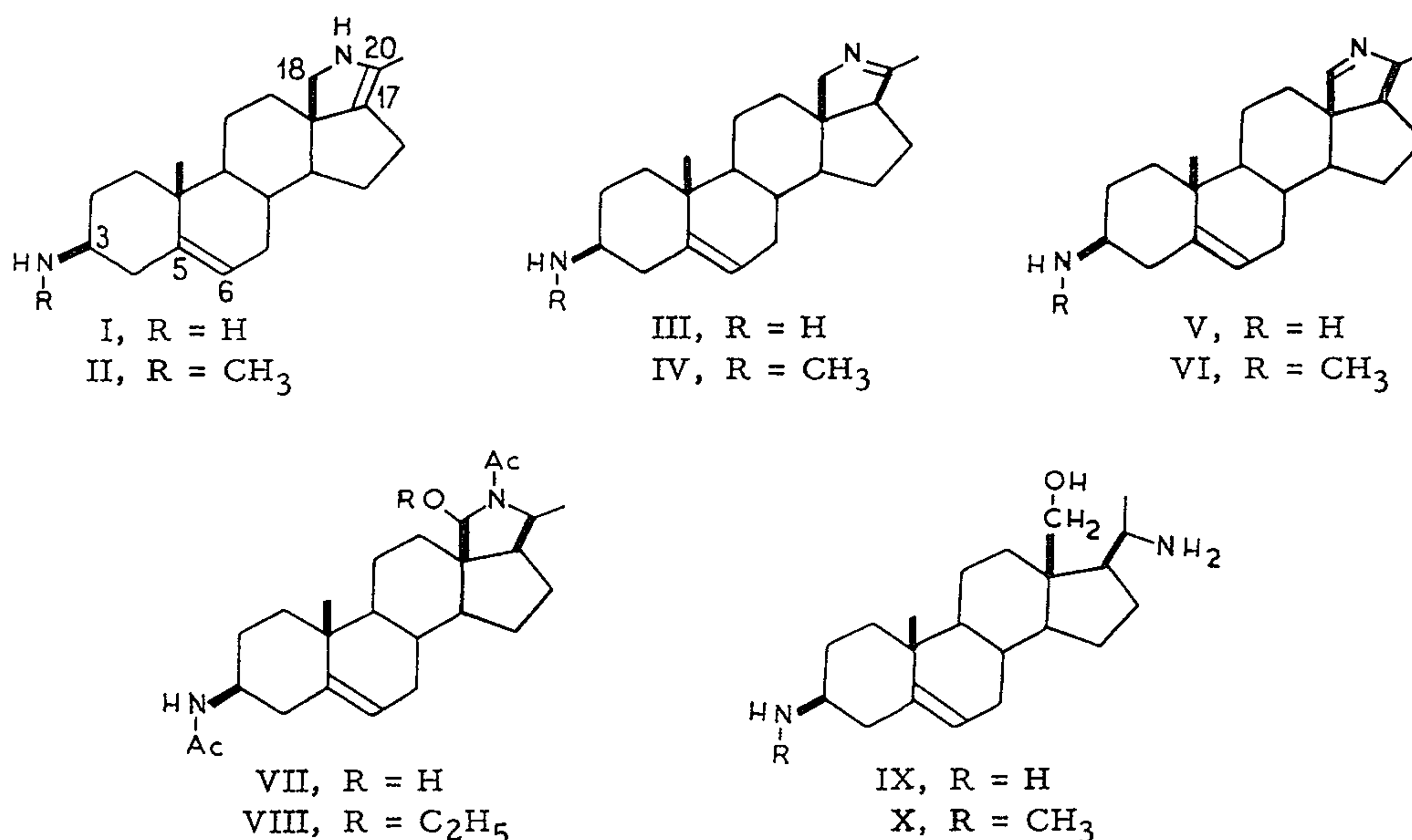
(1) J. Amiel, *in* P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 2e éd., Masson et Cie, Paris, 17, 1963, p. 309.
(2) J. Robin, *Thèse*, Paris, 1953.
(3) R. J. Makkomen, *Suomen Kemistilehti*, 35 B, 1962, p. 230-234.
(4) J. M. Pâris, *Thèse*, Lyon, 1963.
(5) J. C. Bailar, E. M. Jones, *in* H. S. Booth, *Inorganic Syntheses*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1939, p. 35.
(6) A. M. Badard, *Thèse*, Lyon, 1963.

(Laboratoire de Chimie minérale et analytique de la Faculté des Sciences de Lyon, 1, rue Raulin, Lyon, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* [1]. *Identité de la conkurchine et de l'irehline.* Note (*) de MM. **Maurice-Marie Janot, François-Xavier Jarreau, Minh Truong-Ho, Qui Khuong-Huu** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les structures de la conkurchine et de la conessidine, proposées par Tschesche [3] sont discutées. Les synthèses de l'amino-3 β N-déméthylconadiène-5.20 (N) et du dérivé méthylamino-3 β correspondant ont été réalisées. Ces produits sont différents de la conkurchine et de la conessidine. La conkurchine est identique à l'irehline, amino-3 β N-déméthylconadiène-5.18 (N) et la conessidine est le méthylamino-3 β N-déméthylconadiène-5.18 (N).

La conkurchine et la conessidine sont deux alcaloïdes isolés en 1933 par Bertho [2] des écorces du Kurchi [*Holarrhena antidysenterica* (Roxb.) Wall.] et pour lesquels les formules (I) et (II) ont été proposées par Tschesche [3].



I, R = H
II, R = CH_3

III, R = H
IV, R = CH_3

V, R = H
VI, R = CH_3

VII, R = H
VIII, R = C_2H_5

IX, R = H
X, R = CH_3

Cependant, il a été démontré [4] que les dérivés de la conanine comportant une double liaison en position 20 ne pouvaient avoir la structure d'une Δ^2-pyrroline, celle-ci s'isomérisant en une Δ^1-pyrroline. Il était donc intéressant de réaliser les synthèses de l'amino-3 β N-déméthylconadiène-5.20 (N) (III) et du méthylamino-3 β N-déméthylconadiène-5.20 (N) (IV), ces produits devant être identiques à la conkurchine et à la conessidine si la proposition d'une double liaison en 20, faite par Tschesche, est exacte.

La N-acétylconamine [5] a été déméthylée selon la méthode de von Braun [6] par l'intermédiaire de l'acétylamino-3 β N-cyano N-déméthyl-

conanène-5, F 229-230°, $[\alpha]_D + 31°$ ($CHCl_3$), en acétylamino-3β N-déméthylconanène-5, F 251-252°, $[\alpha]_D - 57°$ ($CHCl_3$). L'hydrolyse, dans la potasse méthanolique, conduit à la conarrhimine, amino-3β N-déméthylconanène-5, F 135-136°, $[\alpha]_D - 26°$ ($CHCl_3$).

La salicylalconarrhimine, F 195°, $[\alpha]_D + 45°$ ($CHCl_3$), traitée par la N-chlorosuccinimide, conduit au salicylalamino-3β N-chloro N-déméthyl conanène-5, qui est déchloré par ébullition dans le méthanolate de sodium en salicylalamino-3β N-déméthylconadiène-5.20 (N), F 208°, $[\alpha]_D + 46°$ ($CHCl_3$). Les constantes physiques de celui-ci sont différentes de celles données ([7]) pour la salicylalconkurchine. L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique 3N conduit au dichlorhydrate d'amino-3β N-déméthylconadiène-5.20 (N) (III), F > 300°, $[\alpha]_D - 9,5°$ (méthanol) à partir duquel a été préparé le dérivé benzylidénique, F 180°, $[\alpha]_D + 10°$ ($CHCl_3$), différent de la benzalconkurchine ([7]).

La N-acétylisoconessimine a été déméthylée selon la méthode de von Braun ([6]) en acétylméthylamino-3β N-déméthylconanène-5, F 193-194°, $[\alpha]_D - 25°$ ($CHCl_3$). Ce dérivé, déshydrogéné par l'intermédiaire de la chloramine, conduit à l'acétylméthylamino-3β N-déméthylconadiène-5.20 (N), F 223-224°, $[\alpha]_D - 29°$ ($CHCl_3$). La saponification du dérivé acétylé par la soude éthanolique 4N, à l'autoclave, conduit au méthylamino-3β N-déméthylconadiène-5.20 (N) (IV) cristallisé de l'acétone, F 157°, $[\alpha]_D - 26°$ ($CHCl_3$), dont les constantes physiques sont différentes de celles données pour la conessidine, F 123°, $[\alpha]_D - 63°,5$ ($CHCl_3$) ([2]).

La double liaison caractéristique de la conkurchine et de la conessidine ne peut donc être liée au carbone 20 et la seule possibilité est celle d'une double liaison $\Delta^{18(N)}$, puisqu'il a été démontré ([8]) que celle-ci est située dans l'hétérocycle azoté de la conanine.

L'irehline, alcaloïde retiré des feuilles du *Funtumia elastica* Stapf, a été décrite comme ayant la formule de l'amino-3β N-déméthylconadiène-5.18 (N) (V) ([9]) et il a été signalé que cette formule pouvait convenir à la conkurchine, malgré une certaine divergence entre les constantes physiques de l'irehline et de ses dérivés et celles de la conkurchine et des dérivés correspondants ([7]). L'isolement d'une nouvelle quantité d'irehline a permis de purifier celle-ci selon la technique préconisée par Bertho ([7]), par recristallisations répétées dans l'éther et d'obtenir les constantes indiquées pour la conkurchine. A partir de cette irehline, les dérivés dont les constantes physiques sont données dans le tableau, ont été préparés.

	F (°C).	$[\alpha]_D$ (°C).		F (°C).	$[\alpha]_D$ (°C).
Conkurchine	152-153	−51,9	Irehline	150-151	−51
Benzal	206	−12	Benzal	210	−12
Salicylal	245	+15,6	Salicylal	244	+15
Diacétyl (hydrate)	183	-	VII	194	− 5
» (éthanolate)	263	-	VIII	263	0

L'identité de la conkurchine et de l'irehline est donc démontrée et les dérivés décrits par Bertho ([7]) comme hydrate et éthanolate de diacétylconkurchine ont, respectivement, les formules de l'acétylamino-3 β hydroxy-18 N-acétyl N-déméthylconanène-5 (VII) et de l'acétylamino-3 β éthoxy-18 N-acétyl N-déméthylconanène-5 (VIII).

La conkurchine est l'amino-3β N-déméthylconadiène-5.18 (N) (V), et la conessidine doit être le méthylamino-3β N-déméthylconadiène-5.18 (N) (VI). Ces deux alcaloïdes sont les bases de Schiff internes des aldéhydes en position 18, correspondant aux produits d'oxydation de la fonction alcool de l'holarrhimine (IX) et de la « *monométhylholarrhimine* II » décrite par Tschesche ([10]) et dont la structure a été démontrée comme étant celle du méthylamino-3β amino-20α hydroxy-18 prégnène-5 (X) ([11]). Effectivement, l'oxydation chromique de l'holarrhimine en solution acétique conduit à un dérivé dont les constantes physiques sont identiques à celles données pour l'irehline et la conkurchine.

Les analyses des produits cités seront données dans un autre recueil.

(*) Séance du 3 février 1964.

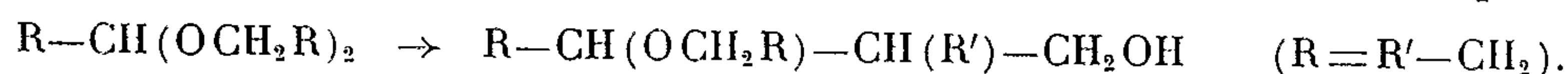
([1]) Alcaloïdes stéroïdiques XXIV. M.-M. JANOT, Q. KHUONG-HUU, J. YASSI et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
([2]) A. BERTHO, G. VON SCHUCKMANN et W. SCHOMBERGER, *Ber.*, 66, 1933, p. 786.
([3]) R. TSCHESCHE et A. C. ROY, *Ber.*, 89, 1956, p. 1288.
([4]) V. ČERNY et F. ŠORM, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 24, 1959, p. 4015.
([5]) F. X. JARREAU, Q. KHUONG-HUU et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1861.
([6]) J. VON BRAUN, *Ann.*, 490, 1931, p. 100.
([7]) A. BERTHO, *Ann.*, 555, 1944, p. 214.
([8]) A. BERTHO, *Ann.*, 569, 1950, p. 1; 573, 1951, p. 210.
([9]) M.-M. JANOT, M. TRUONG-HO, Q. KHUONG-HUU et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1977.
([10]) R. TSCHESCHE et K. WIENSZ, *Ber.*, 91, 1958, p. 1504.
([11]) A. KASAL, A. POLAKOVA, A. V. KAMERNITZKY, L. LÁBLER et V. ČERNY, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 28, 1963, p. 1189.

(C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et action du tétrachlorure de titane sur quelques mercaptals.* Note (*) de MM. **Pierre Mastagli** et **Yves Langlois**, présentée par M. Marcel Delépine.

Etude d'une nouvelle réaction des mercaptals sur le benzaldéhyde en présence de $TiCl_4$, dans laquelle on aboutit, d'une part à un 1.1-bis-alcoyl-thio-toluène, d'autre part à un benzyl-alcoyl-thio-éther.

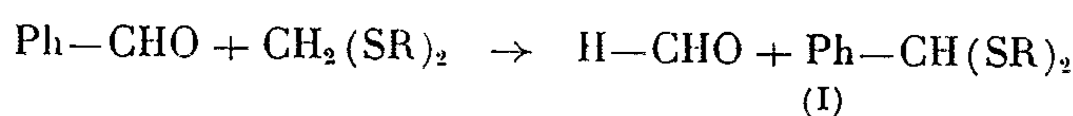
On sait que les acétals subissent une transformation structurale en présence de $TiCl_4$ pour aboutir aux alcoxy alcools ([1]), selon l'équation



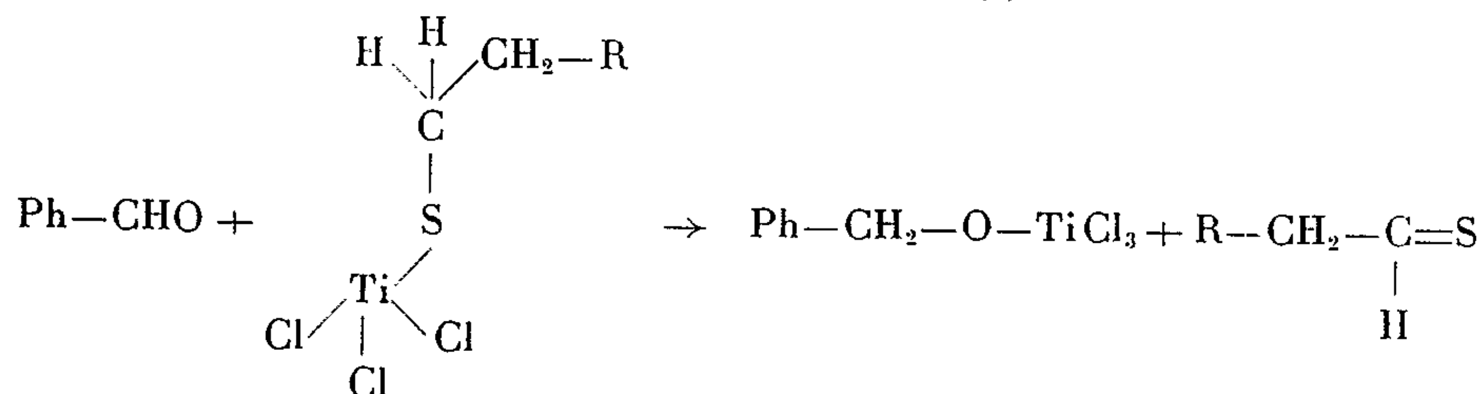
$$R{-}CH(OCH_2R)_2 \rightarrow R{-}CH(OCH_2R){-}CH(R'){-}CH_2OH \qquad (R = R'{-}CH_2).$$

Voulant étendre cette réaction aux mercaptals, nous avons remarqué que la liaison soufre-carbone était plus robuste, car ses dérivés se coupent plus difficilement en présence de $TiCl_4$. Cependant, si l'on utilise un accepteur de mercaptan tel que le benzaldéhyde, la réaction prend une allure différente.

C'est ainsi que, dans le cas du diméthyl-thio-méthane en présence de benzaldéhyde et de $TiCl_4$, nous obtenons le diméthyl-thio-1.1 toluène [réaction (I)] et le thio-éther correspondant, le benzyl-méthyl-thio-éther [réaction (II)] :



$$Ph{-}CHO + CH_2(SR)_2 \rightarrow H{-}CHO + \underset{(I)}{Ph{-}CH(SR)_2}$$





$$Ph{-}CH_2{-}O{-}TiCl_3 + R{-}S{-}TiCl_3 \rightarrow \underset{(II)}{Ph{-}CH_2{-}S{-}R} + TiCl_3{-}O{-}TiCl_3$$

Nous pensons que la réaction (II) passe par l'étape $TiCl_3S{-}R$. En effet, nous avons pu distiller ce complexe et le faire réagir sur l'aldéhyde benzoïque pour obtenir $Ph{-}CH_2{-}S{-}R$.

Nous donnons ici une nouvelle méthode de préparation des mercaptals et, ensuite, le mode opératoire utilisé pour la transformation précédente.

Mode opératoire. — 1° *Préparation des mercaptals.* — Les mercaptals ont été préparés par action du mercaptan sur l'aldéhyde en présence de $TiCl_4$ avec des rendements satisfaisants.

Le mercaptan est placé dans un tricol. On ajoute goutte à goutte $TiCl_4$ dissous dans du dichloro-1.2 éthane, puis l'aldéhyde, en maintenant l'agi-

tation. Après lavage à l'eau, neutralisation et séchage sur sulfate de sodium anhydre, on isole le mercaptal par distillation, avec les rendements suivants :

	Trioxyméthylène.	Acétaldéhyde.	Benzaldéhyde.
MeSH........	85	-	-
PrSH..................	94	94	65
AllylSH.............. ..	-	92	-
BuSH..	81	85	68

2° *Réaction d'échange.* — Dans un tricol muni d'un thermomètre et d'une ampoule à décanter, on place mole à mole le mercaptal et le benzaldéhyde. Une mole de $TiCl_4$ dilué dans du dichloréthane est versée goutte à goutte, tout en maintenant une agitation vigoureuse. On règle le débit de façon à ce que la température ne dépasse pas 50°C. On lave à l'eau, neutralise par une solution de carbonate de sodium, sèche sur sulfate de sodium et distille.

Nous résumons les rendements obtenus dans le tableau suivant :

	$CH_2(SMe)_2$.	$CH_2(SPr)_2$.	$CH_2(SBu)_2$.
Ph—CH_2—S—R................	32	25	45
Ph—CH$(SR)_2$..................	27	14	17

Tous les produits obtenus ont été oxydés par MnO_4K en présence de H_2SO_4. Les produits d'oxydation ont été ensuite soumis à l'analyse élémentaire.

La structure des mercaptals du type Ph—CH $(SR)_2$ a été déterminée grâce à la coupure en aldéhyde par le chlorure mercurique.

Nous avons montré dans cette étude que les mercaptals sont susceptibles de donner une réaction d'échange de la partie aldéhydique en présence de $TiCl_4$ et que, par une réaction inattendue, ils conduisent aux benzyl alcoyl-thio-éthers Ph—CH_2—S—R.

Dans un stade ultérieur, nous pensons généraliser cette réaction.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) MASTAGLI et GNANADICKAM, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1445.

(*Institut Catholique, rue d'Assas, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques aryloxyméthyl-2 éthyl-2 propanediols-1.3*. Note (*) de Mme **Jacqueline Seyden-Penne**, Mlle **Tekla Strzalko** et M. **Pierre Chabrier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent la préparation d'une nouvelle classe de composés : les aryloxyméthyl-2 éthyl-2 propanediols-1.3.

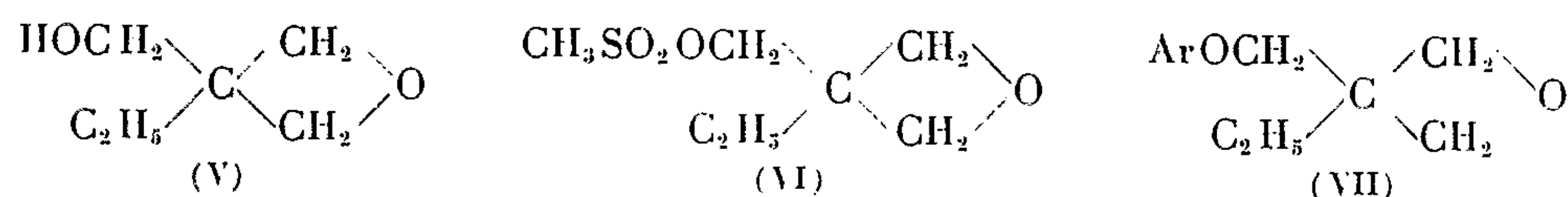
Nous avons récemment préparé [1] les aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3 (I) en quatre étapes à partir du triméthylol-1.1.1 éthane (II). Ces composés ont des propriétés fongicides intéressantes [2].



Afin d'étudier la modification de l'action répressive sur la phase de croissance linéaire de certains champignons apportée par l'allongement de la chaîne alcoylée en position 2 des éthers (I), nous avons synthétisé leurs homologues supérieurs : les aryloxyméthyl-2 éthyl-2 propanediols-1.3 (III) à partir du triméthylol-1.1.1 propane (IV) :



Pour obtenir les composés (III), le triol (IV) est transformé en carbonate cyclique par transestérification avec du carbonate d'éthyle en présence de potasse [3]; puis, par pyrolyse, on obtient l'éthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétanne (V) dont le mésylate (VI) est préparé par action du chlorure de méthanesulfonyle à 0° dans le toluène en présence de triéthylamine. Il est purifié par distillation ($É_{0,05}$ 97-98°; Rdt 77 %).



Par action de 1,3 mole de phénate alcalin par mole de mésylate (VI) dans l'éthanol au reflux pendant 5 h, on obtient les aryloxyméthyl-3 éthyl-3 oxétannes qui sont purifiés en général par distillation. Si l'on utilise des quantités de phénate alcalin plus faibles, il reste encore du méthanesulfonate (VI) dans le produit de la réaction : celui-ci distille avec l'éther de phénol (VII) et leur séparation est difficile. Ces éthers-oxétannes présentent dans l'infrarouge une bande caractéristique de l'hétérocycle à 980 cm^{-1} et une bande C—O—φ à 1250 cm^{-1}.

Par hydrolyse acide dans le dioxanne aqueux à chaud, on obtient aisément les propanediols (III). La durée de la réaction est déterminée par spectrophotométrie dans l'infrarouge : à des intervalles de temps réguliers, une partie aliquote du mélange réactionnel est prélevée, traitée par une solution diluée de K_2CO_3, extraite à deux reprises par l'éther. La phase éthérée est séchée, évaporée et l'huile résiduelle est dissoute dans un volume de chloroforme égal à 20 fois son poids. Sur cette solution, on détermine l'intensité de l'absorption à 980 cm^{-1}. La réaction est terminée quand deux prélèvements successifs donnent la même absorption.

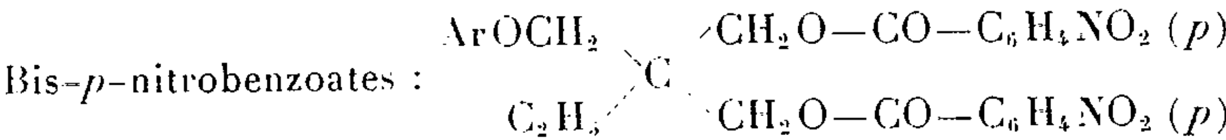
La vitesse d'hydrolyse est sensiblement la même dans les mêmes conditions d'acidité que pour les aryloxyméthyl-3 méthyl-3 oxétannes [1].

Pour les dérivés (VII) où Ar = C_6H_4—OCH_3 (*o*) et β-naphtyl, la vitesse d'hydrolyse est moins élevée que pour les autres.

Les deux fonctions alcool primaire des propanediols ainsi préparés ont été caractérisées sous forme de bis-*p*-nitrobenzoates cristallisés.

Nous indiquerons dans le tableau suivant, les constantes de quelques composés préparés au cours de ce travail.

Ar.	$ArOCH_2(C_2H_5)C(CH_2)_2O$ Formule brute.	Fusion ou Ébullition (°C).	$ArOCH_2(C_2H_5)C(CH_2OH)_2$ Formule brute.	Fusion ou Ébullition (°C).
C_6H_5	$C_{12}H_{16}O_2$	$É_{12}$ 144-145	$C_{12}H_{18}O_3$	F 45
C_6H_4—CH_3 (*o*)	$C_{13}H_{18}O_2$	$É_{12}$ 151	$C_{13}H_{20}O_3$	$É_{0,05}$ 130-135
C_6H_4—CH_3 (*m*)	$C_{13}H_{18}O_2$	$É_{12}$ 156	$C_{13}H_{20}O_3$	F 55
C_6H_4—CH_3 (*p*)	$C_{13}H_{18}O_2$	$É_{12}$ 153-154	$C_{13}H_{20}O_3$	F 53
C_6H_4—Cl (*o*)	$C_{12}H_{15}ClO_2$	$É_{0,1}$ 98	$C_{12}H_{17}ClO_3$	$É_{0,05}$ 142-143
C_6H_4—Cl (*m*)	$C_{12}H_{15}ClO_2$	$É_{0,1}$ 102	$C_{12}H_{17}ClO_3$	F 61
C_6H_4—Cl (*p*)	$C_{12}H_{15}ClO_2$	$É_{0,05}$ 88-89	$C_{12}H_{17}ClO_3$	F 100


Bis-*p*-nitrobenzoates : $ArOCH_2(C_2H_5)C(CH_2O-CO-C_6H_4NO_2\ (p))_2$

Ar.	Formule brute.	F (°C).
C_6H_5	$C_{26}H_{24}N_2O_9$	100
C_6H_4—CH_3 (*o*)	$C_{27}H_{26}N_2O_9$	96
C_6H_4—CH_3 (*m*)	$C_{27}H_{26}N_2O_9$	105-106
C_6H_4—CH_3 (*p*)	$C_{27}H_{26}N_2O_9$	102
C_6H_4—Cl (*o*)	$C_{26}H_{23}ClN_2O_9$	100
C_6H_4—Cl (*m*)	$C_{26}H_{23}ClN_2O_9$	95
C_6H_5—Cl (*p*)	$C_{26}H_{23}ClN_2O_9$	92

(*) Séance du 3 février 1964.

[1] J. Seyden-Penne et A. M. Somny, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 713.
[2] C. Moreau, M. Moreau et J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 79, 1963, p. 371.
[3] D. B. Pattisson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3455.

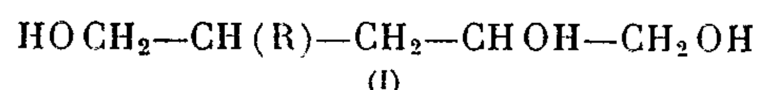
(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris, C. N. R. S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'alcoyl-3 et de dialcoyl-2.3 dihydro-2.3 γ-pyrannes.* Note (*) de MM. **Jean Colonge**, **Gérard Descotes**, **Bruno Giroud-Abel** et **Jean-Claude Martin**, présentée par M. Marcel Delépine.

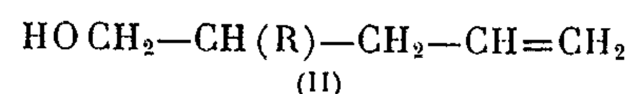
Divers triols-1.2.5, obtenus par hydroxylation de cétones et d'alcools γ-éthyléniques, ou encore par réduction d'α-alcoyl δ-hydroxy γ-valérolactones, sont cyclisés en alcoyl-4 ou dialcoyl-4.5 tétrahydrofurylcarbinols qui sont ensuite déshydratés, sur alumine, en dihydro-2.3 γ-pyrannes correspondants.

Les homologues de l'alcool tétrahydrofurfurylique sont encore assez peu étudiés. Les alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols ont cependant été préparés et déshydratés en alcoyl-2 dihydro-2.3 γ-pyrannes ([1]), alors que les dialcoyl-tétrahydrofurylcarbinols ne pourraient être déshydratés selon certains auteurs ([2]). En vue d'une généralisation de cette réaction de déshydratation avec agrandissement de cycle, nous avons synthétisé divers homologues de l'alcool tétrahydrofurfurylique à partir de triols des types (I) et (IV). Les premiers (I) ont été obtenus par deux méthodes :

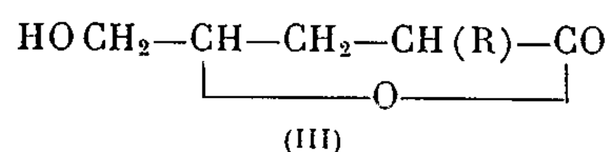
a. Hydroxylation, par l'acide performique, d'alcools γ-éthyléniques (II), préparés par réduction, au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium, d'acides γ-éthyléniques provenant de la saponification et de la décarboxylation d'allylmalonates d'éthyle substitués.



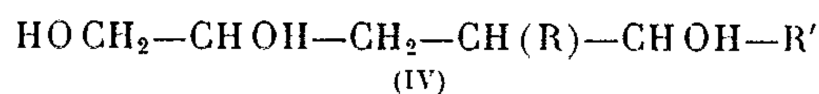
(I)



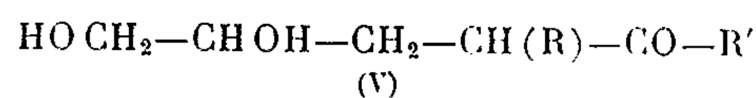
(II)



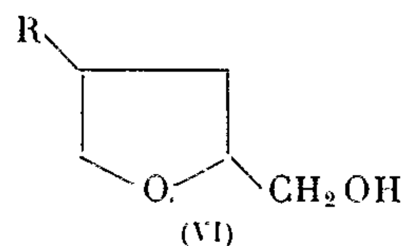
(III)



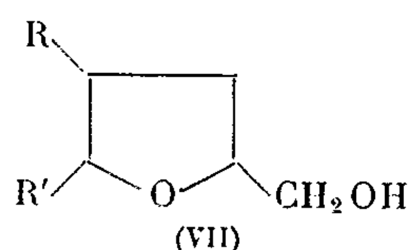
(IV)



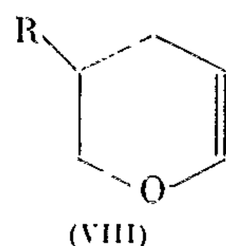
(V)



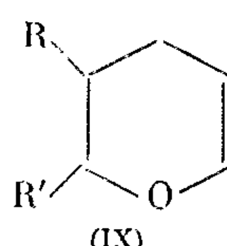
(VI)



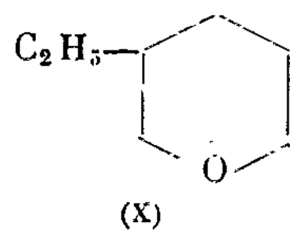
(VII)



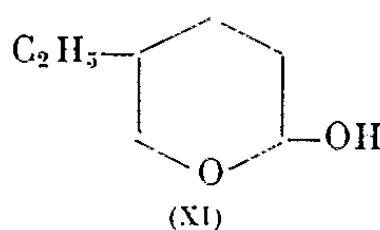
(VIII)



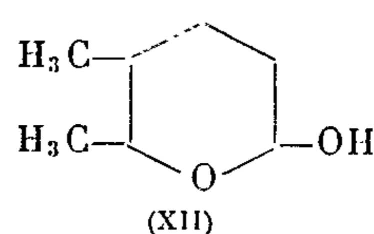
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

b. Réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium d'α-alcoyl δ-hydroxy γ-valérolactones (III) obtenues par condensation d'esters maloniques substitués avec l'épichlorhydrine, suivie d'une saponification et d'une décarboxylation, selon le procédé décrit par [3].

Les triols du type (IV) ont été synthétisés selon [1] par action de l'acide hypochloreux sur les cétones γ-éthyléniques (V), suivie d'une hydrolyse et d'une réduction catalytique.

Distillés en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, les triols (I) et (IV) donnent facilement les tétrahydrofurylcarbinols (VI) et (VII) qui, catalysés sur alumine à 320-330°, conduisent aux alcoyl-3 et dialcoyl-2.3 dihydro-2.3 γ-pyrannes (VIII) et (IX), isolés après distillation à bande tournante pour éliminer divers isomères dont l'étude est en cours. La chromatographie en phase vapeur permet de séparer les deux isomères *cis* et *trans* du composé (IX).

La structure du composé (VIII, R = C_2H_5) a été confirmée par spectrographie infrarouge, hydrogénation de (VIII) en éthyl-3 tétrahydropyranne (XII) déjà décrit [4] et hydratation en éthyl-4 pyrannol-2 (XI), composé préparé par l'un d'entre nous [5].

Le composé (IX, R = R' = CH_3) est identique au produit de déshydratation du diméthyl-2.3 tétrahydropyrannol (XII) déjà décrit [5].

Éthyl-2 pentanetriol-1.4.5 ($C_7H_{16}O_3$) (I, R = C_2H_5) : liquide visqueux, $É_{0,6}$ 143-145°; n_D^{25} 1,4672; Rdt 67 %.

Éthyl-2 pentène-4 ol-1 ($C_7H_{14}O$) (II, R = C_2H_5) : liquide, $É_{15}$ 77°; d_4^{25} 0,857; n_D^{25} 1,4371.

Éthyl-2 pentanol-5 olide-1.4 ($C_7H_{12}O_3$) (III, R = C_2H_5) : liquide, $É_{22}$ 177°; d_4^{25} 1,138; n_D^{25} 1,4582; en accord avec [3].

Méthyl-4 hexanetriol-1.2.5 ($C_7H_{16}O_3$) (IV, R = R' = CH_3) : liquide visqueux; $É_{1,8}$ 158°; n_D^{25} 1,4725; Rdt 67 %. *Triester p-nitrobenzoïque :* cristaux (benzène), F 150°.

Méthyl-4 hexanediol-1.2 one-5 ($C_7H_{14}O_3$) (V, R = R' = CH_3) : liquide, $É_{1,6}$ 126°; n_D^{25} 1,4650; Rdt 54 %.

Éthyl-4 méthylol-2 tétrahydrofuranne ($C_7H_{14}O_2$) (VI, R = C_2H_5) : liquide, $É_{16}$ 93°; d_4^{25} 0,994; n_D^{25} 1,4457; Rdt 95 %. *Phényluréthanne :* cristaux (éther de pétrole), F 72°.

Diméthyl-4.5 méthylol-2 tétrahydrofuranne ($C_7H_{14}O_2$) (VII, R=R'=CH_3) : liquide, $É_{16}$ 84°; d_4^{25} 0,965; n_D^{25} 1,4435; Rdt 96 %. *Ester allophanique :* cristaux (alcool), F 154°.

Éthyl-3 dihydro-2.3 γ-pyranne ($C_7H_{12}O$) (VIII, R = C_2H_5) : liquide, $É_{760}$ 133°; d_4^{25} 0,895; n_D^{25} 1,4400; Rdt 50 %.

Diméthyl-2.3 *dihydro*-2.3 *γ-pyranne* ($C_7H_{12}O$) (IX, $R = R' = CH_3$); le liquide brut de la catalyse de l'alcool correspondant fournit trois fractions entre 120 et 131°; la fraction la plus importante, passant entre 130 et 131°, renferme le dihydropyranne pur; Rdt 65 %; liquide, $É_{760}$ 120°; d_4^{25} 0,874; n_D^{25} 1,4379.

Ces travaux sont poursuivis.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) J. Colonge et A. Girantet, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1166.
(2) A. Dounce et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2556.
(3) T. Dangyan et V. Arakleyan, *Chem. Abstr.*, 1959, p. 21648 a.
(4) H. Normant, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1942.
(5) J. Colonge, M. Costantini, M. Ducloux et P. Dufey, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2498.

(*École Supérieure de Chimie Industrielle* et *Faculté des Sciences*, 1, *rue Raulin, Lyon*, 7e.)

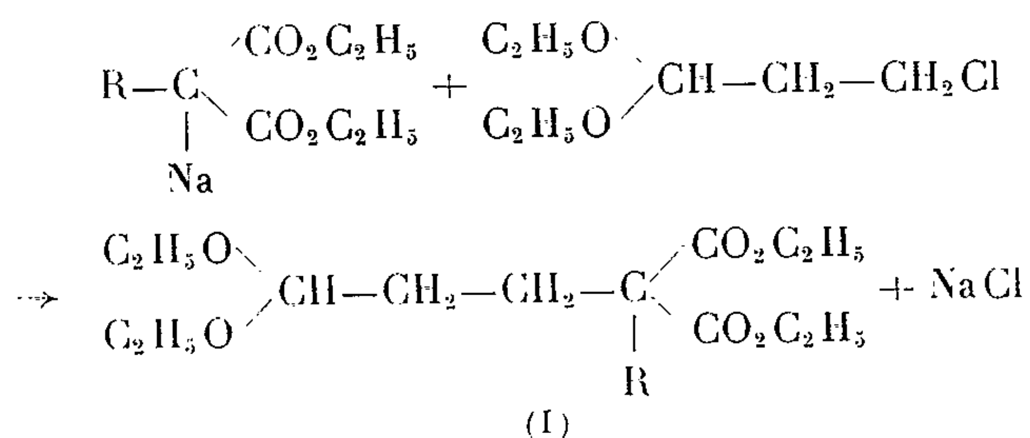
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des acides-aldéhydes glutariques α-monosubstitués.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Yves Le Goff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcoylmalonates d'éthyle, sodés par l'amidure de sodium et condensés en milieu diméthylsulfoxyde sur l'acétal diéthylique du β-chloropropanal, conduisent, à des diesters-acétals. Ceux-ci, par saponification, hydrolyse et décarboxylation constituent une voie d'accès aux acides-aldéhydes α-monosubstitués et ont permis ainsi d'obtenir des acides-aldéhydes glutariques non encore connus.

Comme suite à notre étude sur les acides-aldéhydes succiniques α-substitués ([1]), nous nous sommes intéressés à la série homologue directement supérieure, c'est-à-dire aux acides-aldéhydes glutariques α-substitués.

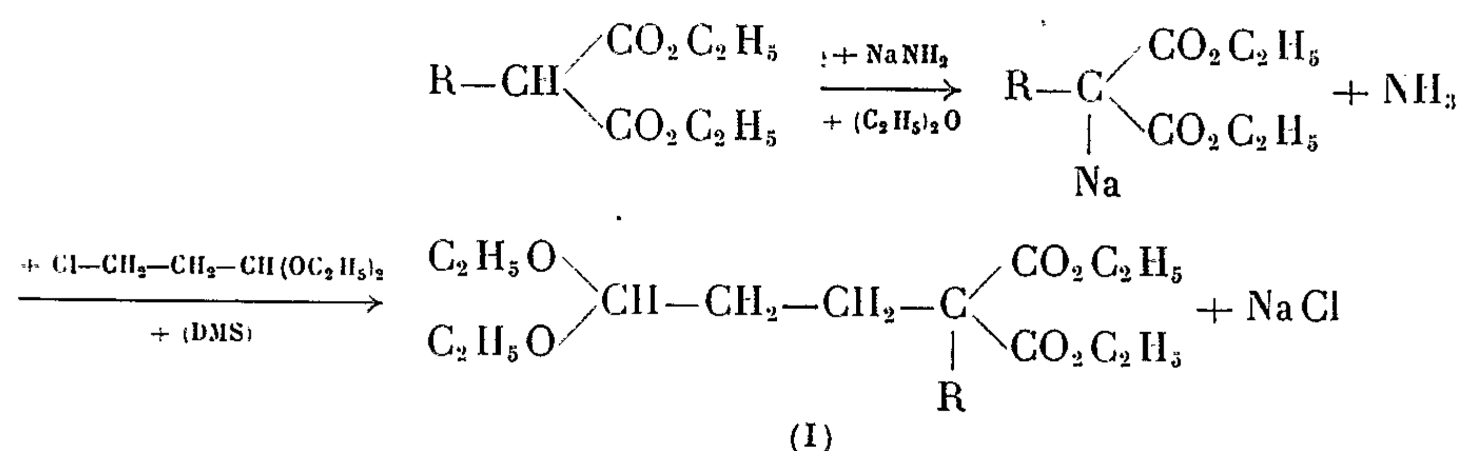
A notre connaissance, aucun de ceux-ci ne semble jusqu'à présent avoir été préparé. Seul dans cette série, l'acide-aldéhyde non substitué, isolé pour la première fois en 1905 par Ellinger ([2]), a fait il y a peu de temps l'objet d'une publication par des savants russes ([3]), le but final de ces derniers étant la préparation de son ester méthylique. La méthode employée dans ces synthèses reste la même que celle que nous allons exposer, mais les conditions opératoires varient sensiblement.

La condensation des dérivés sodés des malonates d'éthyle substitués sur l'acétal diéthylique du β-chloropropanal conduisant aux esters-acétals (I) peut ainsi se formuler :



Lorsque R=H, seul cas étudié par les chercheurs russes, ceux-ci obtiennent, en faisant la synthèse au moyen de CH_3ONa et du méthanol, le composé (I) avec un rendement de 28 %. Dans tous les autres cas, qui font l'objet de notre travail, nous avons obtenu des rendements comparables en opérant avec l'éthylate de sodium et l'alcool absolu. Aussi, avons-nous cherché, comme en série succinique, à augmenter ces rendements en modifiant les conditions de sodation des alcoylmalonates et en changeant le solvant dans lequel s'opère la condensation. La sodation a donc été faite par l'amidure de sodium en milieu éther anhydre, la condensation proprement dite avec l'acétal chloré étant faite au sein du diméthylsulfoxyde (DMS) à une température comprise entre 85 et 105°. L'emploi de ce solvant hautement polaire permet d'atteindre et même de dépasser 50 % de rendement.

Le schéma de condensation est alors le suivant :



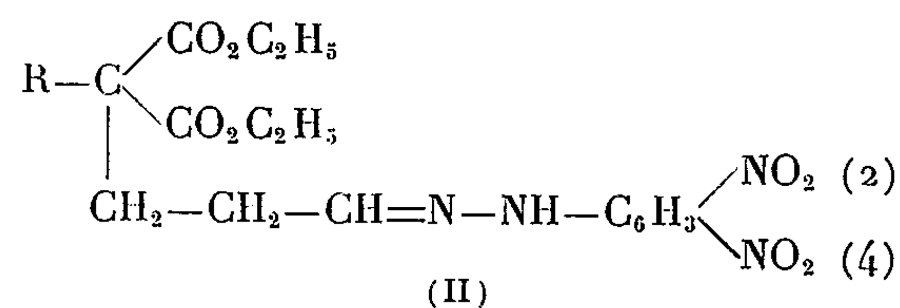
Le diacétal du β-chloropropanal, employé dans ces réactions, a été préparé à partir de l'acroléine suivant une méthode connue depuis longtemps ([4]) et amélioré récemment par G. Poulain ([5]). Nous avons ainsi isolé un certain nombre de diesters-acétals (I) dont nous donnons dans le tableau I ci-dessous les points d'ébullition et les rendements avec lesquels ils ont été obtenus :

TABLEAU I.

Diesters-acétals.

R.	Formules brutes (I).	$\acute{E}_5$ (°C).	Rendements (%) par $C_2H_5ONa + C_2H_5OH$.	Rendements (%) par $NaNH_2$ + DMS.
CH_3	$C_{15}H_{28}O_6$	145-147	33	50
C_2H_5	$C_{16}H_{30}O_6$	154-156	43	57
n-C_3H_7	$C_{17}H_{32}O_6$	158-160	25	42
n-C_4H_9	$C_{18}H_{34}O_6$	162-164	42	50
n-C_5H_{11}	$C_{19}H_{36}O_6$	168-170	42	46
n-C_6H_{13}	$C_{20}H_{38}O_6$	178-180	35	63

Ces diesters-acétals, chauffés avec un peu d'acide chlorhydrique dilué, donnent avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine des composés cristallisés de formule



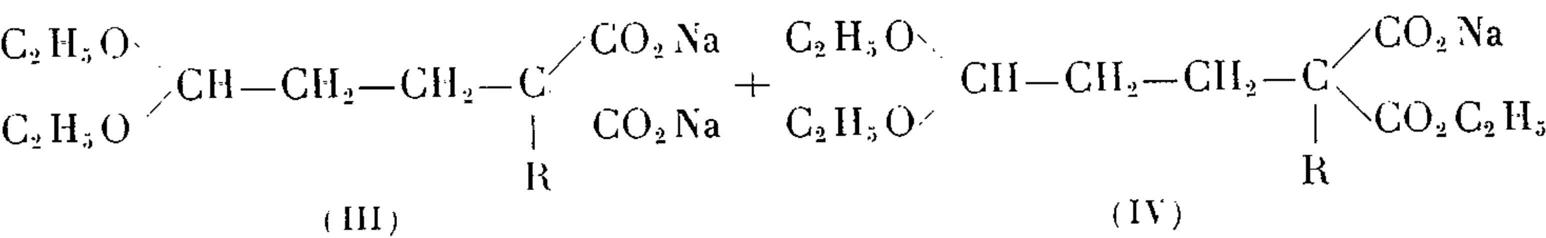
et dont les points de fusion, figurant au tableau II suivant, sont particulièrement nets.

TABLEAU II.

Dinitro-2.4 phénylhydrazones.

R.	Formules brutes (II).	F (°C).
CH_3	$C_{17}H_{22}O_8N_4$	104
C_2H_5	$C_{18}H_{24}O_8N_4$	101
n-C_3H_7	$C_{19}H_{26}O_8N_4$	118
n-C_4H_9	$C_{20}H_{28}O_8N_4$	109
n-C_5H_{11}	$C_{21}H_{30}O_8N_4$	91
n-C_6H_{13}	$C_{22}H_{32}O_8N_4$	83

Nous avons ensuite saponifié ces diesters-acétals (I) par la soude hydro-alcoolique pendant 24 h à reflux. La saponification est seulement partielle et donne la plupart du temps un mélange des deux composés (III) et (IV) suivants :



Ceux-ci, hydrolysés et décarboxylés, conduisent à un mélange d'ester-aldéhyde (V) et d'acide-aldéhyde (VI) :



En faisant varier la quantité d'alcali et la durée de saponification, on peut généralement obtenir l'un des composés à l'exclusion de l'autre.

Contrairement à ce qu'on observe en série succinique, ces esters-aldéhydes (V) semblent exister uniquement sous forme vraie et non sous forme éthoxylactonique, comme le montrent leurs propriétés et en particulier celle de donner facilement des dinitro-2.4 phénylhydrazones cristallisées.

On trouvera au tableau III ci-après les points d'ébullition de ces esters-aldéhydes ainsi que les points de fusion de leurs dinitrophénylhydrazones.

TABLEAU III.

Esters-aldéhydes.

	Esters-aldéhydes (V).		Dinitro-2.4 phénylhydrazones de (V).	
R.	Formules brutes.	É (°C/mm Hg).	Formules brutes.	F (°C).
CH_3	$C_8H_{14}O_3$	84- 86/8	$C_{14}H_{18}O_6N_4$	75
C_2H_5	$C_9H_{16}O_3$	92- 95/6	$C_{15}H_{20}O_6N_4$	52-53
n-C_3H_7	$C_{10}H_{18}O_3$	99-102/4	$C_{16}H_{22}O_6N_4$	45-47
n-C_4H_9	$C_{11}H_{20}O_3$	114-115/4	$C_{17}H_{24}O_6N_4$	51-52
n-C_5H_{11}	$C_{12}H_{22}O_3$	123-126/4	$C_{18}H_{26}O_6N_4$	46
n-C_6H_{13}	$C_{13}H_{24}O_3$	129-132/4	$C_{19}H_{28}O_6N_4$	37-38

Quant aux acides-aldéhydes (VI), leur distillation, même sous un vide poussé, reste très délicate et occasionne des pertes par résinification. Nous avons cependant pu isoler à l'état pur les acides-aldéhydes suivants que nous avons caractérisés par leurs semicarbazones, sauf les termes méthylé et éthylé qui l'ont été par leurs dinitro-2.4 phénylhydrazones. Le tableau IV donne les constantes de tous ces composés.

TABLEAU IV.

Acides-aldéhydes.

R.	Acides-aldéhydes (VI). Formules brutes.	É (°C/mm Hg).	Semicarbazones de (VI). Formules brutes.	F (°C).
CH_3	$C_6H_{10}O_3$	128-130/8	–	–
C_2H_5	$C_7H_{12}O_3$	145-147/6	–	–
n-C_3H_7	$C_8H_{14}O_3$	143-145/5	$C_9H_{17}O_3N_3$	137
n-C_4H_9	$C_9H_{16}O_3$	146-147/4	$C_{10}H_{19}O_3N_3$	128
n-C_5H_{11}	$C_{10}H_{18}O_3$	153-155/4	$C_{11}H_{21}O_3N_3$	106
n-C_6H_{13}	$C_{11}H_{20}O_3$	156-159/4	$C_{12}H_{23}O_3N_3$	138

Les dinitro-2.4 phénylhydrazones des termes méthylé et éthylé fondent respectivent pour $R = CH_3$, $C_{12}H_{14}O_6N_4$, à F 118° et pour $R = C_2H_5$, $C_{13}H_{16}O_6N_4$, à F 150°.

Nous poursuivons actuellement l'étude des propriétés physiques et chimiques de ces acides-aldéhydes dont aucun, à notre connaissance, ne semblait connu jusqu'à présent.

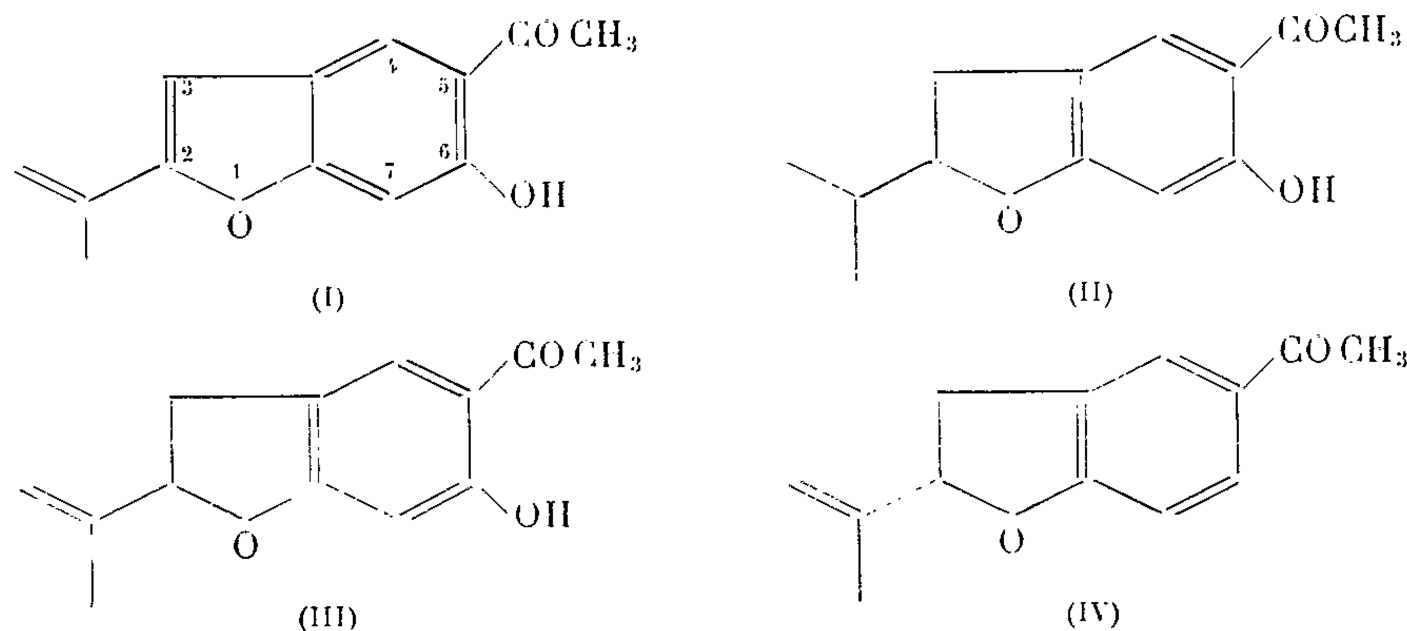
(*) Séance du 10 février 1964.
(1) F. SALMON-LEGAGNEUR et Y. LE GOFF, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1309.
(2) *Ber.*, 38, 1905, p. 2886.
(3) S. D. MIKHNO, V. M. BEREZOVSKIJ et N. A. PREOBRAZHENSKIJ, *Zh. obshch. Khim. S. S. S. R.*, 32, n° 9, 1962, p. 2829-2831.
(4) *Synthèses organiques*, Masson et Cie, Paris, II, p. 3.
(5) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 703.

(Laboratoire de Chimie I de la Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'isopropyl-2 acétyl-5 hydroxy-6 benzofuranne : un nouveau représentant de la famille de l'euparine.* Note (*) de MM. **Sidney Alford** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Roger Heim.

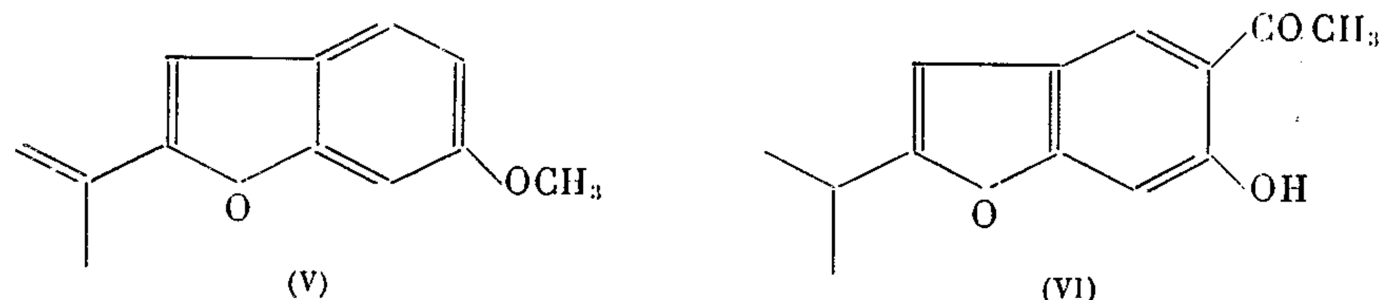
Alors que l'hydrogénation de l'euparine en présence de noir de palladium conduit à la tétrahydroeuparine, comme l'ont montré Robertson et Kamthong dès 1939 (1), le remplacement du palladium par le nickel de Raney permet d'isoler une dihydroeuparine non encore décrite dans la littérature. Ce nouveau composé, isomère de l'hydroxytrémétone récemment isolée par Bonner et coll. (2), a égale-été obtenu par déshydrogénation au palladium de la tétrahydroeuparine.

L'euparine a été extraite pour la première fois par Lloyd des racines d'une espèce d'eupatoire (*Eupatorium purpureum*) aux environs de 1870 (3). La structure (I) a été déterminée en 1939 par Kamthong et Robertson (1), qui ont également préparé la tétrahydroeuparine (II). Tout en admettant que l'hydrogénation catalytique de (I) en présence de palladium s'effectue en deux stades successifs, ces auteurs n'ont cependant pas isolé d'intermédiaire dihydrogéné. Un tel intermédiaire (III) vient d'être décrit tout récemment par Bonner et coll. (2), qui l'ont isolé d'une espèce américaine (*Eupatorium urticæfolium*) et l'ont appelé « hydroxytrémétone ». La trémétone elle-même (IV) est le principal constituant du « trémétol », c'est-à-dire de l'extrait brut toxique, responsable des nombreux empoisonnements mortels causés par cette plante (4).



Ayant remarqué au cours de recherches antérieures, que la réduction catalytique de l'isopropényl-2 méthoxy-6 benzofuranne (V) donne lieu à un palier très net après absorption d'une seule molécule d'hydrogène, à condition d'opérer en présence de nickel de Raney (5), nous avons pensé que l'euparine avait toutes chances de se comporter d'une façon analogue. En effet, dans ce cas, l'hydrogénation partielle s'est révélée possible également, et le composé isolé après fixation de deux atomes d'hydrogène répond effectivement à la formule brute $C_{13}H_{14}O_3$, qui est celle de l'hydroxytrémétone, mais ses propriétés sont différentes. Nous pouvons en

conclure qu'elle ne correspond pas à la structure (III), mais plutôt à celle de son isomère, l'isopropyl-2 acétyl-5 hydroxy-6 benzofuranne (VI).



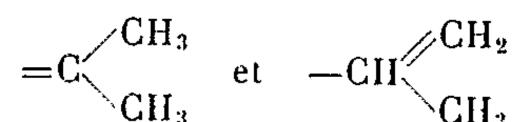
Pour prouver la structure de (VI), nous l'avons également préparé par une technique différente, consistant à chauffer la tétrahydroeuparine en tube scellé à 220° avec du noir de palladium; dans ces conditions la déshydrogénation s'effectue en position 2-3 de l'hétérocycle, et non pas au niveau du radical isopropyle qui est stable vis-à-vis de ce réactif. La position de la double liaison est confirmée par le spectre de résonance magnétique nucléaire :

1° présence d'un singulet à 6,43 p. p. m. (proton furannique);

2° présence d'un doublet correspondant à six hydrogènes, centré à 1,35 p. p. m. [groupement $(\underline{CH_3})_2$—CH]

3° présence d'un multiplet centré à 3,10 p. p. m. [$\underline{CH}$—$(CH_3)_2$]

La présence des groupements



est donc exclue.

Partie expérimentale. — *Tétrahydroeuparine* ($C_{13}H_{16}O_3$). — La technique décrite dans la littérature [1] a été modifiée de la façon suivante : une solution de 0,5 g d'euparine dans 15 ml d'alcool à 95° est traitée par 0,5 g de charbon palladié à 10 %, puis hydrogénée à la pression atmosphérique par 2 mol d'hydrogène. La durée de l'opération (40 mn environ) est plus courte dans ces conditions, et le produit obtenu est plus pur qu'en suivant la technique de Robertson.

Isopropyl-2 acétyl-5 hydroxy-6 benzofuranne ($C_{13}H_{14}O_3$). — *Première technique :* 2 g de nickel de Raney lavés deux fois à l'éthanol, sont ajoutés à une solution d'euparine (1 g) dans l'alcool à 95° (50 ml). Après absorption de 1 mol d'hydrogène à pression atmosphérique (durée : 30 mn environ), la solution est filtrée puis évaporée. Le résidu est recristallisé dans l'éther de pétrole. Il apparaît ainsi des prismes jaune pâle fondant à 62°.

La dinitro 2.4-phénylhydrazone de ce composé se présente sous forme d'aiguilles oranges fondant à 262°. Le spectre ultraviolet, dans l'éthanol absolu (maximums à 237 et 352 mμ, épaulement à 263 mμ) est nettement différent de celui de l'hydroxytrémétone (maximums à 236, 280 et 326 mμ). Le spectre infrarouge est différent également de celui de l'euparine et de la tétrahydroeuparine.

Par action de l'anhydride acétique en présence de pyridine, à 50° pendant 2 h, puis à température ordinaire pendant une nuit, il se forme un dérivé acétylé, $C_{15}H_{16}O_4$, qui après recristallisation dans l'alcool, se présente sous forme de prismes incolores fondant à 42°. Analyse : théorique %, C 69,21; H 6,20; trouvé %, C 69,37; H 6,16.

Deuxième technique : 0,1 g de tétrahydroeuparine est chauffé en tube scellé à 220° en présence de 0,1 g de charbon palladié à 10 % pendant 1 h. Après refroidissement, le contenu du tube est extrait par l'acétone, puis après évaporation de ce solvant, le résidu est recristallisé dans l'alcool dilué. La substance, obtenue sous forme d'aiguilles jaune pâle, est identique à celle qui a été préparée selon la première technique.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) B. Kamthong et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 925-936.
(2) W. A. Bonner, J. I. de Graw, D. M. Bowen et V. R. Shah, *Tet. Lett.*, 12, 1961, p. 417-420.
(3) H. Trimble, *Amer. J. Pharm.*, 62, 1890, p. 73.
(4) J. I. de Graw, Jr. et W. A. Bonner, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 1311-1314.
(5) S. Alford, *Thèse d'Université* (sous presse).

(Laboratoire de Chimie organique du Muséum National d'Histoire naturelle, Paris.)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Dérivés tri-β-picolinés et tétra-β-picolinés de l'iridium.* Note (*) de Mlle **Fernande Larèze**, présentée par M. Marcel Delépine.

De l'étude précédente des dérivés di-β-picolinés de l'iridium, l'auteur a porté ses investigations sur la possibilité de pousser plus loin l'introduction de la β-picoline. Les examens nouveaux ont porté sur l'intégration de trois et de quatre molécules de β-picoline dans les divers composés picolinés obtenus antérieurement : sels di-β-picolinés tétrachlorés, di-β-picolinés aquotrichlorés.

La substitution progressive, par la pyridine, des ions chlorure de l'ion hexachloroiridate (III) a conduit notamment à des complexes mono-, di- et tripyridinés ([1]) et, plus récemment, à des dérivés tétrapyridinés [([2]), ([3])]. Après avoir obtenu des composés di-β-picolinés ([4]), j'ai étudié les complexes tri- et tétra-β-picolinés, qui se distinguent des analogues pyridinés par des différences très nettes, tant en ce qui concerne leurs préparations que leurs propriétés.

Par réaction de la β-picoline avec les deux isomères *cis* et *trans* des tétrachloro di-β-picolinoiridates (III) de potassium, $K[Ir\beta\text{-}Pic_2Cl_4]$, et avec les deux isomères de l'aquotrichloro di-β-picolinoiridium (III), $Ir\,\beta\text{-}Pic_2\,(H_2O)\,Cl_3$, je n'ai pu isoler qu'un seul chlorure tétra-β-picoliné, alors que la pyridine a permis d'isoler les deux isomères tétrapyridinés ([2]). De plus, j'ai obtenu le composé tri-β-picoliné, en proportions très variables, selon la nature du complexe.

1. *Réaction de la β-picoline avec* $K[Ir\beta\text{-}Pic_2\,Cl_4]$. — *a.* $K[Ir\beta\text{-}Pic_2Cl_4]$ *trans*, rouge : On chauffe pendant 5 h, au bain-marie bouillant, une partie de ce complexe, une partie de β-picoline, 3 parties d'éthanol et 10 parties d'eau.

Le mélange dépose, après refroidissement, une poudre jaune grisâtre, le liquide étant jaune intense.

La partie solide, épuisée au chloroforme, laisse un résidu rose pâle (Rdt 10 %) qui est le composé $Ir\beta\text{-}Pic_2\,(H_2O)\,Cl_3$ *trans*, déjà décrit ([4]).

Le liquide réactionnel est ensuite épuisé au chloroforme jusqu'à décoloration complète de la phase aqueuse, qui est alors éliminée. Cet extrait est réuni à la solution chloroformique ci-dessus. Après évaporation, on recueille un produit brut de poids sensiblement égal à celui du sel initial. On le lave avec le minimum d'eau chaude; le résidu (Rdt 10 %), recristallisé dans l'éthanol absolu, donne $Ir\beta\text{-}Pic_3Cl_3$, jaune foncé, qu'on a identifié par son analyse, et que nous retrouverons plus loin. La solution aqueuse laisse déposer par refroidissement une autre quantité, qu'on filtre (Rdt 10 %), de $Ir\beta\text{-}Pic_2\,(H_2O)\,Cl_3$ *trans* ([4]). Le filtrat contient $[Ir\beta\text{-}Pic_4\,Cl_2]\,Cl$ en solution colloïdale; la cristallisation de ce sel ne se produit pas, quelle que soit la concentration. Par contre, l'addition

d'acide chlorhydrique, même en excès, la provoque instantanément (Rdt 70 %).

[Ir β-Pic$_4$Cl$_2$] Cl. 5H_2O, aiguilles jaune pâle, solubles dans l'eau, l'éthanol, le chloroforme, l'acétone, insolubles dans l'éther et le benzène. Calculé %, H_2O 11,70; (sel anhydre) Ir 28,65; C 42,96; H 4,17; N 8,36; Cl 15,86; trouvé %, H_2O 12,15; Ir 28,45; C 42,81; H 4,23; N 8,48; Cl 15,84 (5).

On peut remarquer que la préparation de ce composé tétra-β-picoliné est plus simple que celle du dérivé tétrapyridiné correspondant (2). Dans ce dernier cas, la réaction faite au bain-marie donne un complexe [IrPy$_4$Cl$_2$] [IrPy$_2$Cl$_4$], qui nécessite des chauffages répétés avec la pyridine, à l'autoclave, pour se transformer en [IrPy$_4$Cl$_2$] Cl.

J'ai transformé sans difficulté ce chlorure en nitrate et en picrate correspondants, par réaction à température ordinaire de HNO_3 dilué en excès, ou d'acide picrique en très léger excès.

(Ir β-Pic$_4$Cl$_2$) NO_3. 2H_2O, recristallisé dans l'eau acidulée par HNO_3, se présente en cristaux jaunes hexagonaux très allongés, moins solubles que le chlorure. Calculé %, H_2O 4,91; (sel anhydre) Ir 27,56; Cl 10,18; trouvé %, 4,82; Ir 27,23; Cl 10,03.

[Ir β-Pic$_4$Cl$_2$] [$C_6H_2(NO_2)_3O$], recristallisé dans l'éthanol aqueux, est en petits prismes jaunes, très réguliers. Ir calculé %, 22,26; trouvé %, 22,11.

b. K [Ir β-Pic$_2$Cl$_4$] *cis*, orangé : Les conditions opératoires sont analogues aux précédentes, mais on n'utilise pas d'éthanol et le chauffage est réduit à 1 h 30 mn. La solution obtenue est évaporée à sec et le résidu repris au chloroforme pour éliminer KCl. Après évaporation du solvant, la masse visqueuse obtenue est additionnée d'éthanol absolu, ce qui provoque la cristallisation de la majeure partie de Irβ-Pic$_3$Cl$_3$. On évapore l'éthanol et traite le résidu par une petite quantité d'eau bouillante. Le résidu est constitué par Irβ-Pic$_3$Cl$_3$, dont le rendement global est de 30 % et qui a été identifié par son analyse. La solution aqueuse, additionnée d'un peu de HCl, laisse cristalliser [Irβ-Pic$_4$Cl$_2$] Cl (Rdt 10 %), identifié par l'analyse.

2. *Réaction de la β-picoline avec* Irβ-Pic$_2$(H_2O)Cl$_3$. — *a.* Irβ-Pic$_2$(H_2O)Cl$_3$ *trans* : On chauffe, pendant 2 h au bain-marie bouillant, Irβ-Pic$_2$(H_2O)Cl$_3$ *trans* avec 2 parties de β-picoline, 20 parties d'eau et 15 parties d'éthanol.

Le mélange, concentré à moitié environ et refroidi, laisse déposer 7 % de Irβ-Pic$_3$Cl$_3$ (après recristallisation dans l'éthanol absolu).

Ir β-Pic$_3$Cl$_3$. Ir calculé %, 33,26; trouvé %, 33,17.

Par concentration jusqu'à très petit volume, on isole 35 % de [Irβ-Pic$_4$Cl$_2$] Cl. 5H_2O, qui a été purifié par l'eau acidulée et analysé.

Ir β-Pic$_4$Cl$_2$] Cl. 5H_2O. Calculé %, H_2O 11,70; (sel anhydre) Ir 28,65; Cl 15,86; trouvé %, H_2O 12,04; Ir 28,49; Cl 15,78.

Ir β-Pic$_4$Cl$_2$] NO_3. Obtenu par action de HNO_3 sur le complexe ci-dessus, il est anhydre, contrairement au nitrate précédent. Calculé %, Ir 27,56; Cl 10,18; trouvé %, Ir 27,60, Cl 10,06.

b. Irβ-Pic_2 (H_2O) Cl_3 *cis* : La réaction est analogue à la précédente. En concentrant la solution au tiers, on recueille directement 18 % de Irβ-Pic_3Cl_3 pur, bien cristallisé. Les eaux mères sont évaporées à sec, le résidu est repris à l'eau chaude; on filtre et épuise la solution au chloroforme. Cet extrait chloroformique, à nouveau évaporé à sec, se dissout complètement dans l'eau chaude; l'addition d'un peu de HCl provoque presque instantanément la cristallisation de [Irβ-Pic_4Cl_2] Cl (Rdt 25 %).

3. *Réaction de la β-picoline avec* β-PicH[Irβ-Pic_2Cl_4]. — *a*. β-PicH [Irβ-Pic_2Cl_4] *trans* : Ce complexe (1 partie) est chauffé pendant 2 h à l'autoclave à 130°, avec 1 partie de β-picoline et 100 parties d'eau.

Après refroidissement, il se dépose un peu de Irβ-Pic_2 (H_2O) Cl_3 *trans*, qu'on élimine par filtration. On extrait ensuite au chloroforme, évapore le solvant et recueille environ 40 % de Irβ-Pic_3Cl_3 brut. On le recristallise dans l'éthanol absolu; il y a un léger résidu constitué par Irβ-Pic_3(H_2O)Cl_3 *trans* (Rdt global 9 %).

L'évaporation des eaux mères initiales donne un produit jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans tous les solvants usuels, sauf la β-picoline qui le dissout un peu; il représente 26 % du complexe mis en réaction. Ce corps, chauffé à 130° avec de la β-picoline et de l'eau, ne conduit, après élimination d'une résine insoluble dans l'acétone, qu'à une très petite quantité de [Irβ-Pic_4Cl_2] Cl. Par contre, traité par l'acide nitrique au tiers, il se transforme en Irβ-Pic_2Cl_4 ([4]), violet, insoluble; de la solution filtrée, on ne retire que [Irβ-Pic_4Cl_2] NO_3 impur.

Par analogie avec le cas de la pyridine, on peut conclure que le corps insoluble est constiuté en majeure partie par le complexe [Irβ-Pic_4Cl_2] [Irβ-Pic_2Cl_4].

b. β-PicH [Irβ-Pic_2Cl_4] *cis* : La réaction, effectuée dans des conditions analogues à la précédente, fournit exclusivement Irβ-Pic_3Cl_3, qui cristallise directement par refroidissement (Rdt 75 %). La concentration des eaux mères n'a donné qu'un résidu visqueux dont il n'a pas été possible d'isoler d'autre produit.

Les spectres infrarouges des échantillons de Irβ-Pic_3Cl_3 obtenus à partir des deux isomères de β-PicH [Irβ-Pic_2Cl_4] sont identiques; ceux des échantillons provenant des autres matières premières présentent des différences sensibles, ce qui trahit peut-être la présence des deux isomères possibles, bien que je n'aie pu distinguer des formes cristallines ou des solubilités différentes.

Dans la série pyridinée, on a constaté la rétrogradation des deux isomères [IrPy_4Cl_2] Cl en IrPy_3Cl_3 par chauffage à 180° avec la pyridine ([3]). Il semble que la réaction soit plus difficile dans la série β-picolinée car, après chauffage avec la β-picoline à 180°, pendant la même durée (48 h),

le complexe $[Ir\beta\text{-}Pic_4Cl_2]Cl$ est retrouvé à peine transformé comme le montre la comparaison des spectres infrarouges.

La meilleure méthode de préparation, en ce qui concerne ce dernier, est celle où l'on fait réagir la β-picoline sur $K[Ir\beta\text{-}Pic_2Cl_4]$ *trans*.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) M. Delépine, *in* P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 19, p. 559-574

(2) M. Delépine et Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3912.

(3) M. Delépine et Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3772.

(4) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2396.

(5) Analyse organique due au Service Central de Microanalyse du C. N. R. S.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones,*
Collège de France.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du sulfanilamide* β. Note (*)
de MM. **Marc Alleaume** et **Joseph Decap**, présentée par M. Jean Wyart.

Le sulfanilamide-para, de formule $(H_2NSO_2)\,C_6H_4(NH_2)$, présente trois formes cristallines. La forme α possède la symétrie du système orthorhombique, les formes β et γ, celle du système monoclinique.

Les paramètres de maille de la forme β sont :

$a = 9{,}000 \pm 0{,}005$ Å,	$d_{\text{théorique}}$: 1,507;
$b = 9{,}015 \pm 0{,}005$ Å,	$d_{\text{mesurée}}$: 1,5;
$c = 10{,}05 \pm 0{,}001$ Å,	4 mol par maille;
$\beta = 111°30' \pm 10'$.	Groupe de symétrie : $P\,2_1/c$.

Les facteurs de structure ont été obtenus à partir de rétigrammes de De Jong, par comparaison visuelle.

L'étude des projections $x'y$O et Oyz' de la fonction de Patterson a fourni l'hypothèse de départ.

L'affinement à trois dimensions a porté sur 693 facteurs de structure indépendants observés. Il a été effectué par la méthode des moindres carrés sur ordinateur I. B. M. 1620. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été introduits dans ces calculs. Après avoir affiné les positions atomiques, puis les facteurs d'agitation thermique isotrope, nous avons introduit 6 atomes d'hydrogène sur 8 par fonction différence.

Le facteur de reliabilité final est de 0,126.

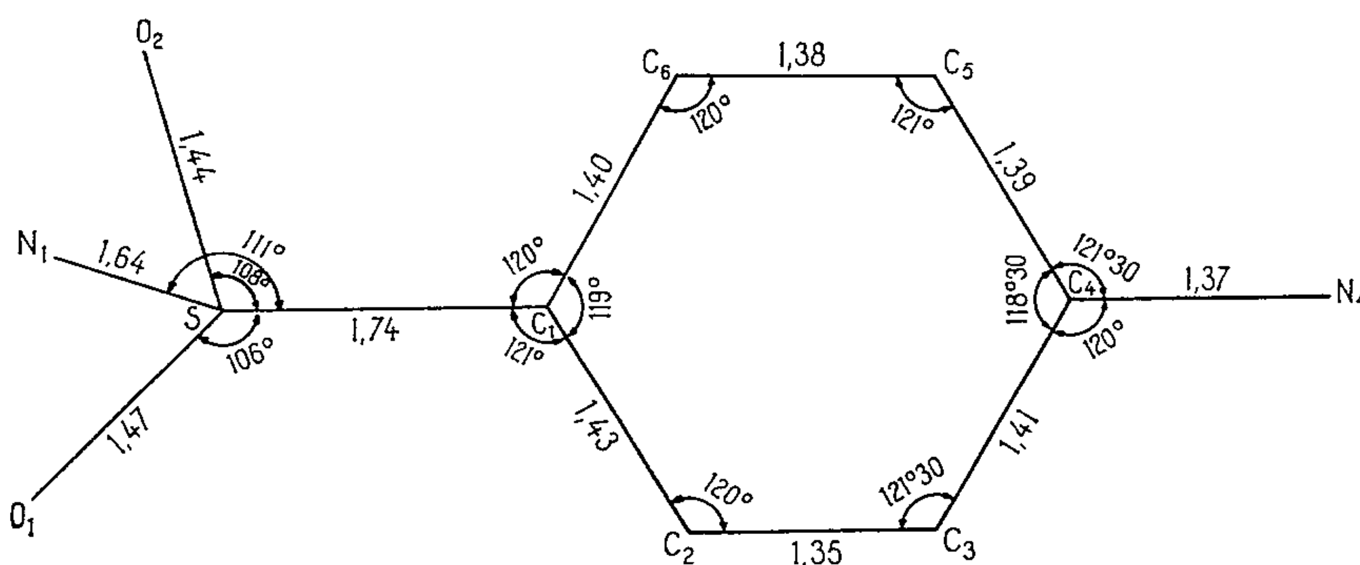


Fig. 1. — Distances interatomiques dans la molécule.

Les valeurs finales des paramètres sont les suivantes :

	X.	Y.	Z.	B.	Écart au plan moyen (Å).
S	0,0826	0,8534	0,2879	2,30	0,04
O_1	0,0082	0,8613	0,1317	2,80	1,04
O_2	0,1179	0,9906	0,3668	2,70	0,22
N_1	0,9600	0,7620	0,3446	3,10	—1,40
N_4	0,6909	0,5334	0,4095	3,40	0,04
C_1	0,2609	0,7575	0,3253	2,40	0,01
C_2	0,2670	0,6237	0,2515	2,40	—0,02
C_3	0,4066	0,5514	0,2821	2,60	—0,03
C_4	0,5501	0,6064	0,3846	2,40	0,01
C_5	0,5433	0,7346	0,4594	2,45	0,00
C_6	0,3998	0,8065	0,4346	2,60	—0,05
H_2	0,1580	0,5790	0,1780	2,40	-
H_3	0,4080	0,4330	0,2260	2,40	-
H_5	0,6570	0,7800	0,5360	2,40	-
H_6	0,3950	0,9200	0,4940	2,40	-
H_7	0,9700	0,7260	0,4400	2,40	-
H_8	0,9210	0,6770	0,2740	2,40	-

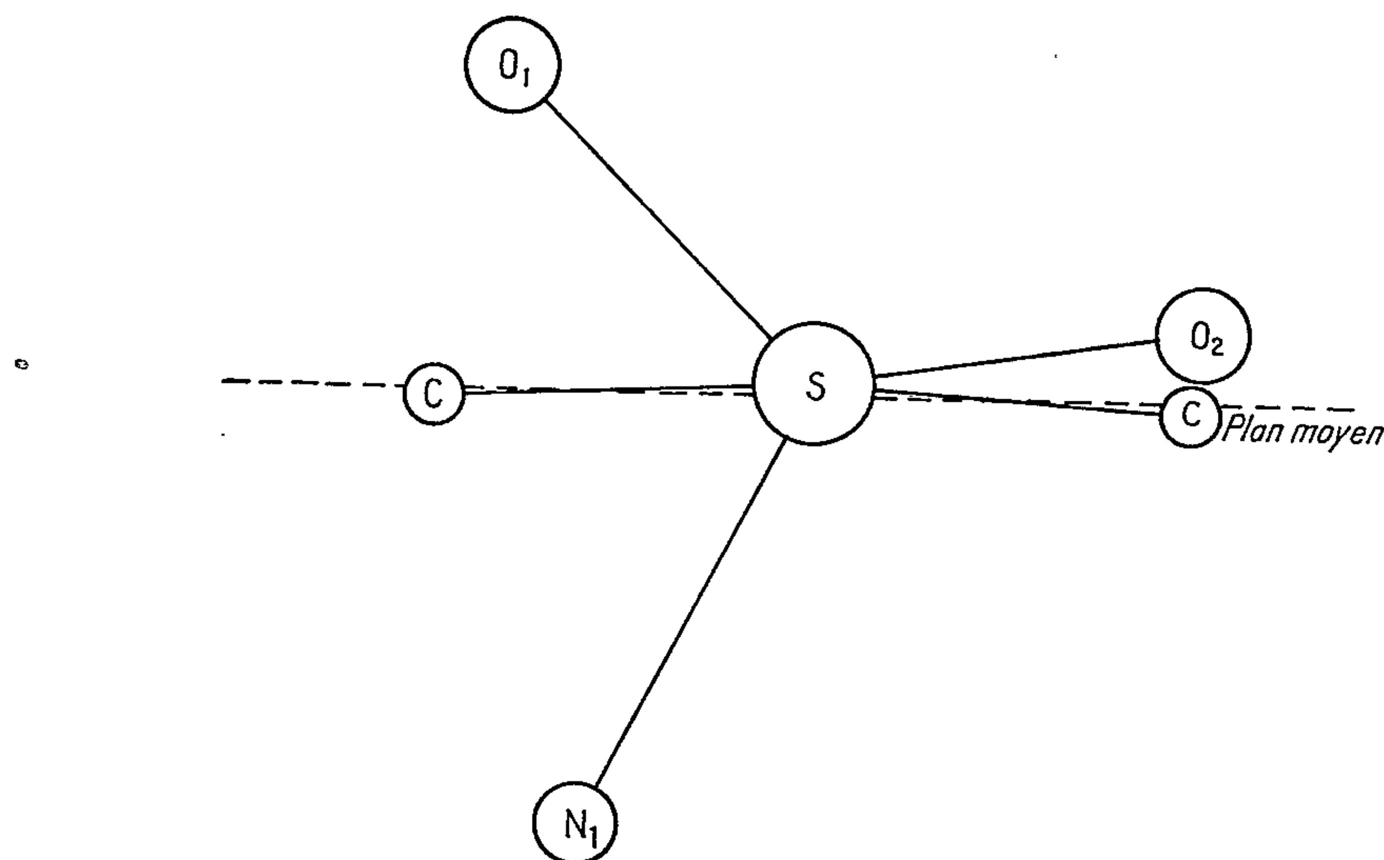


Fig. 2. — Orientation du tétraèdre SO_2N par rapport au plan moyen de la molécule.

La figure 1 montre les distances interatomiques déterminées, la figure 2 situe la position du tétraèdre par rapport au plan moyen de la molécule.

Les distances intermoléculaires les plus intéressantes s'observent entre les atomes d'azote et les atomes d'oxygène des molécules voisines.

La figure 3, représentant la projection Oyz de la structure met en évidence ces liaisons.

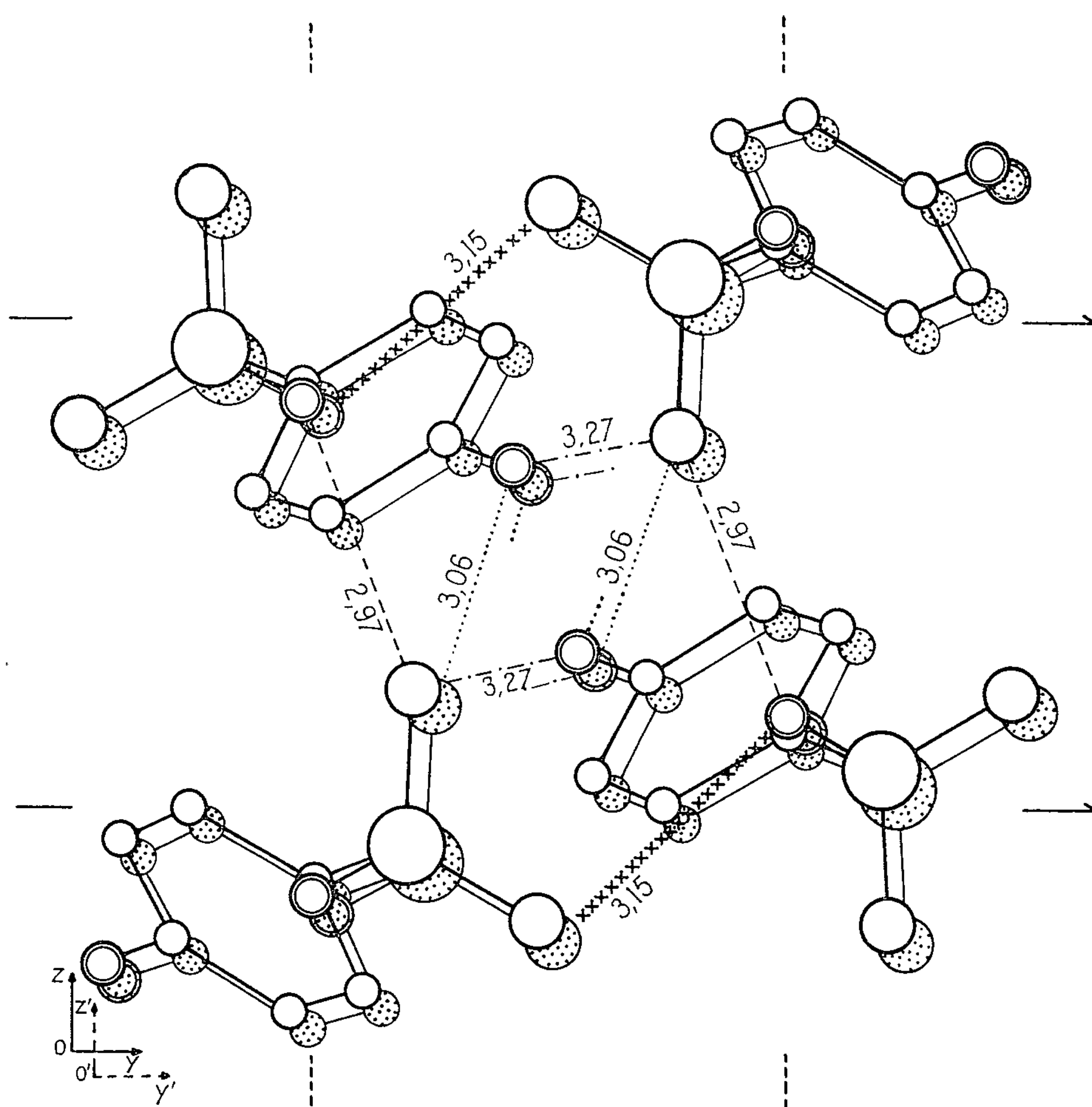


Fig. 3. — Distances intermoléculaires les plus courtes.
Deux mailles superposées ont été représentées.

(*Laboratoire de Cristallographie,*
Faculté des Sciences de Bordeaux.)

(*) Séance du 3 février 1964.

GÉOLOGIE. — *Volcanisme cambrien dans le massif ancien du Haut Atlas occidental.* Note (*) de M. **Jean-Paul Schaer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le Haut Atlas occidental, le volcanisme a marqué de ses produits, à des degrés divers, toutes les formations comprises entre le Précambrien III et l'Ordovicien. Des accumulations de matériel pyroclastique furent très importantes durant le Géorgien. La datation de ces épisodes est faite par les Archéocyathes trouvés sur place et surtout par comparaison avec les niveaux de tufs rencontrés dans les séries fossilifères de l'Anti-Atlas.

Les divisions stratigraphiques majeures, proposées ou retenues par G. Choubert (1) dans le domaine de l'Anti-Atlas : le Précambrien III, l'Adoudounien et le Cambrien ont pu être retrouvés avec assez de facilité dans les masses peu transformées et peu tectonisées du bloc oriental du massif ancien du Haut Atlas ou promontoire de l'Ouzellarh (2). Dans le bloc occidental du massif ancien du Haut Atlas, entre le couloir d'Argana et le n-Fiss, du fait d'une tectonique intense, d'un métamorphisme certain, beaucoup d'incertitudes se sont maintenues, en particulier celles concernant la reconnaissance et la datation des traces d'activités volcaniques anciennes. L. Neltner (3) avait signalé le premier la présence de laves associées à des calcaires phylliteux dans l'anticlinal du Tinerguet. J. Dresch (4) précisait que ces formations volcaniques et d'autres rencontrées dans cette partie de la chaîne étaient incluses dans des séries sédimentaires rapportées au Cambrien inférieur et que, par cela, elles s'opposaient aux laves massives reconnues dans le massif de l'Ouzellarh (Précambrien III). Dans le bloc occidental, passée cette époque des grandes reconnaissances, des études plus locales et plus précises ont pu être entreprises. Elles montrèrent presque toutes la grande abondance des phénomènes volcaniques dans les séries anciennes. E. Raguin (5) reconnut le premier la présence de laves à Azegour. Un peu plus tard, F. Permingeat (6) montrait leur diversité et insistait sur leur association avec des roches pyroclastiques qui passent aux schistes et calcaires considérés comme cambriens, géorgiens probablement. Dans la terminaison sud-occidentale du Haut Atlas primaire, G. de Koning (7) relevait la grande richesse des roches volcaniques (laves et tufs). Il attribuait à l'Adoudounien la base de la série et montrait, grâce à la présence d'archéocyathes et de trilobites, que l'activité volcanique avait été surtout importante au Cambrien inférieur et qu'elle s'était poursuivie jusqu'au Cambrien moyen. Partant de ces données, de l'étude de photographies aériennes et d'observations faites dans l'Anti-Atlas, G. Choubert et Mlle A. Faure-Muret (8) concluaient, en 1956, pour le domaine du Haut Atlas, à une vaste extension d'un complexe volcanique datant de la fin du Cambrien inférieur.

Au cours des trois dernières années, après avoir parcouru la plus grande partie des régions comprises entre le couloir d'Argana et le bassin du

n-Fiss, il devient de plus en plus clair que les formations volcaniques y sont fréquentes, localement très importantes, et qu'elles se rencontrent à plusieurs niveaux. Elles sont formées quelquefois par des laves, mais le plus souvent par des produits pyroclastiques qui s'associent aux roches sédimentaires de toute la série stratigraphique qui va du Précambrien III Cambrien moyen compris. Dans ce secteur, le volcanisme, de composition très variable, souvent dacitique, mais comprenant également des trachytes, des andésites et des basaltes semble avoir atteint son paroxysme au cours du Cambrien inférieur.

Sur la bordure ouest du massif de l'Ouzellarh, le volcanisme se reconnaît dans les trois complexes stratigraphiques qui surmontent les grosses accumulations de laves et de tufs rhyolitiques et andésitiques du Précambrien III.

1. *Adoudounien.* — Dans l'Agoundis, l'Ounein et le Taziougt les produits pyroclastiques se trouvent associés aux sédiments calcaires et aux schistes lie-de-vin. Ils sont particulièrement abondants vers la base de la formation, ainsi que dans les parties supérieures. Un amincissement de niveaux calcaires repères en direction de l'Est, l'augmentation de puissance de certains horizons de matériel volcanique dans la même direction, font admettre que les centres d'émission devaient se situer dans cette direction. Sur cette bordure ouest de l'Ouzellarh, on en arrive à considérer que la séparation entre l'Adoudounien et le Précambrien III n'est peut-être pas toujours chronologique, mais peut correspondre à des oppositions de faciès contemporains.

2. *Cambrien inférieur.* — Dans l'Ounein et le Taziougt, au-dessus de l'Adoudounien schisto-calcaire et volcanique dans lequel la présence de structures (Stromatolites) est très fréquente, se place un nouveau complexe volcanique qui grâce à ses teintes sombres un peu rougeâtres, offre une unité stratigraphique facilement repérable. On y trouve des laves, des conglomérats, des tufs [R. Moussu ([9])]. Une faible intercalation calcaire, placée près du sommet, nous a fourni en deux endroits des Archéocyathes. Au-dessus de ce complexe volcanique, d'épaisseur variable, se placent des schistes verts dont la base comprend localement des lumachelles roses de trilobites, très riches en *Paradoxides*. De ce fait, l'épisode volcanique semble ici pouvoir être rapporté dans son ensemble au Cambrien inférieur, qui ne serait représenté que par ces faciès en dehors de très minces lentilles ou horizons carbonatés, fort heureusement fossilifères.

3. *Cambrien moyen.* — Dans les territoires situés un peu plus au Nord (Amesrhouni, Tkent, Azzadene), des schistes verts associés à des roches volcaniques reposent par place directement sur le Précambrien III. La base de la série semble représenter le Géorgien tout à fait supérieur, qui, ici, comme en d'autres endroits du Maroc, montre un caractère transgressif. Plus haut dans la série, des niveaux peu épais de laves et de tufs se ren-

contrent encore au-dessus de schistes verts à *Paradoxides* et prouvent la poursuite de l'activité volcanique pendant une partie au moins du Cambrien moyen.

Dans le Sud-Ouest du massif occidental du Haut Atlas, le Géorgien est très riche en roches volcaniques : laves et surtout tufs et conglomérats. Par contre, ni le Précambrien III, ni l'Adoudounien ne semblent affleurer dans cette partie de la chaîne. Les andésites reconnues par H. et Mme G. Termier (10) au Tizi Oufra forment avec d'autres roches les galets d'un conglomérat à ciment de tuf qui offre des analogies nombreuses avec les formations rapportées ici au Cambrien inférieur. D'autre part, dans la suite des affleurements que G. de Koning rattache à l'Adoudounien, des lentilles calcaires contiennent des Archéocyathes. Ces fossiles, étudiés par Mme F. Debrenne, semblent indiquer, par comparaison avec les faunes de Sidi-Moussa d'Aglou, une appartenance à la zone VI de P. Hupé (11).

Dans toute cette partie du Haut Atlas, le Cambrien inférieur, dont on n'a pas pu reconnaître la base, paraît extrêmement épais. Bien que les effets de la tectonique rendent les estimations assez délicates, il semble que les dépôts de cette série ont dû représenter à l'origine des accumulations de près de 5 000 m. L'importance des roches volcaniques, des produits pyroclastiques surtout, y est considérable puisqu'elles peuvent représenter dans certains secteurs la moitié, voire les deux-tiers, des séries affleurantes. Ce Cambrien inférieur puissant et volcanique s'étend sur presque tout le Haut Atlas entre le couloir d'Argana et le n-Fiss. Une zone où les roches volcaniques sont particulièrement bien représentées s'étend à travers la chaîne en allant du jbel Aouline au Sud-Ouest à la région d'Azegour en passant par l'Erdouz. On remarquera que c'est sur cet axe que se place le granite hercynien du Tichka qui granitise et métamorphise très souvent les complexes volcaniques. La localisation du granite, dont l'histoire est complexe, n'est peut-être pas sans relation avec les accumulations de matériel volcanique. De part et d'autre de cet axe, les formations volcaniques perdent de la puissance : Tizi n-Tabgourt au Nord-Ouest, jbel Ouchedden au Sud-Ouest. A l'extrême Nord-Ouest du massif occidental, près d'Imi-n-Tanoute, on ne retrouve plus de laves ni de tufs; les assises que nous pensons pouvoir rapporter au Cambrien inférieur sont ici représentées par des grès arkosiques dont les feldspaths pourraient provenir de remaniements de matériel volcanique mêlé à d'autres apports détritiques importants. Dans l'ensemble du bloc occidental du Haut Atlas, ce sont les Archéocyathes qui permettent pour le moment de rattacher au Cambrien inférieur toute cette activité volcanique. Bien que le nombre de gisements de ces fossiles aille en augmentant, ils sont encore trop peu nombreux pour qu'on puisse les utiliser pour conclure que le volcanisme fut actif pendant toute l'époque géorgienne. C'est la reconnaissance de minces niveaux de tufs présents dans tous les étages du Cambrien inférieur fossilifère de l'Anti-Atlas qui permet de soutenir cette façon de voir.

En 1954, G. Choubert et P. Hupé ([12]) signalaient la présence d'importantes masses de tufs dans la partie sommitale du Cambrien inférieur de l'Anti-Atlas occidental. G. Choubert ([13]) précisait ensuite que les premières manifestations lointaines d'un volcanisme, dont il fallait probablement rechercher les centres vers le Nord, se retrouvaient jusque dans la zone VI de Hupé. Au cours d'une visite récente faite dans la bordure nord de l'Anti-Atlas, le long de la plaine du Souss, en compagnie de G. Choubert, Mme et M. M. Debrenne, nous avons constaté que des niveaux de tufs souvent très purs et très frais, parfois nettement remaniés et mélangés à d'autres apports détritiques, se rencontrent du sommet du Cambrien inférieur jusqu'aux zones III, probablement II, de la classification de P. Hupé ([11]). Comme aucun appareil volcanique n'a été reconnu dans ces régions, ces faciès volcanogènes du Cambrien inférieur de l'Anti-Atlas sont certainement les traces lointaines de l'activité reconnue dans le Haut Atlas qu'elles permettent ainsi de dater avec plus de précision.

Ainsi il devient de plus en plus certain que le massif du Haut Atlas occidental représente dans l'histoire du Cambrien du Maroc une province particulière qui a pu influencer les domaines de sédimentation du Sud comme du Nord (Jebilet) par des apports feldspathiques importants.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) In *Lexique stratigraphique international*, IV. Afrique, 1956, fasc. I *a* (Maroc), p. 1 et 115.

(2) F. Proust, *Thèse Sciences*, Montpellier, 1961.

(3) *Notes et Mém. Serv. Mines et Carte géol. Maroc*, n° 42, 1938.

(4) *Thèse Lettres*, Paris, 1941.

(5) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 15, 1945, p. 365.

(6) *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 141, 1957.

(7) *Leidse Geol. Mededelingen*, 23, 1957, p. 1-209.

(8) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2735.

(9) *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 145, 1956.

(10) *Pétrogenèse*, Masson, Paris, 1956, p. 459.

(11) *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 103, 1952 et *Int. geol. Congr.*, Report 21e sess., Norden, 1960, part VIII, p. 75-85.

(12) *Comptes-rendus*, 239, 1954, p. 1817.

(13) *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 144, 1959.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

GÉOLOGIE DE LA MÉDITERRANÉE. — *Le problème du Calabrien et du Sicilien dans les Alpes-Maritimes.* Note (*) de M. **Georges Iaworsky**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Le problème de l'âge des hauts niveaux marins quaternaires à faune banale ou chaude, signalés entre Nice et Menton, est-il séparé de celui du Calabrien et du Sicilien dont on a nié l'existence dans cette région vu l'absence de gisements à faune caractéristique froide ?

La découverte de nouveaux gisements grâce à des travaux d'urbanisme permettrait de suggérer une solution.

Pour déterminer l'altitude certaine, atteinte par le stationnement d'une mer quaternaire nous nous sommes imposé comme règle de ne considérer comme telle que celle où le cordon littoral coïncide avec la limite supérieure des perforations de lithodomes sous une couverture continentale intacte.

A Nice, sur les pentes du mont Alban à l'altitude de 83-85 m, le long de la moyenne corniche, nous voyons sur plus de 100 m en direction Nord-Sud un cordon littoral puissant de 2 à 3 m. Il s'étale sur un talus de calcaire jurassique perforé jusqu'au niveau de 82,5 m avec des coquilles intactes de *Lithophaga lithophaga* L. et, dans les alvéoles vides, de très nombreuses coquilles de *Arca plicata* Chem., jamais encore signalée dans le Quaternaire ancien de nos côtes méditerranéennes, mais qui vit actuellement dans les mers tropicales.

Au niveau de 74 m, le plus bas atteint par le terrassement, contre la falaise du même calcaire, s'étale un long crassat d'huîtres, épais d'environ 0,80 m d'*Ostrea cucullata* Born, avec quelques formes de passage entre cette dernière et *Gryphæa virleti* Deshayes à teste très épais qui ont dû lutter contre l'envasement progressif.

Un calcaire organogène à très gros galets roulés, perforés, à sa base, puissant de 2 à 3 m lui succède avec des massifs très importants de *Cladocora cespitosa* Ehrb., madreporaire qu'on rencontre sporadiquement actuellement le long des rives méridionales de la Corse.

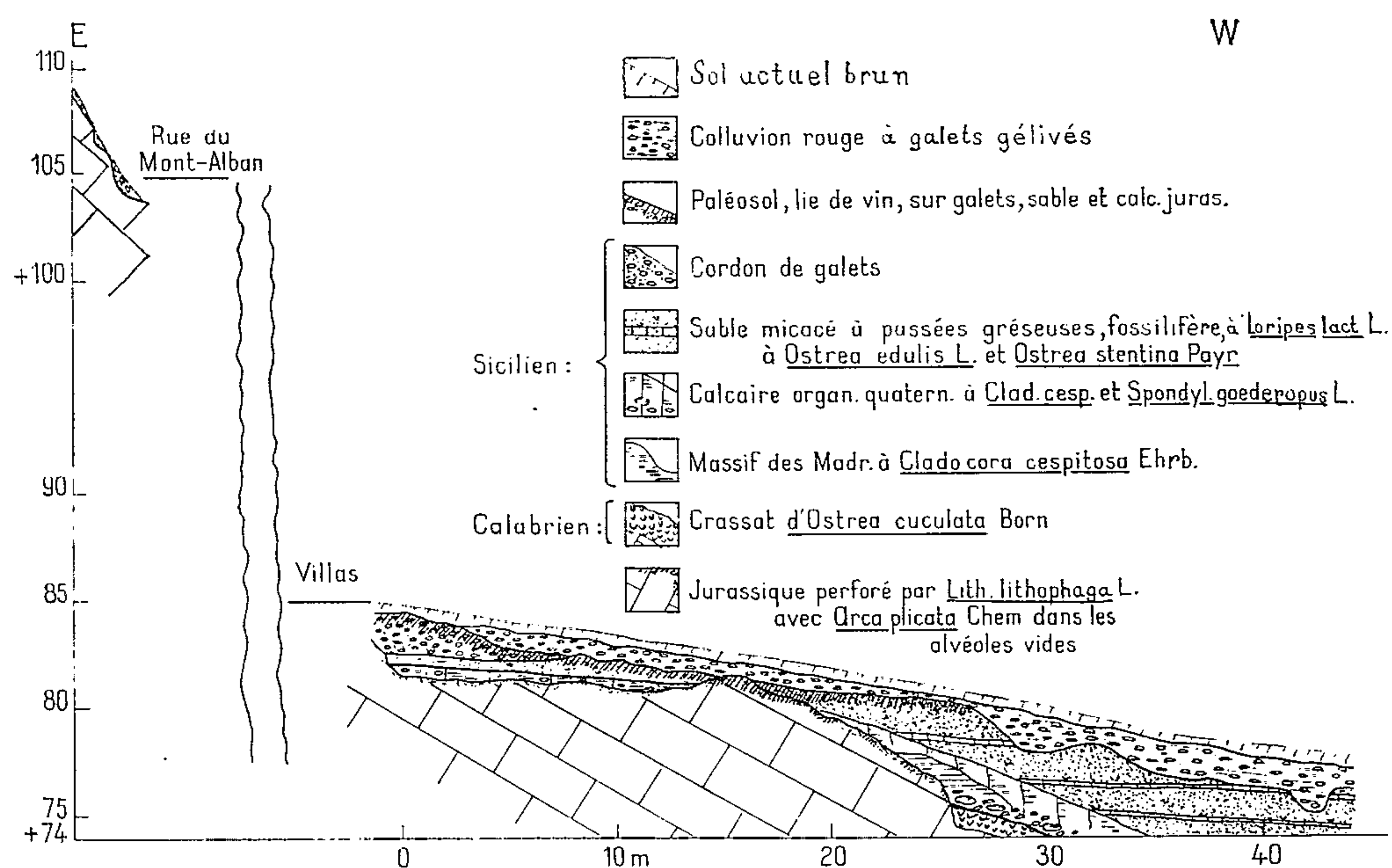
Le tout est noyé par des sables marneux gris jaune, micacés, meubles, à deux ou trois passées gréseuses quasiment horizontales, à peine inclinées vers l'Ouest, c'est-à-dire vers le Paillon. Ils m'ont livré des coquilles de *Chlamys varia* L., *Chlamys multistriata* Poli., *Anomia ephipium* L., *Spondylus gæderopus* L., *Ostrea stentina* Payr., *loripes lacteus* L. ([1]); de très nombreuses *Ostrea edulis* L., quelques *Ostrea lamellosa* Br., et une forme gérontique d'*Ostrea lamellosa* à affinités pliocènes ([2]); quelques foraminifères : *Elphidium crispum* L., *Streblus beccarii* Liss., et *Rotalia* cf. *ammoniformis* d'Orb., correspondant à une zone très littorale ([3]).

Les galets calcaires du cordon littoral très inégalement cimenté, qui succèdent au sable, sont bien conservés, mais les galets en granite et en roches cristallophylliennes se désagrègent au toucher.

Un grand paléosol rouge, très évolué, descendant la pente Est-Ouest du mont Alban affecte le cordon, les sables et les pointements du calcaire jurassique.

Une colluvion rouge *à galets gelivés* ravine le tout.

Le caractère transgressif de cette mer quaternaire chaude à cycle complet qui n'a pas dépassé l'altitude de 83-84 m est difficilement contestable et son stationnement a dû être prolongé.



Rappelons que sur la même verticale, à l'altitude de 100-110 m on aperçoit les traces d'une autre formation (sans faune) de galets beaucoup plus altérés, manifestement plus ancienne. Et, en contrebas, toujours sur la même verticale, le gisement de Terra Amata nous a permis d'étudier un cordon littoral à l'altitude de 23 à 25 m, sous-jacent à une couverture continentale intacte, fossilifère et archéologique [G. Iaworsky, 1959 (4) et 1961 (5)]. L'industrie de la dune, rissienne à biface primitif, non roulée, nous a permis de dater ce cordon comme correspondant à l'inter-glaciaire Mindel-Riss.

Donc la formation de 83-84 m et celle au-dessus seraient plus anciennes.

A Monaco, l'altitude exacte de la formation très littorale à très faible pente (de 5 à 6°), sur le substratum crétacé arasé par le ressac de la mer à 83-84 m [E. Bonifay, G. Iaworsky et P. Mars, 1958 (6)] a pu être précisé grâce à de très importants travaux de terrassement actuels. Elle est identique à celle de Nice. Elle passe à une formation supralittorale et à + 85 m

à une très importante stratigraphie continentale intacte faite de dunes et lœss durcis, de croûtes et de paléosols très rouges, couleur lie-de-vin. Ajoutons à la liste déjà publiée ([7]) : *Colombella rustica* L. et *Tricolia* sp., et les foraminifères, surtout des *Anomalinidæ* (*Cibicides lobatulus* W. et J.) et des *Miliolidæ* (*Quinqueloculina seminulum* L., *Q. vulgaris* d'Orb., *Q.* cf. *longirostra* d'Orb. avec, en outre, quelques *Elphidium crispum* L., (*Elphidiidea*) et *Rotalia beccarii* L. (*Rotaliidæ*) ([8]).

Sur la même verticale plus haut, les travaux de transformation d'une maison à la limite de Monaco et de Beausoleil, rue Malbousquet, nous ont permis d'observer dans un abri sous roche, sous un paléosol rouge, à l'altitude de 106-108 m, une formation de calcaire marin jaune et rose à galets qui nous a livré : *Pecten maximus* L., *Chlamys varia* L., *Pecten opercularis* L. ([2]), *Lima lima* L. (ridula), *Mytilus galloprincialis* Lmk., *Diadora* (*Fissurella*) sp., quelques fragments de *cardium* ou *cardita* ([1]) et d'assez nombreuses *Milioles* avec quelques *Elphidium* ([8]). Ce dépôt de caractère à peine moins littoral, et distinct de celui du boulevard de Belgique, lui serait antérieur.

Rappelons que sur la même verticale, à Monaco comme à Nice, le stationnement de la mer à l'altitude de 23 m est connu depuis longtemps.

Quel âge peut-on suggérer pour les stationnements à 83 et à 108 m ? La faune est banale; témoins d'une mer plus chaude que l'actuelle et du Tyrrhénien I. On connaît en Italie, en sédimentation continue ou discontinue, les phases ultimes de transgressions sicilienne et calabrienne à faune dépourvue d'hôtes nordiques succédant aux dépôts à faune froide [A. C. Blanc, E. Tongiorgi et L. Trevisan, 1952 ([9]), 1954 ([10]); R. Selli et G. Ruggieri, 1948 ([11])]. Rien ne s'oppose donc à ce que le rivage de 83 m dans les Alpes-Maritimes corresponde à la phase transgressive ultime du Sicilien supérieur dont il indiquerait la hauteur atteinte dans les Alpes-Maritimes. Les galets gélivés de la colluvion à Nice témoigneraient du début de la glaciation de Mindel, comme le lœss et éboulis cryoclastiques qui ravinent les grès marins du boulevard de Belgique à Monaco.

L'âge du gisement de 108 m de la rue de Malbousquet ne saurait pas être le même que celui des grès littoraux et supralittoraux du boulevard de Belgique qui s'étalent en contrebas et que nous avons retrouvés, à la même altitude, au Sud du rocher du Jardin exotique sous une très importante couverture continentale (dune, lœss, paléosol, éboulis). Sa faune est banale, mais nous savons — M. Gignoux l'a déjà indiqué — que *Pecten maximus* apparaît en Méditerranée au Calabrien et P. Mars a insisté dans une étude récente sur le fait que le Calabrien supérieur en Italie est sans hôtes nordiques [P. Mars, 1963 ([12])]. On pourrait donc proposer pour le gisement de Malbousquet l'âge du Calabrien supérieur et suggérer le même âge au calcaire détritique à *Miliolidæ* de la rue des Martyres (à Beausoleil), et aux perforations de lithodomes de la falaise creusée dans le poudingue

de Roquebrune à l'Est du pont de Ramengao à la hauteur de 108 m. Rappelons que c'est au même niveau de 106 à 108 m que se trouve, dans la grotte du Vallonet à Roquebrune, le dépôt sableux à *Ostrea cuculata* et *Ostrea Gryphæa virleti*, sous-jacent aux dépôts continentaux à faune villafranchienne [S. Gagnière, H. de Lumley et R. Pascal, 1963 ([13])]. Le crassat d'huîtres à mont Alban, à *Ostrea cuculata* et aux formes proches d'*Ostrea* (*Gryphæa*) *virleti*, sous-jacent aux galets de la phase transgressive du Sicilien, serait un lambeau du Calabrien supérieur préservé, à l'abri d'une petite falaise, de l'érosion lors de la régression post-calabrienne.

Il nous paraît donc possible de conclure que, dans les Alpes-Maritimes, la transgression sicilienne n'a pas dépassé l'altitude de 84 m et les dépôts situés à l'altitude de 106 à 110 m seraient d'âge calabrien supérieur, suivis d'une régression dont l'importance reste à déterminer.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) Détermination P. Mars.

(2) Détermination G. Lecointre.

(3) Détermination Mme Y. Le Calvez.

(4) G. Iaworsky, *Bull. Mus. Anthrop. préhist. Monaco*, no 6, 1959, p. 185-204.

(5) G. Iaworsky, *C. R. som. S. G. F.*, 1961, p. 197.

(6) E. Bonifay, G. Iaworsky et P. Mars, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3359.

(7) *Patella ferruginea* Lmk., *Diodora græca* L., *Monodonta* Born., *Gibbula* sp., *Mitrella gervillei* Payr., *Conus ventricosus* Gm., *Arca* sp., *Mytilus* sp., *Loripes lacteus* L., *Cardium tuberculatum* L.

(8) Détermination Mme L. Blanc-Vernet.

(9) A. C. Blanc, E. Tongiorgi et L. Trevisan, *C. R. N. XIXe Cong. géol. intern.*, Alger, 15, 1952, p. 218-228.

(10) A. C. Blanc, E. Tongiorgi et L. Trevisan, *Le Pliocène et le Quaternaire aux alentours de Rome* [*Livret-Guide IVe Cong. I. N. Q. U. A.* (Rome-Pise), 1954].

(11) R. Selli et G. Ruggieri, *Il Pliocene et Il Postpliocene dell Emilia* (*Rep. XVIIIe inter. geol. Congr.*, London, 1948).

(12) P. Mars, *Rec. Trav. Mar. End. Bull.*, 28, fasc. 43, 1963.

(13) H. de Lumley, S. Gahnière et R. Pascal, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4261.

(*Musée d'Anthropologie préhistorique de Monaco.*)

STRATIGRAPHIE. — *Précisions sur la transgression du Cambrien inférieur dans l'Anti-Atlas occidental.* Note (*) de M. **Georges Choubert**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des observations nouvelles permettent de définir la limite inférieure du Cambrien dans l'Anti-Atlas occidental.

Jusqu'à ces derniers temps la base du Cambrien inférieur de l'Anti-Atlas a été mal précisée. Parmi les trois séries qui font suite au Précambrien et précèdent les premières couches à Trilobites, à savoir, la série des « calcaires (dolomies) inférieurs », la série « lie-de-vin » et la série des « calcaires supérieurs » qui totalisent (à l'Ouest) plus de 3 000 m de sédiments, seule la première était classée avec certitude dans l'Infracambrien (Adoudounien) ([1]). Les deux autres étaient attribuées avec doute au Cambrien inférieur ou, tout au moins, au cycle sédimentaire qui se termine par le Cambrien inférieur.

Une telle attribution a été motivée par la présence de quelques gisements d'Archéocyathes dans les montagnes calcaires qui bordent la plaine du Sous et surtout celle de Tiznit (par exemple le gisement de la piste de Talaïnt au Tazeroualt) qui, apparemment, se situaient très bas dans les séries. Dans ces régions la majeure partie du Cambrien inférieur est envahie par un régime subrécifal, entièrement calcaire, et l'établissement d'une stratigraphie précise y rencontrait quelques difficultés. Or les études paléontologiques entreprises par Mme Debrenne sur les Archéocyathes de ces gisements ont démontré qu'il s'agissait déjà de niveaux du Cambrien inférieur. En effet, les faunes reconnues étaient celles qui, dans la coupe classique d'Amouslek, caractérisent les intercalations calcaires des zones II et III de P. Hupé ([2]) (« série schisto-calcaire »).

D'autre part, des études sur le terrain et sur photographies aériennes ont permis d'individualiser au sommet de la série des « calcaires supérieurs » une assise de calcaires résistants noirs, d'une trentaine de mètres d'épaisseur, qui forme des corniches et des entablements sur tout le pourtour de l'Anti-Atlas occidental. Généralement oolithiques, ils s'intercalent entre les « calcaires supérieurs » proprement dits et la série « schisto-calcaire » correspondant aux trois premières zones à Trilobites de P. Hupé ([3]). Cette assise résistante est particulièrement nette sur le flanc sud de l'Anti-Atlas, où la série des « calcaires supérieurs » se termine par une alternance de schistes et de calcaires. Au Nord, le long de la bordure des plaines du Sous et de Tiznit, quand les « calcaires supérieurs » sous-jacents deviennent dolomitiques, elles se reconnaît aussi très facilement.

L'étude plus détaillée de ces calcaires noirs a été entreprise en novembre 1963 en compagnie de Mme F. Debrenne et de M. Debrenne, ainsi que de MM. Thiers et Rabaté, sur le flanc sud de l'Anti-Atlas.

Sur tout le pourtour de l'Anti-Atlas cette assise contient des Archéocyathes et doit donc être rattachée au Cambrien inférieur. Ces fossiles apparaissent à quelques 10 m au-dessus de sa base et deviennent immédiatement très abondants. Par contre, on ne rencontre nulle part d'Archéocyathes dans les « calcaires supérieurs » proprement dits.

Les quelques trois ou quatre premiers mètres de ces calcaires noirs comportent toujours des niveaux calcaires bréchoïdes, voire conglomératiques. En outre, on observe dans certains bancs des passées de sable grossier quartzeux ou quartzo-feldspathique, ainsi que des hard-grounds ferruginisés. Cette sédimentation troublée fait bientôt place à des calcaires noirs oolithiques ou à concrétions d'algues. Peu après apparaissent les Archéocyathes. Une telle succession, avec quelques variantes locales, se retrouve dans toutes les coupes. La généralité de cette sédimentation troublée avec ses niveaux détritiques peut être interprétée comme un faciès de transgression.

On peut donner comme exemple la coupe de Tazemmourt où ces calcaires très riches en Archéocyathes (déjà récoltés jadis par J. Abadie), précèdent immédiatement la zone I à *Fallotaspis tazemmourtensis*. Les brèches et conglomérats qui en forment la base sont ici particulièrement bien développés et leur contact avec les « calcaires supérieurs » dolomitisés est bien apparent.

Ainsi s'individualise au sommet des séries calcaires de l'Anti-Atlas la transgression du Cambrien inférieur. L'assise des calcaires noirs constitue la base de ce nouveau cycle sédimentaire, cycle complètement indépendant de celui des « calcaires supérieurs » qui, lui, débute avec la série « lie-de-vin ». Entre ces deux cycles sédimentaires se place une nette interruption de sédimentation qui traduit une régression de très vaste envergure au cours de laquelle tout le domaine de l'Anti-Atlas a dû émerger entièrement. Par opposition à la régression de la série « lie-de-vin » cette émersion n'a pas été soulignée par des dépôts continentaux, ni par des conglomérats et de ce fait est passée inaperçue jusqu'à présent.

Il est vraisemblable que cette émersion a été provoquée par une légère phase orogénique. En effet, l'étude des photographies aériennes révèle des aspects discordants en plusieurs points de l'Anti-Atlas. Le plus remarquable à cet égard est l'un des synclinaux situés au Nord-Est d'Ifrane. Cependant des études ultérieures devront confirmer cette discordance, prouver sa généralité et déterminer l'importance de cette phase.

On peut supposer dès à présent que la minéralisation plombozincifère ou cuprifère connue dans l'Adoudounien ([4]) est en rapport avec ces mouvements. En effet, l'âge géochronologique de la galène de la mine de Goundafa, en imprégnation dans les « calcaires supérieurs », est voisin de 600 M. A. ([5]). C'est là une confirmation de l'appartenance de cette série à l'Infracambrien. Nous proposerons de l'inclure dans l'Adoudounien dont elle formerait la partie supérieure. La série des « calcaires (dolomies)

inférieurs » deviendra alors de l'Adoudounien inférieur. C'est sur ce puissant ensemble adoudounien (infra-cambrien) que s'étala la transgression cambrienne, notamment son assise de calcaires noirs de base.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) G. CHOUBERT, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 100, 1952, p. 97-107; *Colloque internat. C. N. R. S.*, Paris, 1957, 1958, p. 143-157.

(2) F. DEBRENNE, Renseignements oraux; *Thèse* en préparation, 1963; P. HUPÉ, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 103, 1952, p. 41-296.

(3) P. HUPÉ, *Ibid.* La série « schisto-calcaire », représentant l'ensemble des trois premières zones à Trilobites du Cambrien inférieur de l'Anti-Atlas, a été appelée par P. Hupé le sous-étage Amouslekien (21e *Congrès Géol. Internat.*, Copenhague, Part VIII, 1960, p. 75-85).

(4) W. CHAZAN, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 120, p. 97-126; 20e *Congrès Géol. Internat.*, Mexico, Sect. 13, 1956 (1959), p. 75-90.

(5) G. CHOUBERT, F. G. HOUTERMANS, F. EBERHART, J. GEISS et P. SIGNER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 286. Cependant, les constantes utilisées pour le calcul de l'âge conventionnel des plombs communs étant changées, l'âge de la galène du Goundafa est de 570 ± 70 M. A. au lieu de 520 ± 70 M. A. donné en 1956.

(*Service de la Carte géologique du Maroc.*)

STRATIGRAPHIE. — *La transgression ordovicienne dans la Sierra de Mestanza (Espagne méridionale)*. Note (*) de M. **Emmanuel Bouyx**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La transgression ordovicienne dans la Sierra de Mestanza débute par une série rouge qui pourrait représenter le *Tremadoc*.

J'ai déjà indiqué les grandes lignes de la géologie de cette région où l'Ordovicien repose en discordance sur des schistes et grès azoïques, les Schistes de l'Alcudia, à laquelle j'ai attribué un âge Précambrien (1).

La cartographie d'un secteur de la sierra, au Sud de Puertollano, à l'aide de photographies aériennes et une série de coupes de détail, permettent de préciser les différents éléments qui marquent la transgression des grès à *Cruziana* sur les schistes de l'Alcudia.

On reconnaît successivement de bas en haut :

1° *Une série détritique de base*, épaisse de 30 à 50 m et constituée généralement par des grès grossiers en bancs de 20 cm à 1 m, fréquemment colorés en rose par des oxydes de fer et présentant parfois une belle stratification entrecroisée. Localement la base de cette série comporte plusieurs bancs d'un véritable conglomérat (galets de quartzite ou de grès dont la taille atteint 20 cm, unis par un ciment gréseux grossier). Il est particulièrement net au ravin de la Posadilla (2) et sur les pentes de El Venero. Ailleurs, il peut se réduire à de minces alignements de galets qui déterminent des passées conglomératiques au sein des grès, ou même à quelques galets isolés dispersés dans la masse gréseuse.

Un autre faciès caractéristique de cette série est constitué par des grès à graviers (grès contenant des galets de quartz ou de quartzite dont la taille n'excède pas 1 à 1,5 cm). Alors que le conglomérat, lorsqu'il existe, est toujours localisé à la base, les grès à graviers se rencontrent indifféremment à tous les niveaux. Il arrive même qu'ils constituent en partie le ciment du conglomérat : dans le sentier del Barranquillo, par exemple.

2° *Un niveau de schistes gréseux de couleur rouge violacé :* Sa puissance est assez variable. Estimée à 35 ou 40 m à l'Ouest (au-dessus du village d'Hinojosas), elle atteint 80 m à l'Est (ravin et pentes de El Venero).

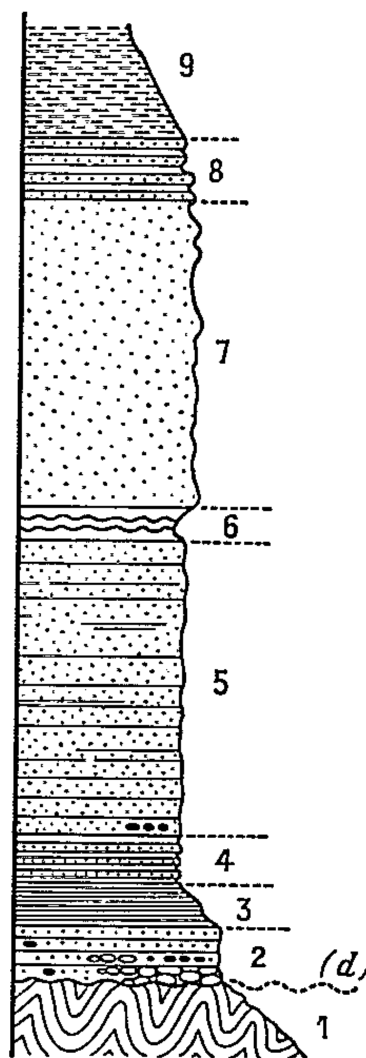
Ce niveau, qui présente une schistosité oblique très prononcée, a livré de nombreuses pistes et terriers, des *incertæ sedis* de type *Harlania*, et de rares lingulidés jusqu'ici indéterminables. Au microscope, la roche apparaît tantôt comme un grès très fin constitué par des grains de quartz anguleux de 50 à 100 μ environ, tantôt comme une pélite micacée lorsque le grain devient plus fin et la muscovite abondante. La coloration est due aux oxydes de fer qui imprègnent le ciment.

La moitié inférieure de la formation est constituée sur des schistes gréseux seuls. Puis des bancs de grès viennent alterner avec eux. D'abord assez

minces (10-20 cm), ils deviennent progressivement plus épais (50-80 cm) et, vers le haut, prennent un plus grand développement (1 à 1,5 m), le schiste étant alors réduit à quelques passées très minces (5-20 cm).

On entre insensiblement dans le troisième ensemble.

3° *Les grès à Cruziana*, qui sur plusieurs centaines de mètres d'épaisseur, constituent la grande masse de l'Ordovicien inférieur. Vers le milieu de la série, il existe un niveau bien individualisé épais de 20 à 40 m et formé par des bancs de grès plus minces et quelques passées schisto-gréseuses. On y remarque, à la face inférieure de quelques bancs, de nombreuses empreintes de grandes *Cruziana*, notamment à l'Ouest du Puerto del Roble, au pied de la cote 1035 sur la pente Est de l'arroyo de la Galapaguerra, et au Sud de la cote 1026 au-dessus du village d'Hinojosas.



L'Ordovicien inférieur dans la Sierra de Mestanza.

1, schistes de l'Alcudia; 2, série détritique de base de l'Ordovicien (30 à 50 m); 3, schiste rouge (20 à 40 m); 4, alternances de schiste rouge et de grès (20 à 40 m); 5, grès inférieurs (2 à 300 m); 6, niveau à *Cruziana* (20 à 40 m); 7, grès supérieurs (2 à 300 m); 8, alternances schisto-gréseuses (50 m); 9, schistes à *Calymene*.
(*d*), discordance à la base de l'Ordovicien.

Ce repère permet de distinguer deux ensembles dans la masse des grès :

a. Les grès inférieurs (du schiste rouge au niveau à *Cruziana*). Ils se présentent généralement en bancs de 1 à 2 m et contiennent de fréquentes intercalations de schistes gréseux. Ils conservent encore — surtout vers leur base — un caractère fortement détritique, avec des grès graveleux.

b. Les grès supérieurs (au-dessus du niveau à *Cruziana*), caractérisés par une plus grande homogénéité, un grain plus fin et une plus grande épaisseur des bancs (jusqu'à 4 ou 5 m). Ils forment les sommets qui dominent la plaine de Puertollano.

La présence du niveau à *Cruziana* n'est pas limitée à la Sierra de Mestanza : je l'ai également rencontré, à proximité de Puertollano, dans la partie Ouest de la Sierra de Calatrava (au Nord des cotes 862 et 932 à l'Ouest du Fraile et près de la casa de Las Morrillas, au Nord du Vallelargo). Il constitue donc un intéressant repère stratigraphique dans l'Ordovicien inférieur de ce secteur de la province de Ciudad Réal.

4° *Une alternance de schistes gréseux et de bancs de grès* d'épaisseur réduite (50 cm en moyenne) forme, sur une cinquantaine de mètres, un passage insensible aux schistes à *Calymene* de l'Ordovicien moyen. Ce niveau de transition contient en abondance des Pistes, des traces de type *Rouaultia Rouaulti* et de très beaux « ripple marks » à la base des bancs de grès. Souvent recouvert par des éboulis, on peut cependant l'observer sur la route de Puertollano à Mestanza, quelques centaines de mètres avant le col.

Il arrive parfois que le schiste rouge compris entre la série détritique de base et les grès à *Cruziana* semble reposer directement sur les terrains plus anciens. J'ai déjà signalé ce fait ([2]), en indiquant qu'il pourrait être un équivalent de la série détritique de base. Même dans ce cas, à la base du schiste rouge, quelques bancs d'un grès tendre, peuvent représenter la série détritique de base alors très réduite.

Partout ailleurs, la superposition des deux ensembles est indiscutable :

Dans le ravin de l'arroyo del Venero, on relève de bas en haut la coupe suivante :

1° des grès grossiers à pendage 70-80° Nord;

2° des schistes rouges (40 m environ) et, leur faisant suite, des alternances de schistes rouges et de grès (40 m environ);

3° la masse des grès à *Cruziana*.

Dans tout ce secteur, ou les pendages sont forts, la série schisto-gréseuse rouge n'est pas recouverte par des éboulis, et l'on peut donc observer sa position stratigraphique entre le niveau détritique de base et les grès à *Cruziana*. Plus à l'Ouest, les pendages sont faibles, et le niveau rouge presque entièrement masqué par des blocs de grès éboulés des crêtes. Mais de rares affleurements permettent cependant de vérifier sa présence au-dessus de la série détritique de base. Sur les pentes de Morro de la Fuente, par exemple, le niveau de base apparaît sous forme d'une barre de grès avec des intercalations de grès à graviers; au-dessus, des éboulis recouvrent une zone plus tendre où, dans un sentier, affleure le schiste rouge. On le retrouve aussi, dans le sentier de la Posadilla, au-dessus du conglomérat de base. Enfin, au bord de l'arroyo de la Galapaguerra,

100 m environ au-dessous de la route d'Hinojosas, on retrouve la succession de l'arroyo del Venero (grès, schiste rouge, alternance de schiste rouge et de grès, grès à *Cruziana*), mais avec une notable diminution de l'épaisseur du schiste qui ne dépasse pas en cet endroit 40-50 m.

Par contre, au pied du mont Hinojar, un accident tectonique bouleverse les rapports du schiste rouge avec les grès à *Cruziana*, et sur une cinquantaine de mètres, la superposition semble anormale. Mais les rapports normaux des deux séries se retrouvent rapidement vers l'Ouest. Au fond de l'arroyo del Barranco, le niveau rouge présente les mêmes pendages que les grès à *Cruziana* et au pied de la cote 1034, au-dessus du village de Cabezarrubias, ces derniers le surmontent en concordance. Dans tout ce secteur, la série détritique de base, masquée par des éboulis, n'est malheureusement pas visible.

J'ai longuement insisté sur les rapports du schiste rouge avec la série détritique de base et les grès à *Cruziana*, car ils lui confèrent une grande importance stratigraphique.

Sa position est analogue à celle qu'occupe, dans le massif armoricain, la série des « schistes pourprés » située au-dessus des poudingues qui suivant les endroits marquent la transgression ordovicienne, soit sur le Briovérien, soit sur le Cambrien. De plus, la similitude des rares faunes connues dans les deux séries accentue cette analogie.

En insistant sur le fait qu'elle est toujours « génétiquement liée à l'Ordovicien et représente le départ de la transgression marine silurienne », P. Pruvost rapporte au *Tremadoc* la série pourprée armoricaine ([3]).

Un raisonnement analogue conduit à envisager également un âge *Tremadoc* à la série détritique de base et aux schistes rouges de la Sierra de Mestanza étant bien entendu qu'en l'absence de preuve paléontologique, il ne s'agit là que d'une hypothèse, cependant très vraisemblable.

Or on connaît un schéma identique au Portugal. L'Ordovicien y est transgressif sur les « schistes et grauwackes anté-ordoviciens » dont l'âge serait Algonquien et Cambrien inférieur, et C. Teixeira indique qu'à Buçaco, les conglomérats et arkoses de base qui représentent « probablement » le Trémadoc, sont surmontés par des grauwackes lie le vin ([4]).

L'existence de couches schisteuses rouges ou violacées à la base des quartzites à *Cruziana*, connue depuis longtemps dans le massif armoricain, signalées au Portugal et décrites dans cette Note pour la Sierra Morena, apparaît donc comme un fait assez fréquent en Europe occidentale.

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) E. Bouyx, *C. R. som. Soc.. géol. Fr.*, n° 3, 1961, p. 64.

([2]) E. Bouyx, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 6, 1959, p. 154.

([3]) P. Pruvost, *Ann. Hebert et Haug*, 9, 1959, p. 1 à 10.

([4]) C. Teixeira, *Bol. Soc. Géol. Port.*, 13, fasc. III, 1960, p. 229.

(*Laboratoire de Géologie à la Sorbonne.*)

STRATIGRAPHIE. — *Note préliminaire sur l'âge des terrains de l'*Estrato cristallino *affleurant au Nord-Ouest de la province de Huelva (Espagne).* Note (*) de M. **Jean-Pierre Bard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la région de Aracena-Cortegana, au Nord-Ouest de la province de Huelva, affleure un complexe de roches métamorphiques groupées sous la légende *Estrato cristallino* par les auteurs de la carte d'Espagne ([1]) au 1/1000 000. Ce complexe se prolongerait vers le Portugal et serait d'âge cambrien.

Vers Cortegana les roches du complexe de roches métamorphiques désigné sous le nom d'*Estrato cristallino* affleurent suivant une bande Est-Ouest de 25 km de large; cette bande diminue d'importance vers l'Est où elle a environ 2 km de largeur. Cette diminution est en rapport :

1° d'une part, avec une tectonique en écailles Est-Ouest intense et l'intrusion d'un granite (granite de Campofrio);

2° d'autre part, surtout, avec un abaissement des degrés du métamorphisme. Dans cette région de faible métamorphisme, on reconnaît divers niveaux repères se rattachant, par l'intermédiaire d'une structure synclinale Est-Ouest à des terrains d'âge cambrien qui apparaissent plus au Nord dans la région de Cala [([2]), ([3])]. Une coupe Nord-Sud (Cala-Higuera de la Sierra) montre une grande similitude entre la lithologie des deux flancs de ce synclinal. Le flanc Sud est légèrement métamorphisé, mais permet de reconnaître :

a. les schistes grauwackeux et les quartzites du Géorgien moyen;

b. les bancs calcaires et dolomitiques du Géorgien supérieur;

c. les schistes colorés de l'Acadien inférieur au sommet desquels s'intercalent des « schistes diabasiques » et des roches vertes du cortège ophiolitique.

A partir de cette coupe, au fur et à mesure qu'on se dirige vers l'Ouest, on assiste progressivement au métamorphisme croissant de ces niveaux du Cambrien. On voit, en particulier, les schistes de l'Acadien se charger de micas et les bancs calcaro-dolomitiques se transformer en cipolins à minéraux.

Ce phénomène est en relation avec des sills de granites de plus en plus nombreux, à partir d'Almonaster-la-Réal, quand on se dirige vers le Portugal. Les degrés du métamorphisme augmentent lorsqu'on s'approche de ces sills, et selon la nature lithologique des sédiments originels, on peut avoir toute une série de roches : schistes sériciteux, chlorito-schistes, quartzites, micaschistes à deux micas, leptynites, gneiss fins, micaschistes à amphiboles, amphibolites, cipolins, « épidiorites », « épigabbros », diorites quartziques orientées, granites orientés à amphibole. Ce complexe, en outre, est mylonitisé.

Conclusion. — Il ressort de ces observations que l'*Estrato cristallino* du Nord de la Province de Huelva :

1° est composé de roches aux faciès très variés, dont le métamorphisme est en relation étroite avec des sills de granite;

2° qu'il englobe des terrains Cambrien inférieur et moyen, ce qui détermine son âge.

De plus, cet *Estrato cristallino* se poursuit (région de [(4), (5)] Cortegana vers le Portugal) dans la province du Haut-Alentejo, où C. Teixeira décrit, sous le terme de « Complexe cristallophyllien ancien « anté-paléozoïque, des façiès très semblables à ceux de l'*Estrato cristallino*. La continuité apparente dans l'espace entre ces deux formations d'une part, l'analogie de faciès d'autre part, font penser qu'il s'agit d'une seule et même formation.

On est donc tenté d'attribuer un âge cambrien inférieur et moyen aux roches semblables à celles de l'*Estrato cristallino* qui affleurent dans le « Complexe cristallophyllien » du Sud du Portugal.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) *Mapa géologico de Espana y Portugal*, échelle 1/1000 000, Madrid, 1955.

(2) F. LOTZE, *Das Kambrium Spaniens*, Akademie der Wiss. u. der Litt., Mainz, 1961.

(3) H. SCHNEIDER, *Altpaleozoïkum bei Cala in der westlichen Sierra Morena*, Dissertation, Berlin, 1939.

(4) C. TEIXEIRA, *Notas sobra a géologia de Portugal*, Lisboa, 1953-1955.

(5) *Lexique stratigraphique international, Europe*, vol. I, fasc. 10 *a-b*.

(*Laboratoire de Géologie générale, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la morphogenèse des versants cryogéniques de nivellement par éboulis* (« *Versant de Richter* »). Note (*) de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Les caractéristiques de ces Versants ont été données dans une Note précédente (¹).

1. Les facteurs de la morphogenèse. — Ils peuvent se déduire assez facilement de ces caractéristiques.

1° *Il faut exclure, d'entrée de jeu, des facteurs tels que* le vent, la glace ou la dissolution karstique. La désagrégation chimique, même si elle joue un rôle en terrain cristallin (Troodos) ne peut expliquer ce type de Versant. Le ruissellement aréolaire donne, lui aussi, des glacis, mais on ne saurait confondre ces derniers avec ceux dont il est question ici (²). Quant au ruissellement linéaire, il incise les Versants et se trouve, par conséquent, pareillement exclu.

2° *Restent comme facteurs possibles d'explication : la pesanteur* agissant, soit sous forme de chute libre de fragments rocheux, soit sous forme de glissement plus ou moins rapide de ceux-ci, *et l'usure du relief* par choc ou frottement de ces mêmes fragments. *L'outil du nivellement est donc constitué par les éboulis* qui ne peuvent être dus qu'à la gélifraction. Tout l'indique d'ailleurs : l'inclinaison du Versant à 35°, angle minimal pour lequel peut avoir lieu la chute libre des pierres; l'existence de couloirs d'éboulis dans les reliefs résiduels qui dominent les Versants; le débouché de ces couloirs au fond de la concavité des croissants; la moindre usure du relief situé dans le prolongement des points où les croissants se recoupent; la présence fréquente d'une nappe ébouleuse, constituée uniquement de matériel non arrondi (à l'exception de quelques fanglomérats remployés).

3° L'énorme volume des éboulis cimentés ou compactés, à côté de celui, dérisoire, des éboulis actuels qui les recouvrent, montre que *la gélifraction était intense au moment du façonnement des Versants*; la cryoclastie est, au contraire, très faible à l'heure actuelle bien qu'elle se fasse sentir jusqu'à 500 m d'altitude sur la face Nord du Troodos. Le nivellement qui atteint le niveau de la mer n'a donc pu avoir lieu que pendant les périodes froides, correspondant aux glaciations. On a vu précédemment (³) que ces périodes avaient été effectivement, en Méditerranée orientale, des périodes de gélifraction intense et cela, jusqu'au niveau de la mer. L'existence dans les Alpes, à une altitude assez élevée, d'immenses nappes d'éboulis actuels, en tout point semblables aux nappes anciennes de la Méditerranée orientale, confirme tout à fait cette manière de voir.

2. LE PROCESSUS DU NIVELLEMENT. — Le fait que la chute libre des éboulis exige, pour avoir lieu, une pente dont l'inclinaison soit égale ou supérieure à 35°, amène à envisager successivement deux cas :

1° *Cas des Versants dont l'inclinaison est égale ou supérieure à 35°.* — Deux facteurs d'évolution entrent en jeu dans ce cas :

A. *Le déchaussement :* Lorsqu'il y a gélivation de la paroi d'un relief, tout fragment de rocher qui se trouve sur un profil transversal de plus de 35°, est déchaussé progressivement et finit par tomber vers l'aval sous l'effet de la pesanteur. Ce déchaussement joue de manière équivalente en tout point de la paroi rocheuse; ainsi s'explique que le nivellement puisse atteindre le sommet lui-même de la paroi et que puissent être façonnés des cônes parfaits ou des vallées en V parfait.

Le déchaussement cependant ne peut pas être l'unique facteur du nivellement du Versant. S'il était seul à agir, en effet, les parties nivelées apparaîtraient par places discontinues et à n'importe quelle altitude du relief primitif; les parties nivelées les premières seraient celles qui, à l'origine, sont les plus proches d'une ligne droite, inclinée à 35° et passant par le niveau de base. Or, on a vu que le nivellement ne se propageait jamais ainsi, mais au contraire, de manière continue et de bas en haut, à partir du niveau de base de la paroi, ou à partir d'un niveau de base secondaire (corniche ou bosse interrompant momentanément le Versant). En réalité, il faut tenir compte non seulement du déchaussement des blocs, mais encore de l'action que ceux-ci exercent sur le relief en roulant ou bondissant dessus.

B. *L'usure par le frottement des éboulis :* Cette usure est considérable. Elle produit l'élimination, par brisure, des aspérités sur lesquelles viennent buter les fragments rocheux; ceux-ci, quand ils tombent, au contraire, sur une surface sans aspérité, l'écaillent ou la fendillent, ce qui facilite d'autant l'action du gel par la suite; quand les blocs ne font que rouler, ils reproduisent ces actions en petit par une sorte de rabotage général de la pente. En même temps, les éboulis se fragmentent et diminuent progressivement de taille.

L'usure varie en fonction des facteurs suivants : a. La masse de chaque bloc rocheux : C'est une valeur relativement constante, car la taille des blocs gélivés ne varie que dans les limites relativement étroites pour une même roche; *b. Le nombre des blocs qui passent par un point du relief :* Il augmente, au contraire, régulièrement et jusqu'à des chiffres élevés au fur et à mesure qu'on va de l'amont à l'aval du relief considéré. Chaque point de la surface topographique voyant passer en effet tous les blocs déchaussés à l'amont, le nombre de ces blocs est forcément d'autant plus grand que le point se trouve plus près du niveau de base; *c. La vitesse des blocs qui croît avec la dénivellation parcourue par eux :* Elle a donc tendance à être maximale au bas de la pente. On constate donc que sur

trois facteurs qui interviennent dans l'usure des Versants, deux ont tendance à croître très fortement quand on va de l'amont à l'aval. Il est à noter aussi qu'il peut y avoir sur le pourtour du relief, des *zones de passage privilégiées, pour les éboulis* : anciens talwegs, diaclases et, en général, tout creux transversal du relief primitif. *Par là, s'expliquent les croissants avec leurs arêtes et les chicots qui prolongent leurs pointes, de même que le nivellement et l'élargissement de certains de ces creux transversaux qui créent ainsi de petits emboîtements.*

Le processus décrit ici cesse cependant de fonctionner quand le Versant atteint 35°. Pour cette inclinaison, en effet, la résistance opposée par le frottement sur la surface topographique neutralise la force vive des éboulis. On ne devrait donc pas avoir de Versant incliné à moins de 35°, or l'observation montre que l'évolution morphologique se poursuit au moins jusqu'à 20°, ce qui implique un nouveau processus d'érosion.

2° *Cas des Versants dont l'inclinaison est inférieure à* 35°. — En l'absence d'éboulis tombant en chute libre, l'érosion du Versant est assurée par le frottement exercé par le glissement de la couverture ébouleuse. Celle-ci est fixe à l'heure actuelle, mais il ne pouvait en être de même durant les périodes froides; autrement on aurait assisté à un ennoyage du relief qui, de fait, ne s'est pas réalisé; les accumulations plus grandes en certains points (fond de la vallée du Kambos) s'expliquent par des causes locales et par les difficultés que ces endroits opposaient à l'évacuation des matériaux. D'une manière générale, l'épaisseur de la couverture ébouleuse est constante. Sa mobilité durant la période froide devait lui venir de ce qu'elle était imbibée d'eau par les précipitations et, sans doute encore plus, par la fonte des neiges qui libérait d'un seul coup une grande masse d'eau. L'existence d'un gel très profond affectant le substratum et la couverture ébouleuse devait, en outre, faciliter le glissement de celle-ci sur celui-là quand le dégel se produisait. Il est à noter que la couverture ébouleuse ayant même masse et même vitesse en tout point, le rapage exerçait une pression et donc une érosion semblable sur toutes les parties du Versant. Elle pouvait, par conséquent, le faire évoluer en abaissant son angle d'inclinaison, elle n'aurait pas pu créer ce Versant.

3° *Quant à l'évacuation des matériaux*, elle s'effectuait au printemps lorsque la neige fondait et rétablissait le ruissellement dans le fond des vallées, sinon sur leurs Versants. La concentration des débits sur un court espace de l'année était évidemment très favorable à l'action évacuatrice des cours d'eau dont elle augmentait la capacité et la compétence.

3. Datation. — On a vu que c'est *durant les périodes froides* du Quaternaire que s'est produit le nivellement des Versants par les éboulis. Ce type d'érosion ne progressant que très lentement et les Versants n'étant attaqués que très peu par le ruissellement durant les périodes interglaciaires, il ne s'est produit que des emboîtements rares et insignifiants. *Les Versants actuels sont en réalité le résultat de toutes les périodes froides et non pas*

seulement de la dernière. Il en allait différemment pour les versants de solifluction laminaire qui correspondent chacun, au contraire, avec une période froide ([4]). *Durant la période froide, c'est à un double moment* que s'opère le nivellement par éboulis, double moment *qui correspond* à la descente et à la remontée de la tranche altitudinale de gélifraction maximale. On a déjà vu que c'est durant ces deux moments que se déposaient sur les piedmonts de la montagne les nappes alluviales anaglaciaire et cataglaciaire ([5]). D'où il s'ensuit que ces nappes ne sont rien d'autre que les éboulis ou les couvertures ébouleuses qui nivellent les Versants et dont la prise en charge par les rivières a arrondi les éléments.

4. Répartition géographique. — En altitude, les Versants sont limités vers le haut par la zone des cirques glaciaires, comme on peut le constater dans les Alpes; vers le bas, ils descendent en Méditerranée jusqu'à la mer. Ce n'est donc que plus bas en latitude qu'on a chance de trouver une limite inférieure des Versants qui soit plus haute que le niveau de la mer. Il semble bien que ce soit le cas au Hoggar où la gélifraction a été très active ([6]). Sur la côte péruvienne, des « pentes de Richter » ont été également signalées ([7]). Dans les pays arctiques, A. Cailleux les a vues jusqu'à 70° de latitude Nord, ils y sont fonctionnels comme dans les Alpes.

5. Conclusion. — *a.* Le terme qui convient le mieux au type de Versant étudié dans ces deux Notes est celui de « *Versant cryogénique de nivellement par éboulis* » (ou « *nivelé par éboulis* »). Les mots « *éboulisation* » et « *éboulisé* » méritent d'être créés pour caractériser plus commodément et plus rapidement toutes les formes typiques de ce système morphogénétique (cône, vallée en V, croissant, arête, chicot, etc.); *b. Les Versants d'éboulisation représentent avec les Versants de solifluction laminaire les deux types de Versants d'érosion que peut façonner le système morphogénétique dû au gel;* les premiers se formant dans les roches qui, sous l'influence de la cryergie, donnent des éboulis, tandis que les seconds dérivent des roches qui, sous la même influence, engendrent des nappes de solifluction; *c.* Il reste à établir le planisphère de ces deux types de Versants.

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 000.

([2]) E. de Vaumas, *Bull. Soc. Géogr. d'Égypte* (à paraître prochainement).

([3]) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1326; *Revue Géomorph. dynam.* (à paraître prochainement).

([4]) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3163 et 3329.

([5]) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2879.

([6]) P. Rognon, *Bull. Assoc. Géogr. franç.*, nos 311-312, 1963. L'auteur ne parle pas de Versants tels que ceux qui nous occupent, mais certaines de ses descriptions paraissent tout à fait y correspondre.

([7]) O. Dollfuss, *Bull. Assoc. Géogr. franç.*, n° 313, 1963.

MÉTALLOGÉNIE. — *Observations préliminaires sur la géochimie du lithium dans les formations granitiques de Bretagne occidentale.* Note (*) de MM. **Louis Chauris** et **Claude Dupuy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des analyses systématiques de lithium par photométrie de flamme ont été effectuées sur des échantillons de granites et de formations qui leur sont associées en Bretagne occidentale ([1]). Quatre massifs granitiques ont été plus particulièrement examinés : Menez-Gouaillou en Coray, Scaër, Saint-Renan et baie de Morlaix. D'autres massifs ont été étudiés plus brièvement à titre de comparaison.

Les résultats géochimiques obtenus sur la répartition du lithium se rapportent, d'une part, à quelques *minéraux* des formations pegmatitiques et pneumatolytiques (10 échantillons) ([2]) associées à ces divers granites; d'autre part, à différents *granites* à biotite ou à muscovite (90 éch.), ainsi qu'aux produits de leur transformation pneumatolytique (greisens : 20 éch. et tourmalinites : 5 éch.). Enfin, les analyses systématiques de ces différents types pétrographiques sont regroupées *par massifs* afin de souligner les caractères particuliers de ces derniers.

1. Minéraux. — *a. Feldspaths.* — La teneur en lithium est très faible :

Feldspath potassique de la pegmatite à béryl de Pont-ar-Rest en Plounevez-Lochrist (Finistère)	10 à 20.10^{-6} Li.
Albite d'une différenciation pegmatitique à béryl de Sainte-Catherine-en-Mespaul (Finistère)	10 à 20 »
Microcline du même gisement	20 à 50 »

Le lithium ne se concentre donc pas dans les feldspaths.

b. Muscovite. — Les teneurs des muscovites sont dans l'ensemble nettement plus élevées que celles des feldspaths :

Pont-ar-Rest, Finistère (pegmatite)	50 à 100.10^{-6} Li.
Massif de Guehenno, Morbihan (pegmatite)	1000 »
Massif de Ploemeur, Morbihan (pegmatite)	$<$ 100 »
Abbaretz, Loire-Atlantique (filon de quartz)	1000 »
Menez-Gouaillou en Coray, Finistère (greisen)	500 »

c. Tourmaline. — Seules deux tourmalines des différenciations pegmatitiques de Mespaul ont été analysées. Les teneurs en lithium sont de 500 à 1000.10^{-6} pour l'une et de 0,1 à 0,2 % pour l'autre. Ces tourmalines sont essentiellement ferrifères; les teneurs en magnésium sont inférieures à celles du lithium (200 à 500.10^{-6} Mg).

2. Roches. — *a. Granites à biotite.* — Vingt et un échantillons ont été analysés. Les teneurs les plus fréquentes (8 éch.) se situent entre 51 et 60.10^{-6} Li). La moyenne générale est de 57; les termes extrêmes, 25 et 108.

b. Granites à deux micas ou à muscovite seule. — Soixante-neuf échantillons ont été analysés. Les teneurs les plus fréquentes (11 éch.) se situent entre 81 et 90.10^{-6} Li. La moyenne générale est de 84; les termes extrêmes, 25 et 225.

c. Greisens. — Vingt échantillons ont été analysés. La moyenne générale est de 218.10^{-6} Li; les teneurs extrêmes, 77 et 639.

d. Tourmalinites. — Trois tourmalinites noires ont donné respectivement 62, 66 et 76.10^{-6} Li. Deux tourmalinites bleues ont donné 334 et 383. La teneur des tourmalines noires est de l'ordre de celle des granites; la teneur des tourmalinites bleues, de l'ordre de celle des greisens.

Les granites blanchis à l'éponte des tourmalinites ont des teneurs faibles (22 et 25.10^{-6} pour deux échantillons), nettement inférieures à celles des granites encaissants : ces granites blanchis sont caractérisés par l'absence de mica.

3. Répartition du lithium dans quelques massifs granitiques. — Seuls les résultats relatifs aux quatre massifs examinés avec quelques détails sont présentés ici.

a. La petite coupole du *Menez-Gouaillou* est essentiellement formée par un granite à microcline, albite à quelques pour-cent An et muscovite dominante ou exclusive ([3]). La teneur des 19 échantillons de granite analysés oscille entre 43 et 106.10^{-6}; la moyenne est de 75. La teneur moyenne de quatre greisens est de 96 : l'augmentation par rapport au granite est faible.

b. Le massif de *Scaër* présente deux faciès principaux :

— Granite à deux micas, à gros grain, constituant l'essentiel du massif. Les quatre échantillons analysés ont donné 82, 90, 99 et 114.10^{-6} Li; la moyenne est de 97.

— Granite à grain fin, à microcline, albite, quartz, muscovite et topaze, bien visible dans les grandes carrières de Kervalaun où il représente le faciès de bordure du granite à gros grain. Les quatre échantillons analysés ont donné 185, 203, 208 et 225.10^{-6} Li. La moyenne est de 205. L'augmentation de la teneur en lithium est en rapport avec l'évolution de la bordure.

c. Le granite de *Saint-Renan*, à microcline, albite-oligoclase et biotite, est relativement pauvre en muscovite. La teneur moyenne des six échantillons analysés est de 60.10^{-6} Li. Des greisens à cassitérite, wolframite et scheelite, forment ùn alignement discontinu dans la partie centrale du massif ([4]). Dix d'entre eux ont été analysés : la teneur moyenne est de 169.10^{-6} Li. L'augmentation par rapport au granite est nette.

d. Le granite de la *baie de Morlaix* offre des faciès divers ([5]) :

— Les teneurs de quatre échantillons de la partie principale du massif (granite à gros grain, souvent porphyroïde, à biotite généralement dominante) sont remarquablement basses : 26, 31, 42 et 76. La moyenne est de 43.10^{-6} Li.

— Seules les roches évoluées de la bordure sud-est du massif (greisens et tourmalinites), ont des teneurs relativement élevées; les teneurs de trois greisens et de deux tourmalinites bleues sont environ 10 fois supérieures à celles des granites.

CONCLUSIONS. — L'absence de *minéraux* spécifiquement lithinifères est un des traits les plus frappants de la métallogénie pneumatolytique armoricaine. Celle-ci est caractérisée par l'abondance de la tourmaline (bore), du béryl (béryllium), de la cassitérite (étain), de la wolframite et de la scheelite (tungstène) et de la molybdénite (molybdène). A part quelques gisements de types particuliers, comme celui de Montbelleux, la plupart des gîtes pneumatolytiques de Bretagne ne présentent pas non plus de paragénèses fluorées (absence presque générale de topaze et de fluorine) (6).

La teneur moyenne des 90 échantillons de *granites* analysés est de 77.10^{-6} Li. Elle est plus élevée dans les granites à deux micas ou à muscovite seule (84.10^{-6}) que dans les granites à biotite dominante (57.10^{-6}). Cette teneur moyenne en lithium des granites de Bretagne occidentale est très comparable aux estimations les plus récentes sur la répartition de cet élément dans les granites de l'ensemble de la terre (70.10^{-6}, selon A. P. Vinogradov, 1959) (7).

La teneur en lithium des granites de divers *massifs* augmente dans les bordures évoluées. Cette variation a été soulignée dans le massif de Scaër. Des teneurs relativement élevées se rencontrent dans certains greisens et certaines tourmalinites : ces faits confirment que le lithium peut se concentrer préférentiellement dans la muscovite et la tourmaline, comme l'indiquent les analyses de ces deux minéraux.

Aucune relation n'a pu être mise en évidence entre les teneurs des granites en lithium d'une part, en sodium-potassium d'autre part. Cette constatation confirme, une fois de plus, que le comportement géochimique du lithium diffère de celui du sodium et du potassium. Au cours de la différenciation granitique, sodium et potassium apparaissent avec les minéraux du stade magmatique proprement dit, tandis que le lithium se concentre principalement dans un stade pneumatolytique plus tardif.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) CL. DUPUY, *Recherches géochimiques sur la répartition du lithium dans les roches granitiques du massif armoricain* (*Thèse 3e cycle*, Montpellier, 1963).

(2) Les analyses de ces minéraux ont été faites au Laboratoire de Minéralogie du C. E. A.

(3) L. CHAURIS et F. LE BAIL, *Bull. Soc. géol. Min. Bretagne*, nouv. série, 1, 1959, p. 1-17.

(4) L. CHAURIS et R. MOUSSU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2274 et 2384.

(5) L. BURNOL et L. CHAURIS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2487.

(6) L. CHAURIS, *Les minéralisations pneumatolytiques du massif armoricain* (*Thèse* à paraître en 1964).

(7) Cité par G. AUBERT, in *Bull. B. R. G. M.*, 2, 1963, p. 28.

(*Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris* et *Service de Géologie générale*, *Faculté des Sciences de Montpellier.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Considérations paléoécologiques sur les otolithes de l'Helvétien de Sallespisse (Basses-Pyrénées).* Note (*) de MM. **Jacques Lafond-Grellety** et **Michel Vigneaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'examen des otolithes fossiles retirées des gisements helvétiens de Sallespisse apporte des précisions sur la nature du milieu ayant présidé à la formation de ces dépôts.

La collection Degrange-Touzin, conservée au Muséum d'Histoire naturelle de Bordeaux, contient un lot important d'otolithes fossiles de Poissons Téléostéens provenant du Miocène du bassin Aquitain. En ce qui concerne les gisements de la seule localité de Sallespisse (Basses-Pyrénées), plus de 1000 spécimens sont rassemblés. Anciennement déterminées et décrites par Priem, ces otolithes viennent de faire l'objet d'une étude tendant à les attribuer à des genres, voire même à des espèces connus. A partir de ces nouvelles observations, il a été possible de définir les caractères d'un ensemble faunique et de dégager quelques données paléoécologiques concernant ces restes fossiles. En effet, la plupart des formes rencontrées ont appartenu à des espèces dont les représentants sont encore connus dans les mers actuelles.

Le falun de Sallespisse d'âge Helvétien contient des échantillons qu'on peut attribuer à plusieurs familles faisant toutes partie de l'Ordre des Perciformes, et notamment aux Sciænidæ et aux Percidæ (*s. s.*). A partir des caractéristiques écologiques actuelles de ces familles peuvent être dégagés par analogie des renseignements sur le climat, la situation et la nature du milieu au sein duquel ces formes ont vécu. C'est ainsi qu'à Sallespisse, il apparaît qu'une partie des restes de poissons a appartenu à des formes s'accommodant d'un climat tropical; en effet, 26 % du total des otolithes étudiées appartiennent aux familles des Lutjanidæ et des Serranidæ qui fréquentent les mers tropicales et subtropicales et abondent actuellement dans la région indo-pacifique. Mais d'autres, parmi les Serranidæ sont susceptibles de s'acclimater à des milieux de climat variable; ainsi le genre *Morone* représenté par 213 otolithes fossiles évolue actuellement indifféremment dans des eaux tempérées et froides ou subtropicales et l'espèce *Morone labrax* vit aujourd'hui le long des côtes d'Europe.

Par ailleurs, 72 % des otolithes appartiennent aux familles des Sciænidæ et des Sparidæ qui habitent des régions aussi bien tropicales ou subtropicales que tempérées. Les Sciænidæ sont représentés par trois genres : *Umbrina, Sciæna* et *Corvina* et constituent 13 % du lot. Les espèces actuelles d'Europe sont *Sciæna aquila* dont il existe des otolithes fossiles à Sallespisse, *Corvina nigra* ou *umbra* et *Umbrina cirrhosa*, ces deux dernières espèces y étant aussi largement représentées. Quant aux Sparidæ, ils

sont illustrés par deux genres *Dentex* et *Pagellus* qui ont fourni à eux seuls plus de 600 otolithes.

En conséquence, les otolithes trouvées dans les gisements de Sallespisse permettent de présumer que le climat était subtropical à tendance tropicale et marqué par des influences tempérées sporadiques. Les différentes familles citées font partie du premier sous-ordre des Perciformes, les Percoïdei qui appartiennent à un groupe assez récent dont les éléments étaient au Miocène encore peu adaptés à un climat préférentiel. Cette relative jeunesse peut expliquer en particulier le fait que la gamme des données climatiques possibles est encore vaste et que la localisation des formes étudiées peut paraître très large sur le seul critère climatique.

Les observations concernant la situation et la nature du milieu de sédimentation sont plus précises et ne laissent aucun doute sur leur caractère marin littoral. Toutes ces familles, en effet, habitent la zone néritique où elles ont un mode de vie nectique. Tel est le cas notamment des Sciænidæ aux mœurs grégaires et prédatrices qui peuvent même pénétrer en eau douce et s'y établir à demeure. La plupart de ces poissons se nourrissent en pleine eau et leurs œufs sont pélagiques. Les Sparidæ, dont certains éléments évoluent en eau douce, et qui peuvent être soit, herbivores, soit limnivores ou prédateurs, sont également bien significatifs avec *Dentex*, genre prédateur de pleine eau et *Pagellus* limnivore cherchant sa nourriture dans les débris organiques, ce qui laisse supposer la présence d'un milieu vaseux proche. Enfin, *Pristipoma* de la famille des Lutjanidæ, et *Morone* de celle des Serranidæ, l'un et l'autre très largement représentés à Sallespisse, sont également des prédateurs côtiers de pleine eau.

Toutefois, il existe dans le gisement de Sallespisse quelques otolithes de poissons dont les mœurs sont légèrement différentes. Les Uranoscopidæ, illustrés par quatre échantillons de l'espèce *Uranoscopus pseudo-accuminatus* Sülc, occupent la zone benthique des mers chaudes et tempérées comme l'est la Méditerranée actuelle. Mauvais nageurs, ils s'enfouissent dans le sable ou la vase où ils peuvent séjourner. Les œufs flottent ainsi que les larves de telle sorte que leur répartition paléogéographique est généralement vaste. Les Trachinidæ sont représentés par huit otolithes d'une espèce encore connue actuellement : *Trachinus draco*, habitant les côtes orientales de l'Atlantique Nord et celles de la Méditerranée. Sous une certaine épaisseur d'eau, ils vivent enfoncés dans le sable d'où ils guettent les Poissons, Crustacés et Annélides. La reproduction se fait en pleine eau, les œufs et les larves étant pélagiques. Les Gobiidæ, représentés par dix otolithes de *Gobius lævis* Weiler, vivent dans la zone littorale au voisinage du niveau des basses mers. Ces poissons de rivage par excellence, se rencontrent parmi les rochers de la côte, dans les herbiers d'algues ou de zostères et dans les laisses de mer. Il est donc très probable qu'un herbier sous-marin ait existé à l'Helvétien au voisinage immédiat de Sallespisse. Les Percidæ *s. s.* enfin sont représentés par quatre otolithes

ayant une affinité certaine avec cette famille qui est pourtant actuellement confinée dans les eaux douces. Leur présence peut s'expliquer toutefois par la proximité du rivage et un apport d'eau douce du continent.

Il résulte de l'ensemble de ces constatations que les principales familles citées désignent des poissons qui fréquentent essentiellement les eaux côtières; ils ne vont jamais au large pendant leur vie larvaire et ne se posent pas sur le fond. Leur sont associés quelques groupes qui vivent très près du rivage, dont la proximité peut ainsi être précisée. Ainsi, cette première reconstitution de la faune ichtyologique de l'Helvétien de Sallespisse permet d'en dégager quelques particularités paléoécologiques. Toutefois, ces résultats appellent encore des précisions que l'étude de la structure interne des otolithes peut fournir, sachant qu'elle révèle des connaissances sur le milieu de vie des poissons, grâce à l'existence bien visible en coupe ou en radiographie des zones concentriques saisonnières. Ainsi, un premier examen de la structure interne de quelques otolithes de *Dentex* permet de préciser l'existence d'une alternance de saisons chaudes très étalées et de saisons froides insignifiantes et ne laisse pas supposer la présence de perturbations de température par l'apport de courants variables. Le bassin de sédimentation de Sallespisse apparaît donc bien abrité tout en étant en communication directe avec l'océan.

L'observation systématique de ces éléments fossilisés doit apporter en particulier des indications précieuses sur les différents types de bassins de sédimentation cénozoïques aquitains. Ainsi la région de Sallespisse apparaît à l'Helvétien comme un golfe allongé resserré entre des zones hautes formant reliefs émergés, s'ouvrant sur un vaste bassin marin peu profond à sédimentation épinéritique homogène. Les échanges entre la pleine mer et ce golfe ont dû être assez faciles et souvent actifs pendant tout l'Helvétien, donnant à la zone considérée son caractère original illustré par un faciès argilo-sableux témoignant d'un milieu à pH réducteur; ce dernier paraît très différent de celui qui a conduit à la formation des calcaires plutôt développés vers la côte.

(*) Séance du 6 janvier 1964.

(1) F. Priem, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1-2, 1911, p. 39-46.
(2) *Ibid.*, 5, 1914, p. 244-278.
(3) W. Weiler, *Reichsamt für Bodenforschung*, Berlin, 1942.
(4) E. Weinfurter, *Akademie der Wissenschaften*, Wien, 1952.

(*Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

MYCOLOGIE. — *Développement d'une Nectriale :* Gibberella pulicaris *(Fr.) Sacc.* Note (*) de Mme **Agnès Parguey-Leduc**, présentée par M. Roger Heim.

Des études récentes, par exemple celles de G. Doguet : *Neocosmospora*, 1956 (1) et *Creopus*, 1957 (2), de Mme A. Parguey-Leduc : (?) *Letendrea padouk*, 1959 (3), de Mlle E. Strikmann et M. Chadefaud : *Nectria cinnabarina*, 1961 (4), ont montré que les Nectriales, classées ordinairement parmi les Pyrénomycètes ascohyméniaux, avaient, en réalité, une position systématique incertaine. En effet, leurs asques peuvent être, soit bituniqués et nassascés : *Letendrea padouk*, soit unituniqués, avec anneau chitinoïde : *Nectria coryli*, soit également unituniqués, mais sans appareil apical différencié : *Nectria cinnabarina*. En ce qui concerne leurs périthèces, de même, les unes appartiennent au type ascoloculaire : *Letendrea padouk*; d'autres ont des ascocarpes de type indécis : *Neocosmospora*, *Nectria cinnabarina*; d'autres encore semblent avoir des ascothécies de type franchement ascohyménial : *Nectria flava*, d'après les observations de A. Gilles (5). C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier une autre Nectriale : *Gibberella pulicaris* (Fr.) Sacc., dans l'espoir d'apporter quelques données complémentaires, susceptibles d'éclairer la question.

Les *ascocarpes* de ce Champignon, disposés à la surface d'un stroma généralement hémisphérique, sont globuleux, charnus, plus ou moins bosselés et uniformément teintés en bleu violacé. En les écrasant, on peut aisément en observer les asques. Claviformes, assez allongés, ils contiennent huit ascospores hyalophragmiées, à trois cloisons. A leur sommet, aucun appareil apical n'est distinct, après coloration au réactif iodo-ioduré ou à l'encre Waterman bleu noir.

En ce qui concerne leur développement, les ascocarpes du *Gibberella* naissent au sein d'un *stroma*, plus ou moins hémisphérique. Sa masse fondamentale est formée d'un enchevêtrement de filaments mycéliens (= prosenchyme), sans orientation distincte, à parois assez minces, et peu colorés. Il est recouvert d'un cortex sombre, au contraire paraplectenchymateux, et composé de cellules à parois épaissies et pigmentées. Entre la masse fondamentale et ce cortex, la limite est d'ailleurs indécise.

Dans la zone sous-corticale, apparaissent bientôt des *formations propérithéciales*, à orientation nette (*fig.* 1), composées d'un filament axial (*a*) qui, dressé vers la surface, se termine au sommet par une cellule initiale (*cm*), et dont chacune des autres cellules porte un verticille de filaments latéraux (*f*). Ceux-ci forment, avec le filament axial, un *arbuscule pro-périthécial*.

Dans chaque arbuscule, le filament axial et les filaments latéraux sont coalescents et formés de cellules à paroi épaisse, de sorte que leur ensemble

forme une masse compacte. Dans celle-ci, la cellule apicale de l'axe est enveloppée par les filaments latéraux les plus proches du sommet, qui jouent pour elle le rôle de filaments recouvrants. Après avoir probablement engendré le filament axial, cette cellule, ainsi enveloppée, devient la cellule mère de l'archicarpe. Elle nous a paru s'unir par un bec à la cellule terminale (*i*) du dernier des filaments latéraux. Cette union est peut-être de nature sexuelle, mais il nous est impossible de l'affirmer, car nous n'avons pu suivre les phénomènes nucléaires qui, peut-être, l'accompagnent.

Quoi qu'il en soit, cette cellule mère subit plusieurs divisions et donne ainsi naissance à l'*archicarpe* (*fig.* 2). Enroulé en hélice et constitué d'éléments uninucléés, celui-ci est disposé sur l'arbuscule pro-périthécial comme le filament carpogonial de la Floridée *Acrosymphytum purpureum* sur les cladomes gonophores, eux aussi arbusculaires, de cette Algue.

Au stade suivant, par lyse des cellules, se forme autour du jeune archicarpe une cavité, dans laquelle il se transforme en une *hyphe de Woronin* (*w*), visible sur la coupe axiale représentée par la figure 3. A ce moment, l'organisation arbusculaire de la formation pro-périthéciale est encore visible, avec son axe (*a*) et ses filaments latéraux (*f*). Sur une coupe tangentielle de la même ébauche (*fig.* 4), on constate que la cavité est partiellement tapissée par de grandes cellules claires, à paroi mince (*v*), qu'on voit de face, et qui sont sans doute en voie de dégénérescence. Ces mêmes cellules se retrouvent d'ailleurs, mais en coupe, sur la figure 3, où l'on observe qu'elles sont aplaties, et que certaines sont désorganisées. Sur la figure 4 est également visible un mince filament recourbé (*t*), qui semble être la portion terminale effilée de l'hyphe de Woronin. Ce filament a peut-être la valeur d'un trichogyne, ce qui supposerait que, dans ce cas particulier, l'hyphe de Woronin est un ascogone.

En même temps, l'arbuscule soulève le cortex du stroma, ce qui provoque la formation d'une *excroissance stromatique*, comparable à une *pyrénosphère*, dans laquelle il se trouve logé, ainsi que la cavité contenant l'hyphe de Woronin : le tout devient par la suite un périthèce. A ce moment, l'organisation interne de cette excroissance est particulièrement complexe. Elle possède une paroi externe carbonacée, doublée intérieurement par une épaisse couche de tissu nourricier, à cellules petites et vacuolisées. Ce tissu se différencie, dans la région basale, en un *ménisque* sous-hyménial, et dans la région sommitale, en une *cloche* sus-hyméniale. Celle-ci donne ensuite naissance, à sa partie supérieure, à l'*appareil ostiolaire*, et à sa partie inférieure, à des *pseudo-paraphyses*, à développement descendant.

Le stade suivant (*fig.* 5) est semblable, mais les tissus y sont davantage différenciés. La paroi externe (*p*) s'épaissit, l'appareil ostiolaire contient les ébauches des périphyses (*pe*). Les pseudo-paraphyses (*pp*) sont nombreuses, tassées les unes contre les autres. Elles sont séparées des périphyses par un épais diaphragme (*d*), formé de files verticales de cellules, qu'elles prolongent vers le bas. Le tissu ascogène (*ta*) repose sur le ménisque sous-

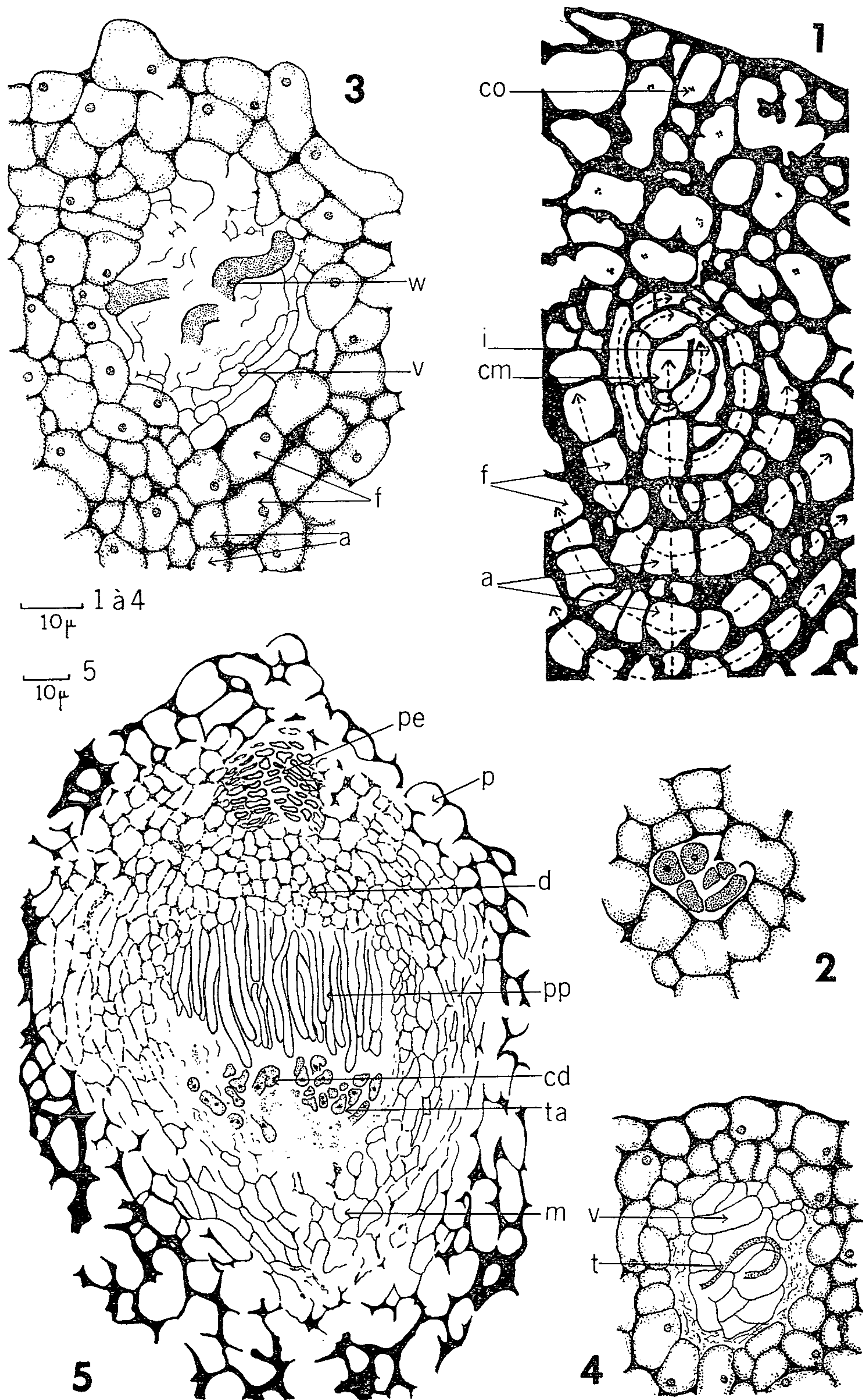


Fig. 1 à 5. — Stades successifs du développement de l'ascocarpe de la Nectriale : *Gibberella pulicaris* (Fr.) Sacc. (*voir* le texte).

hyménial (*m*), dont les cellules commencent à se désorganiser. On y observe déjà des crochets dangeardiens ascogènes (*cd*).

Au stade adulte, le tissu du ménisque disparaît progressivement, la cavité s'accroissant à ses dépens. Mais cette disparition n'est pas complète; une mince couche de cellules aplaties persiste sous la paroi externe stromatique et forme une « pseudo-ascothécie ». Diaphragme et pseudo-paraphyses se gélifient et se transforment en une masse confuse, dans laquelle les parois cellulaires deviennent indistinctes; les noyaux seuls y demeurent quelque temps encore visibles. Lorsque les asques parviennent à maturité, aucune trace de ce tissu n'est plus observable.

De l'étude de ce développement il ressort que, malgré les apparences (formation de filaments recouvrants, pseudo-ascothécie au stade adulte), le développement du *Gibberella* n'est pas purement du type ascohyménial. Par contre, par la présence de pseudo-paraphyses, il se rattache nettement au type ascoloculaire. La position du Champignon est donc intermédiaire entre les deux grands groupes de Pyrénomycètes. Cela devient encore plus clair si on le compare aux *Dothidea*, qui sont des Ascoloculaires typiques. Chez ceux-ci, les archicarpes se développent, dans le stroma, dans un tissu palissadique sous-cortical. Chez le *Gibberella*, ce tissu est remplacé par les arbuscules pro-périthéciaux, dont l'axe se termine par une cellule apicale, génératrice d'un archicarpe, et enveloppée de filaments recouvrants. Que ces arbuscules se réduisent à cette cellule et à ces filaments, chacun d'eux deviendrait à peu près semblable à l'ébauche de l'ascothécie des Ascohyméniaux.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) G. DOGUET, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11, n° 17, 1956, p. 353-370.
(2) G. DOGUET, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 73, 1957, p. 144-164.
(3) A. GILLES, *La Cellule*, 51, fasc. 3, 1947, p. 371-400.
(4) E. STRIKMANN et M. CHADEFAUD, *Rev. Gén. Bot.*, 58, 1961, p. 725-770.
(5) A. PARGUEY-LEDUC, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1559.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, Paris.*)

ALGOLOGIE. — *Nouveau type de parthénogenèse haploïde chez les Algues : la parthénogenèse plasmogamique*. Note (*) de M. **Sigurdur Jónsson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Après la copulation et la plasmogamie complète des gamètes, la fusion des pronucléi n'a pas nécessairement lieu chez l'*Acrosiphonia incurva* (Acrosiphoniacées). Les cellules copulantes n'engendrent pas, comme après la caryogamie normale, une génération sporophytique coccoïde, mais une génération parthénogénétique filamenteuse.

Le développement parthénogénétique des gamètes est fréquent chez les Algues. Le plus souvent les plantes ainsi obtenues sont haploïdes, mais dans quelques cas il semble qu'elles puissent être diploïdes, après un mécanisme de régulation chromosomique, encore mal connu.

A ceci il faut maintenant ajouter un phénomène particulier de parthénogenèse haploïde qui se situe entre le développement direct d'un gamète et celui d'un zygote véritable : c'est la parthénogenèse issue de copulations incomplètes au cours desquelles la plasmogamie se réalise, mais non la caryogamie. Ce cas, qui confirme une hypothèse formulée antérieurement à ce sujet ([1]), vient d'être révélé chez une espèce d'*Acrosiphonia*, récoltée en Islande et cultivée actuellement à Paris. Cette Algue se rapproche de l'*A. incurva* Kjellm. telle que H. Jónsson ([2]) l'a décrite autrefois, et semble voisine de l'*A. spinescens* de Bretagne.

Grâce aux émissions massives de gamètes obtenus chez cette espèce à partir d'un individu rigoureusement isolé, il a été possible de suivre l'évolution des noyaux au cours de la germination des cellules copulantes. Les gamètes, répartis sur lames en plusieurs lots de cultures, furent fixés, à des intervalles déterminés au mélange de Westbrook, puis colorés selon la méthode de Feulgen. Un lot-témoin fut maintenu en culture.

L'*A. incurva* se montre monoïque. Les gamètes de taille égale ou légèrement inégale, sont positivement phototactiques et copulent activement entre eux pour former des planozygotes qui se fixent, perdent leurs flagelles, puis s'arrondissent. *Deux heures et demie après l'émission* on trouve un grand nombre de gamètes biflagellés à un seul noyau, des planozygotes quadriflagellés à deux noyaux et de *nombreux éléments arrondis où la plasmogamie s'est accomplie, mais dont les deux pronucléi restent parfaitement séparés.* Des zygotes à caryogamie complète sont rares. *Dans les* 48 h *qui suivent,* les vrais zygotes sont devenus plus nombreux, tandis que les gamètes restants dégénèrent. Mais la grande majorité des éléments dont le volume s'est déjà accru, est toujours à l'*état binucléé. Après une semaine de culture* les gamètes restants ont disparu, cependant que les zygotes à caryogamie normale ont produit, soit un tube de germination dans lequel s'engage le noyau unique, soit un siphon allongé à l'extrémité duquel se situe le noyau. Mais la plupart

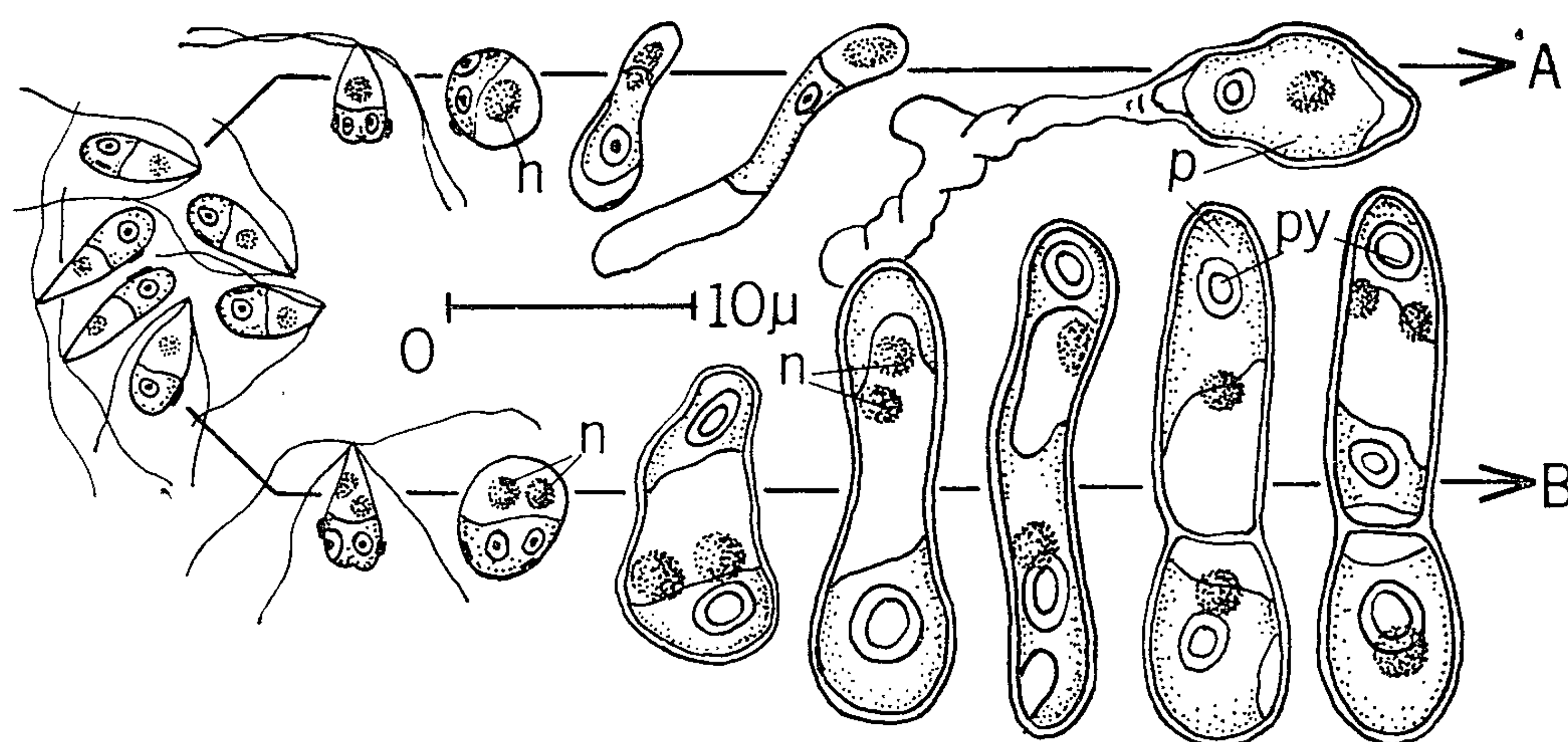
des éléments, d'aspect sphérique et alors assez volumineux, renferment *toujours les deux pronucléi*, nettement séparés. Dans quelques cas on décèle, en même temps, les traces de deux stigmas. *Lorsque les cultures ont 20 jours*, les zygotes uninucléés ont pris la forme en « têtard », caractéristique du développement codioloïde, tandis que les *éléments binucléés*, toujours présents en grand nombre, ne cessent de s'accroître : quelques-uns sont encore arrondis, mais la plupart constituent un gros siphon non cloisonné renfermant *les deux noyaux gamétiques* diversement disposés l'un par rapport à l'autre; d'autres, enfin, ont déjà subi le premier cloisonnement transversal et chaque cellule a alors reçu un des deux pronucléi. Cette évolution se poursuit, comme le montre la culture-témoin, par la formation, soit de protonéma dont les cellules sont uninucléées, soit de disque adhésif à cellules plurinucléées. L'un et l'autre engendrent des filaments dressés cloisonnés et plurinucléés qui croissent aux dépens de la cellule apicale par le jeu de migration des noyaux, caractéristique du mode de cloisonnement dans le genre *Acrosiphonia*. Sur le protonéma l'appareil dressé se forme dès qu'une cellule protonématique devient plurinucléée. Des mitoses rencontrées dans une cellule d'un jeune appareil discoïdal ont permis d'évaluer le nombre chromosomique à 5 environ. C'est le nombre même trouvé dans les cellules somatiques de la plante-mère. Ce nombre est aussi celui rencontré dans les plantules plus âgées. *Au bout de deux mois*, on observe, côte à côte, dans la culture-témoin, des *individus codioloïdes typiques* et un grand nombre de *plantes filamenteuses et ramifiées*, les uns et les autres stériles.

Ces résultats permettent d'affirmer que, dans ce cas, les gamètes du gamétophyte filamenteux produisent, après copulation, soit de vrais zygotes où la caryogamie s'accomplit normalement tôt ou tard, soit des couples pseudogames ou faux-zygotes à caryogamie, par contre, supprimée. Les vrais zygotes donnent naissance aux sporophytes codioloïdes, tandis que les éléments pseudogames redonnent par parthénogenèse haploïde une nouvelle génération gamétophytique filamenteuse (*fig.* 1).

Ces faits s'appliquent sans doute aussi à l'*A. spinescens* de Bretagne, qui se reproduit par l'alternance de générations hétéromorphes entre un gamétophyte filamenteux, susceptible de parthénogenèse, et un sporophyte unicellulaire qui reste uninucléé durant toute sa vie végétative [1]. Un nouvel examen de préparations relatives aux cultures âgées de 3 et de 20 jours, a effectivement permis de trouver un grand nombre de gros éléments unicellulaires *binucléés* à côté de zygotes codioloïdes *uninucléés*. Cependant, il n'est pas à exclure, dans ce cas, que les gamètes restants peuvent aussi se développer parthénogénétiquement.

L'existence de pseudogamie dans le genre *Acrosiphonia*, permet en outre, de rendre compte de plusieurs faits apparemment contradictoires signalés au sujet du cycle de reproduction chez ces Algues [3]. Ainsi chez l'*Acrosiphonia coalita*, espèce dioïque (désignée à tort sous le nom de

Spongomorpha) du Pacifique Nord, les zygotes, qui normalement forment des sporophytes codioloïdes ([4]), semblent susceptibles, dans quelques cas observés, de produire directement des plantes filamenteuses ([5]), ce qui pourrait effectivement correspondre à un développement d'éléments pseudogames. De même, des gamètes copulants de l'*A. arcta* d'Héligoland, espèce probablement identique à celle de Roscoff et proche de l'espèce islandaise, donnent, selon Kornmann ([6]), seulement des plantes filamenteuses. Sans vérifier si la caryogamie a eu lieu ou non, l'auteur allemand n'hésite pas à affirmer que ces plantes sont toutes d'origine zygotique; il conclut à un cycle isomorphe et en tire des conclusions systé-



L'évolution des pronucléi au cours des premiers stades de la germination des cellules copulantes chez l'*Acrosiphonia incurva*. A, *caryogamie normale* aboutissant à un sporophyte codioloïde uninucléé; B, *caryogamie supprimée* évoluant vers un gamétophyte filamenteux, parthénogénétique et haploïde, à cellules plurinucléées (n, noyau; p, plaste; py, pyrénoïde).

matiques importantes. D'après les résultats maintenant obtenus, il est fort probable que ces plantes ne sont pas issues de vrais zygotes, mais d'une parthénogenèse pseudogamique. Il est permis de penser que, dans certaines mers du monde, où l'on ne trouve pas les formes codioloïdes sporophytiques de l'*Acrosiphonia*, comme ceci semble être le cas à Héligoland, par exemple, la sexualité a été complètement supprimée et qu'elle a été remplacée par le seul développement parthénogénétique. Le cas de l'*A. incurva* montrerait le processus de cette dégradation.

La parthénogenèse pseudogamique réalisée dans le genre *Acrosiphonia* constitue actuellement le seul cas connu parmi les Algues. Chez les Champignons du genre *Endophyllum* (Urédinales) il existe, par contre, un phénomène analogue. Contrairement à l'opinion répandue en Algologie, ce phénomène montre que la fusion des gamètes ne suffit pas pour conclure à la formation de zygote. Beaucoup de cycles supposés connus, mais où la caryogamie n'a pas été vérifiée, sont donc sujets à révision.

Le phénomène de pseudogamie laisse penser à l'existence d'une potentialité sexuelle variable des gamètes et constituerait alors un nouveau cas de sexualité relative. Comme ce phénomène semble se réaliser indépendamment des facteurs externes, il est permis de suggérer que la cause profonde en est d'ordre génétique.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) S. Jónsson, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 3, 1962, p. 25-230.
(2) H. Jónsson, *Bot. Tidskr.*, 25, 1903, p. 368.
(3) S. Jónsson, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5187.
(4) K. C. Fan, *Bull. Torrey Bot. Club*, 86, 1959, p. 1-12.
(5) G. J. Hollenberg, *Madroña*, 14, 1958, p. 249-251.
(6) P. Kornmann, *Helgol. Wiss. Meeresunters.*, 8, 1962, p. 219-242.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

ALGOLOGIE. — *Sur le démembrement de l'actuel genre* Monostroma *Thuret* (*Chlorophycées, Ulothricales* s. l.). Note (*) de Mme **Paulette Gayral**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Les Chlorophycées d'eaux marines ou saumâtres en forme de lames monostromatiques ont été placées dans le genre *Monostroma* postérieurement à sa création par Thuret pour *M. oxycoccum*. Ce genre se révèle très hétérogène; d'après la structure, la reproduction et le cycle d'alternance de générations, il est proposé de lui substituer trois genres : *Monostroma* Thuret, *lim. mut.*, *Ulvaria* Ruprecht, *Ulvopsis nov. gen.*

Deux Notes précédentes [(2), (3)] relatives à l'étude de *M. obscurum* (Kütz.) J. Ag. suggéraient la possibilité que nous envisagions dès lors, de devoir démembrer l'actuel genre *Monostroma*. Nous n'avons pas aussitôt opéré ce remaniement systématique, estimant que notre argumentation devait être approfondie ou vérifiée par des observations portant sur des espèces autres que *M. obscurum*. Ces observations ayant été réalisées, nous nous proposons de résumer les raisons qui nous conduisent à distinguer trois genres (et non deux comme nous le pensions antérieurement) à la place du genre *Monostroma*. Les caractères résumés des trois espèces, *M. obscurum* (Kütz.) J. Ag., *M. oxyspermum* (Kütz.) Doty, *M. grevillei* (Thuret) Wittrock vont nous servir, en montrant l'hétérogénéité du genre *Monostroma*, à établir les diagnoses des entités systématiques que nous proposons.

Monostroma obscurum (Kütz) J. Ag. présente les caractères suivants déjà analysés en détail : les thalles monostromatiques à cellules rapprochées et cimentées entre elles comme celles d'*Ulva* ou *Enteromorpha*, sont de deux sortes, gamétophytes et sporophytes. Les premiers, unisexués, émettent des zoïdes biflagellés dont la fusion nettement hétérogame engendre un zygote; les seconds émettent des zoospores quadriflagellées. Les deux catégories de zoïdes sont libérées grâce à un pore élaboré, à maturité, au milieu de chaque cellule mère. Le développement du zygote est immédiat et produit un sporophyte; le cycle est donc digénétique, isomorphe.

Un caractère cytologique important commun à cette espèce et à *M. fuscum* (Post. et Rupr.) Wittrock, est l'existence d'un appareil plastidial qui, sur coupe transversale du thalle, se montre formé de deux calottes opposées, appliquées contre chacune des faces du thalle; observé à plat, l'appareil plastidial montre un ou deux pyrénoïdes.

Monostroma grevillei (Thuret) Wittrock présente des thalles adultes en lames monostromatiques à cellules étroitement rapprochées. L'appareil plastidial disposé en une unique coupe contre l'un des petits côtés des cellules observées en section transversale, porte un pyrénoïde. Les thalles sont tous des gamétophytes unisexués producteurs de gamètes biflagellés

à fécondation nettement hétérogame. Ces zoïdes s'échappent de chaque cellule mère par une déchirure à contour irrégulier qui apparaît avec netteté dans les cellules vides. Après perte des flagelles et fixation au substrat, le zygote pousse une protubérance dans laquelle s'engage son contenu, laissant ainsi une embryospore vide (selon la terminologie employée par Sauvageau en pareilles circonstances). Cette migration accomplie, le contenu du tube germinatif s'arrondit et passe une longue période à l'état unicellulaire, au cours de laquelle son volume s'accroît énormément (de 5-6 à 60-90 μ de diamètre), tandis que le nombre des pyrénoïdes augmente lentement sur un appareil plastidial dont les modifications sont sensibles à l'observateur. Après six mois dans nos cultures, le contenu s'est divisé et a organisé un disque dans l'enveloppe même du zygote. Des auteurs, en particulier P. Kornmann ([4]), parlent d'une émission de zoospores à la suite des divisions du sporophyte unicellulaire (sans d'ailleurs donner un dessin ou des renseignements concernant ces zoospores). Nous pensons que les deux cas, émission des spores ou germination côte à côte, *in situ*, sont possibles et que leur réalisation peut dépendre des conditions de culture; d'ailleurs, Yamada et Saito ([8]), sur *M. angicava* Kjell., espèce japonaise qui paraît très voisine de *M. grevillei*, indiquent ces deux possibilités dans leurs cultures. Quoi qu'il en soit, un disque suit la formation des cellules résultant de la division du zygote; il s'épaissit en son centre, se bombe et ébauche une petite vésicule qui s'accroît avant de se déchirer en une nouvelle lame gamétophytique.

Étant donné la germination immédiate du zygote et les modifications lentes mais ininterrompues qui s'opèrent dans la cellule issue de cette germination, nous considérons ce stade unicellulaire comme un sporophyte et, par conséquent, le cycle de cette espèce comme digénétique hétéromorphe. Ce caractère, joint aux différences de structure de l'appareil plastidial et du dispositif permettant la libération des zoïdes, nous paraît exiger la séparation des deux espèces ci-dessus décrites dans deux genres distincts.

Monostroma oxyspermum (Kützing) Doty [= *M. oxycoccum* (Kütz.) Thuret] : Cette espèce de régions saumâtres a fait l'objet d'une étude parallèle par H. Micalef à Rabat et par nous-même sur des exemplaires de Normandie.

Le thalle monostromatique est formé de cellules qui, vues à plat, forment des unités isolées ou, souvent, groupées par 2-4 dans un ciment membranaire pectique; non jointives, arrondies, plus ou moins nettement disposées en damier, elles ont, observées de face, un aspect bien différent de celui des deux espèces précédentes. Le plaste, en une masse unique, porte un pyrénoïde. Les zoïdes biflagellés ont un phototactisme très fortement négatif; leur libération résulte de la dissolution des couches membranaires externes à la locula, suivie de la rupture de cette locula elle-même, si bien que toutes les parties fertiles du thalle se détruisent par émission des

zoïdes. Ce mode de libération des zoïdes est donc fondamentalement différent de celui que réalisent les deux précédentes espèces. La germination des zoïdes suit de peu leur fixation et conduit à un embryon d'abord formé d'une file de cellules, puis rapidement vésiculeux et, enfin, lamelleux par déchirure de la vésicule. Il n'y a donc pas de sexualité. Le cycle est monogénétique.

Ainsi, les trois exemples ci-dessus montrent des caractères suffisamment éloignés en ce qui concerne la structure cytologique, le mode de libération des zoïdes, la reproduction et le cycle d'alternance de générations, pour ériger les plus importants d'entre eux en caractères génériques.

Nous proposons de conserver le genre *Monostroma* avec, pour lectotype, *M. oxycoccum* (Kütz.) Thuret, espèce que Thuret avait en vue en créant le genre *Monostroma.* La définition du genre est toutefois restreinte par l'adjonction des précisions suivantes : thalle monostromatique à cellules arrondies, isolées ou par groupes de 2-4, renfermant un appareil plastidial pariétal en coupe; zoïdes libérés par gélification et destruction totale des membranes; développement direct, sans sexualité; cycle monogénétique.

Ainsi que l'a souligné Papenfuss ([5]), le genre *Monostroma* était postérieur au genre *Ulvaria* Ruprecht (1850). Ruprecht avait en effet créé ce genre pour les deux espèces *Ulva splendens* et *Ulva fusca* dont il a été montré ultérieurement qu'elles étaient très voisines et peut-être identiques; Wittrock ayant constaté sur les échantillons types qu'elles étaient monostromatiques, le nom *Ulvaria* s'impose pour le genre dans lequel doit être placée *U. fusca* (Postels et Ruprecht) Rup., espèce lectotype proposée par Papenfuss ([5]). Nous proposons donc *Ulvaria* Ruprecht pour les espèces à thalles monostromatiques, à cellules étroitement unies, dont l'appareil plastidial est formé de deux calottes opposées. Ces thalles, les uns gamétophytes, les autres sporophytes, produisent des zoïdes qui sont libérés par un pore, sans destruction des membranes. Le cycle est digénétique, isomorphe.

Ces caractères cytologiques étant bien ceux d'*U. fusca* dont le cycle est semblable à celui de *M. obscurum* (Kütz.) Ag., d'après Bliding ([1]), *Ulvaria* comprend les deux espèces *U. fusca* (Post. et Rup.) Rup. et *U. obscura comb. nov.*

Nous proposons *Ulvopsis* nov. gén. avec *U. grevillei* comme espèce type, pour les espèces à thalles monostromatiques uniquement gamétophytes dont les cellules étroitement jointives ont un appareil plastidial en forme de coupe, appliqué contre l'une des faces de la lame. Ce genre se caractérise par un cycle digénétique hétéromorphe, la phase sporophytique étant représentée par une cellule unique issue de la germination du zygote dont l'évolution se poursuit jusqu'à sa division en spores, libérées ou non. Un disque précède l'ébauche de la vésicule qui est à l'origine du thalle lamelleux adulte.

L'espèce *M. angicava* Kjell. appartient à ce genre et devient *U. angicava* comb. nov.

Monostroma Thuret lim. mut. — *Thalli adulti, monostromatici, cellulis rotundatis, singulis aut binis, quaternis. Chromatophora parietali poculum figurante. Zooideis tota membranarum destructione liberatis. Directo, sine seminatione, incremento. Cyclo ex uno genere constante.*

Ulvaria Ruprecht. — *Thalli adulti, monostromatici, cellulis polygonatis proximisque. Chromatophora parietali duo opposita pocula figurante. Gametis duobus ciliis instructis. Zoosporis poro sine membranarum destructione liberatis. Cyclo e duobus simili forma generibus constante.*

Ulvopsis nov. gén. — *Thalli adulti, monostromatici; cellulis polygonatis proximisque. Chromatophora parietali unum poculum figurante. Gametis scissura sine membranarum destructione liberatis. Cyclo e duobus dissimili forma generibus constante. Sporophyto ex une cellula constituto. Parvulo disco novum, utriculæ modo convexum, gametophytum præcedente.*

Species typica : U. grevillei comb. nov. (= *Enteromorpha grevillei* Thuret, 1854. Note sur la synonymie des *Ulva lactuca* et *latissima* L., *Mém. Soc. Sc. nat. Cherbourg*, 2, p. 17-32).

Nous réservons à une étude ultérieure plus détaillée l'examen des rapports possibles des trois genres entre eux et leur place au sein des subdivisions systématiques de la classe des Chlorophycées.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) C. BLIDING, *Opera botanica*, 8, n° 3, 1963, p. 1-160.
(2) P. GAYRAL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1642.
(3) P. GAYRAL, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 109, nos 3-4, 1962, p. 53-59.
(4) P. KORNMANN, *Meeresuntersuchungen*, 8, n° 2, 1962, p. 195-202.
(5) G. F. PAPENFUSS, *J. Lin. Soc. (Bot.)*, 56, n° 367, 1962, p. 303-318.
(6) F. J. RUPRECHT, *Botanik*, 1, n° 2, 1850, p. 191-435.
(7) G. THURET, *Mem. Soc. Sc. nat. Cherbourg*, 2, n° 1, p. 17-32.
(8) Y. YAMADA et E. SAITO, *Sc. Papers Inst. Algolog. Res. Fac. Sc. Hokkaido*, Imp. Univ., 2, p. 35-51.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Analyse des pigments des bractées florales du Bougainvillée (Nyctaginacées).* Note (*) de M. **Jean Billot**, transmise par M. Raoul Combes.

Une méthode d'extraction et de dosage des pigments des bractées du Bougainvillée est proposée. A chaque type de coloration des bractées étudiées correspond un spectre d'absorption caractéristique. Les bractées renferment des traces de chlorophylles et de caroténoïdes.

Deux espèces de Bougainvillée, introduites, sont cultivées à Madagascar (*Bougainvillea spectabilis* Willd et *Bougainvillea glabra* Choisy) ([1]). Les fleurs, groupées par trois, sont soudées chacune à la base d'une bractée foliacée vivement colorée. Price et Robinson ([2]) ont étudié le pigment contenu dans les vacuoles des cellules bractéales, d'une variété pourpre. Il s'agit d'un anthocyanoside azoté obtenu sous forme de chlorure de bougainvilléidine. Rapproché de la bétanidine, la nature exacte de ce pigment est imparfaitement connue ([3]). Il existe un nombre élevé de variétés différant par la coloration des bractées. Six variétés, toutes prélevées au Jardin Botanique de Tsimbazaza (Tananarive) ont été analysées. Pour chaque type, la coloration est indiquée avec la référence au *Code universel des Couleurs* ([4]).

Les pigments des bractées sont extraits par l'acétone à 80 % (acétone, 4 vol.; eau, 1 vol.). Chaque extraction est faite à partir de six bractées, ce qui correspond à une masse de substance fraîche de 0,4 à 0,8 g. Les bractées sont broyées en présence de sable dans un mortier entouré de glace. Les volumes d'acétone 80 % utilisés pour chaque broyage sont de 10 à 20 ml. Le volume de l'extrait total, séparé par centrifugation, est voisin de 100 ml. Dans ces conditions, l'extraction est totale, les résidus solides étant incolores.

La coloration des extraits obtenus dans l'acétone 80 % est voisine, sinon identique, à la coloration naturelle des bractées. Cette coloration est stable.

Les bractées contiennent de très faibles quantités de chlorophylles et de caroténoïdes. La présence de chlorophylles est marquée, sur les spectres d'absorption dans l'acétone 80 %, par un léger ressaut à 432 mμ et par un pic atténué à 665 mμ (*fig.* 1 et 2). Les traces de pigments liposolubles sont séparées des anthocyanes par transfert dans l'éther éthylique en ajoutant une faible quantité d'eau distillée. La séparation est complète (*fig.* 1). Les chlorophylles sont dosées dans la fraction éthérée ([5]) et dans l'extrait acétonique à 80 % ([6]). Chaque bractée renferme de 5 à 10 μg de chlorophylles. Seules les bractées saumon en contiennent 5 à 8 fois plus. La teneur en chlorophylles des bractées, exprimées en milligrammes par gramme de substance sèche, est environ 17 fois moindre que celle des feuilles ([7]).

Les chlorophylles *a* et *b* sont dans les mêmes proportions que dans les feuilles (rapport chlorophylles *a/b* égal à 3).

Bien qu'à l'état de traces, les caroténoïdes ont pu être isolés par saponification des extraits acétoniques totaux suivie d'un transfert dans l'éther éthylique, et dosés ([7]). Une bractée en contient 1 à 2 μg.

Après transfert des pigments liposolubles dans l'éther, la phase acétonique renferme les pigments anthocyaniques seuls (*fig.* 1 B).

Les spectres d'absorption dans le visible des extraits acétoniques sont différents suivant les types de bractées. A chaque type de bractée corres-

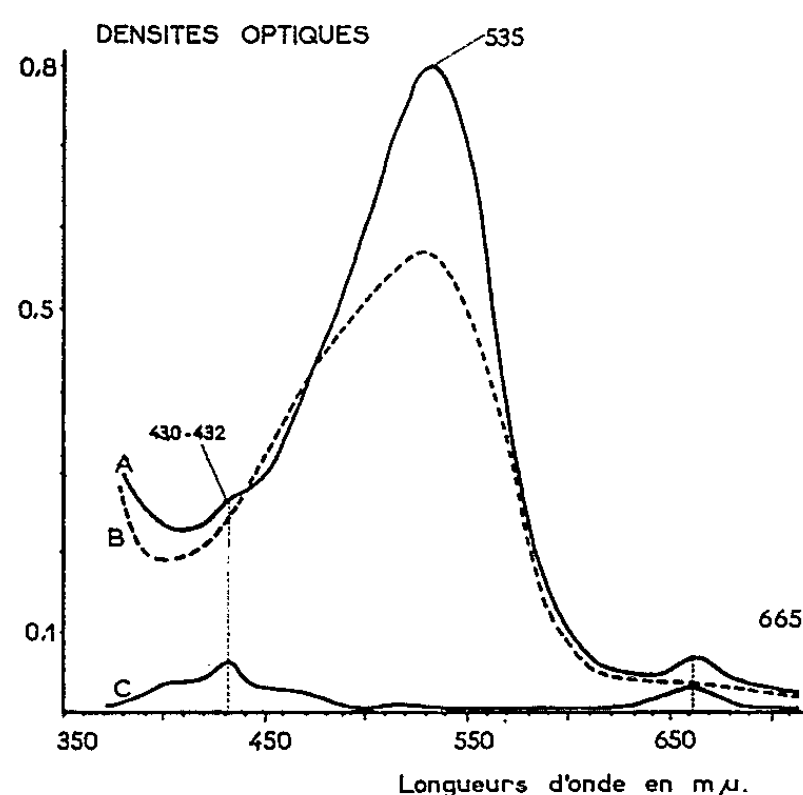


Fig. 1.

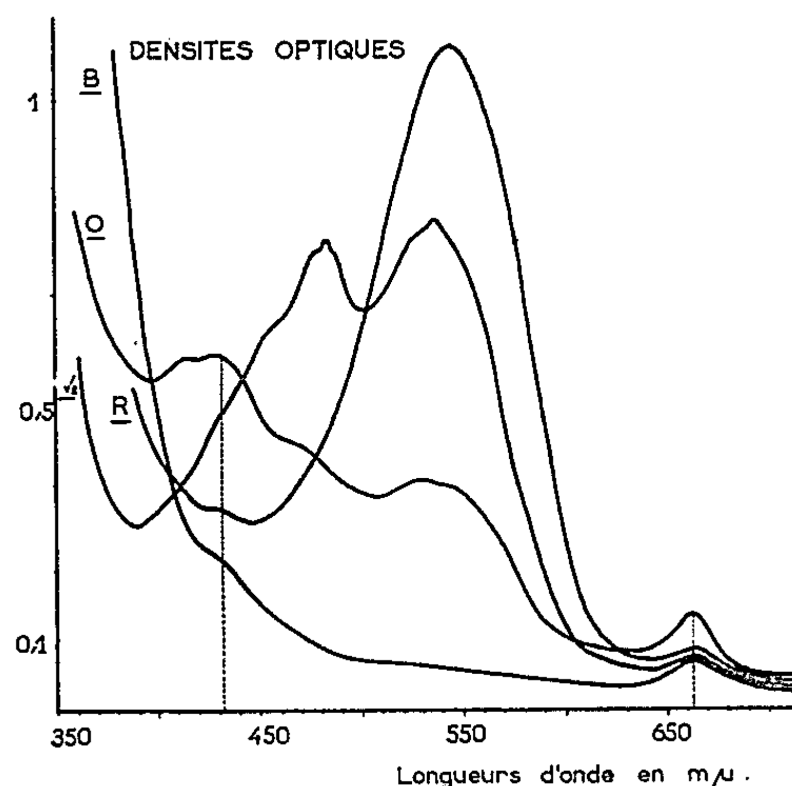


Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres d'absorption des pigments des bractées roses (type Ro) : A, extrait total acétone 80 %; B, anthocyanes après séparation des pigments liposolubles par l'éther; C, chlorophylles et caroténoïdes dans l'éther éthylique.

Fig. 2. — Spectres d'absorption des extraits acétoniques à 80 % des bractées violet intense (V_2), rouge (R), saumon (O) et blanches (B).

pond un spectre d'absorption spécifique avec un ou plusieurs maximums caractéristiques dans l'acétone 80 % (tableau ci-après et *fig.* 1 et 2). Le maximum d'absorption est unique pour les types rose et violet. Les bractées rouges ont deux maximums presque équivalents à 485 et 535 mμ. Le spectre des bractées saumon est particulier avec une absorption continue et un maximum à 432 mμ supérieur au maximum à 530 mμ. L'absorption à 432 mμ n'est pas due aux chlorophylles ou aux caroténoïdes car elle se retrouve dans le spectre des anthocyanes seules après transfert dans l'éther éthylique des pigments liposolubles. Les bractées blanches donnent une solution acétonique jaune vert très pâle ne présentant pas de maximum d'absorption dans le visible, mais seulement une forte absorption dans l'ultraviolet. Pour tous les extraits, on note une très forte absorption dans l'ultraviolet, supérieure à celle dans le visible, mais les extraits acétoniques n'étant pas purifiés, cette absorption ne peut servir à caractériser les anthocyanes.

Type de Bractée.	Référence au *Code des Couleurs* (¹).	λ_{max} dans l'acétone 80 % (mμ).	Masse de substance fraîche d'une bractée (mg).	Quantités d'anthocyane exprimées en D. O. au λ_{max} pour une *bractée* et pour 100 ml d'extrait.
Violet pâle : V_1	n° 1	544	109	0,099
Violet intense : V_2.....	n° 1	546	103	0,185
Rose : R_0............	n°s 716-717	535	85	0,140
Rouge : R...........	n° 47	485-538	68	0,133
Saumon : O..........	n° 153	432-530	110	0,073
Blanc : B............	-	(*)	49	-

(*) L'absorption décroît régulièrement de 400 à 600 mμ.

Les spectres des pigments anthocyaniques dans la phase acétone + eau, après séparation des chlorophylles et des caroténoïdes, sont semblables à ceux obtenus avec les extraits totaux dans l'acétone 80 %. Les maximums sont décalés de quelques millimicrons vers les courtes longueurs d'onde.

Pour un type donné de bractée, le maximum d'absorption entre 530 et 550 mμ dans l'acétone 80 % étant bien défini et constant, on peut exprimer la concentration en pigments anthocyaniques par la valeur de la densité optique (D. O.) à ce maximum. Cette valeur est toujours ramenée à un même volume d'extrait et soit à une bractée, soit à 1 g de substance fraîche ou de substance sèche (*voir* tableau). Il est difficile de comparer entre elles les quantités de pigments ainsi exprimées en D. O. pour les divers types de bractées, car les courbes d'absorption sont très différentes. Pour les bractées violet pâle (V_1) et violet intense (V_2) de dimensions et de masses sensiblement identiques et dont les spectres d'absorption sont très voisins, celles de coloration intense renferment environ deux fois plus de pigments que celles de coloration pâle.

Par contre, cette méthode est parfaitement valable pour suivre les variations des quantités d'anthocyanes dans un type donné de bractée, car elle est reproductible et quantitative. Pour des bractées identiques du type rose (Ro) deux extractions ont donné les résultats suivants : concentrations en pigment exprimées en D. O. à 535 mμ/bractée/100 ml d'extrait : 0,140 et 0,147, soit une différence de 5 %. Des analyses effectuées pour les différents types de bractées montrent que la précision des résultats est de 5 à 8 %, les meilleurs résultats étant obtenus avec des extraits ayant une densité optique comprise entre 0,7 et 1. L'absorption due aux traces de chlorophylles peut être négligée, l'erreur ainsi commise étant très nettement inférieure à la précision du dosage.

Les dosages des anthocyanes donnent des résultats plus constants avec les extraits totaux dans l'acétone 80 %, car dans les extraits contenant les anthocyanes seules il est difficile d'évaluer avec précision le pourcentage d'eau après le transfert des pigments liposolubles.

En conclusion, la méthode décrite doit nous permettre d'aborder, sur un ou plusieurs types de bractée, l'étude de l'influence de différents facteurs sur la genèse des pigments des bractées florales du Bougainvillée. Les résultats posent le problème du déterminisme de la coloration des différentes variétés étudiées. Des analyses chimiques permettront de savoir si les différents spectres d'absorption correspondent à des pigments différents, ou s'il s'agit d'un même pigment dont la coloration se trouve modifiée sous l'influence de facteurs divers. L'intervention de copigments et de facteurs génétiques doit être envisagée, comme cela a été bien établi pour la coloration de nombreuses fleurs [(3), (8)].

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) A. Cavaco, *in* H. Humbert, *Flore de Madagascar et des Comores*, 68e famille, Imp. Offic. Tananarive et Firmin-Didot, Paris, 1954.
(2) S. R. Price et R. Robinson, *J. Chem. Soc.* (London), 1937, p. 449-453.
(3) F. Blank, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 10, 1958, p. 300-343.
(4) E. Seguy, *Code universel des Couleurs*, Lechevallier, Paris, 1936.
(5) J. H. C. Smith et A. Benitez, *in* K. Paech et M. V. Tracey, *Modern Methods of plant analysis*, Springer Verlag, Berlin, 4, 1955, p. 142-196.
(6) D. I. Arnon, *Plan Physiol.*, 24, 1949, p. 1-15.
(7) J. Billot, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1360.
(8) Ch. Sannié et H. Sauvain, *Les couleurs des fleurs et des fruits. Anthocyanes et Flavones* (*Mémoires du Muséum national d'Histoire naturelle*, nouv. série, série B, II, Paris, 1952, p. 137-159).

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Tananarive.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la pénicilline sur la taille des colonies prothalliennes de* Gymnogramme calomelanos *variété* argentea *et sur les dimensions des parois des prothalles régénérés.* Note (*) de Mlle **Ayhan Soyerman**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les colonies issues de fragments situés à la base du prothalle sont plus grosses sur milieu pénicilliné que sur milieu témoin. Leur cellules sont aussi plus longues et leurs parois cellulaires plus fines.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié les effets de la pénicilline sur la régénération des prothalles de *Gymnogramme calomelanos* var. *argentea*. Pour cela, des fragments prothalliens provenant de diverses régions, A, B, C (*fig.*) avaient été placés sur trois milieux différents : milieu minéral, milieu minéral glucosé, milieu minéral glucosé additionné de 200 unités de spécilline G [2] par millilitre de milieu. Les colonies obtenues par la régénération de ces fragments de prothalles ont été conservées et étudiées au bout de six mois. Elles présentent alors les mêmes caractères que ceux décrits précédemment.

Les colonies obtenues sur un milieu minéral ont toujours moins de prothalles que celles obtenues sur milieu glucosé additionné ou non de pénicilline. De plus les colonies issues des fragments A sont toujours plus grosses que celles issues des fragments C (planche : I).

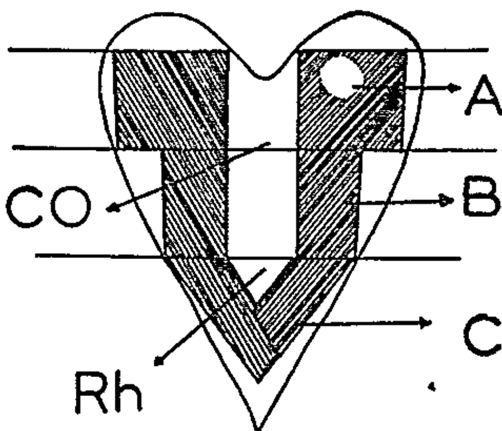
Les colonies développées sur un milieu glucosé présentent les mêmes particularités, les colonies issues des fragments C étant plus petites que celles issues des fragments A (planche : II).

Par contre, les colonies développées sur milieu glucosé pénicilliné présentent le phénomène inverse; à savoir que les colonies issues des fragments C sont beaucoup plus volumineuses que celles issues des fragments A (planche : III).

Ces différences peuvent être expliquées par les résultats de notre Note précédente. En effet, la pénicilline agit sélectivement sur les fragments C qui régénèrent alors plus de prothalles-fils que les fragments A et B. Ce pouvoir de régénération persiste pendant toute la croissance, car non seulement le fragment C placé sur milieu pénicilliné donne plus de prothalles-fils, mais ces prothalles-fils régénèrent à leur tour plus de prothalles petits-fils, ce qui se voit bien sur la colonie C (planche : III). D'où la taille supérieure des colonies. Dans les milieux ne renfermant pas de pénicilline, le fragment C régénère moins de prothalles que le fragment A, ce qui explique que les colonies soient moins volumineuses.

En examinant les cellules des prothalles-fils produits sur les différents milieux, nous avons eu l'impression que la taille des cellules était elle-même différente suivant les milieux. Pour vérifier cette observation,

nous avons mesuré les longueurs et les largeurs des cellules de nombreux prothalles adultes. Par souci d'homogénéité et de comparabilité des résultats, nos mesures n'ont porté que sur des cellules observées dans des régions identiques de ces prothalles (région A) et ces prothalles eux-mêmes étaient issus de fragments A.



Schéma

En hachures : emplacement des fragments de prothalles prélevés.
Co, coussinet; Rh, rhizoïdes.
Le disque incolore indique l'emplacement où ont été effectuées les mensurations cellulaires.

Les résultats obtenus figurent dans les tableaux I et II qui donnent respectivement les longueurs moyennes et les largeurs moyennes des cellules.

TABLEAU I.

Longueur de la cellule.

Milieux.	Nombre des observations (N).	Moyennes ($\bar{X}$).	Ecart-types (S).
Minéral	720	100,8 μ ($\bar{X}_I$)	23,2 μ (S_I)
Minéral glucosé	360	134,6 μ ($\bar{X}_{II}$)	23,6 μ (S_{II})
Minéral glucosé + pénicilline	360	155,1 μ ($\bar{X}_{III}$)	20,5 μ (S_{III})

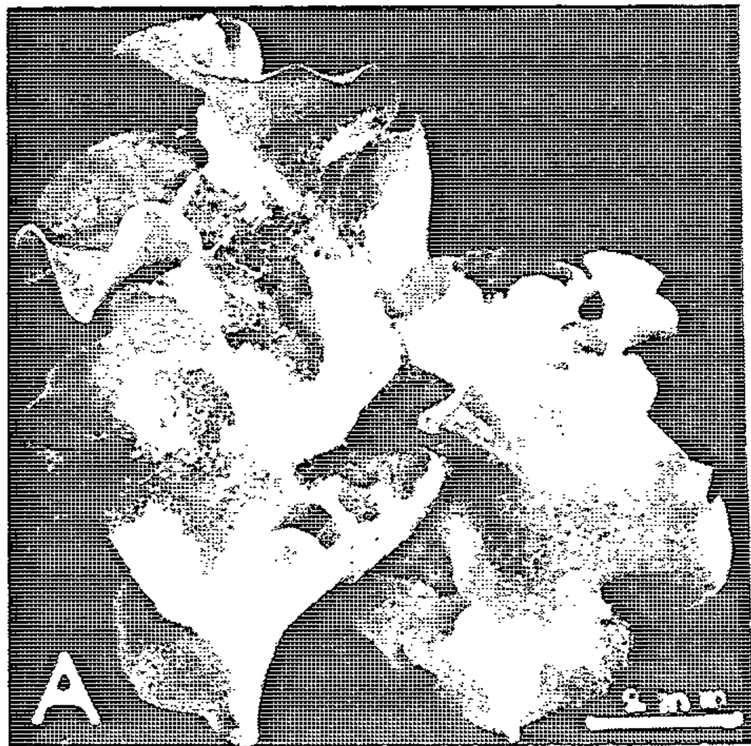
TABLEAU II.

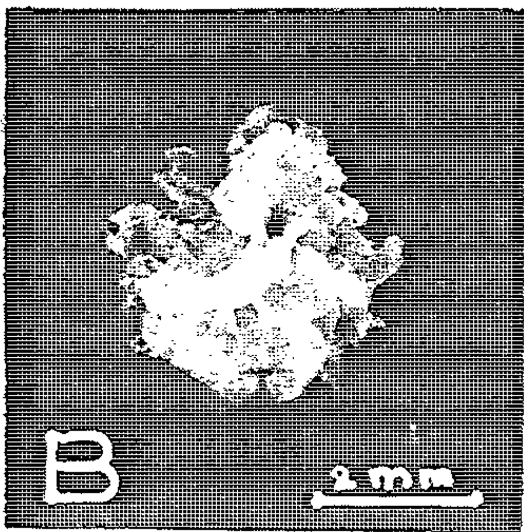
Largeur de la cellule.

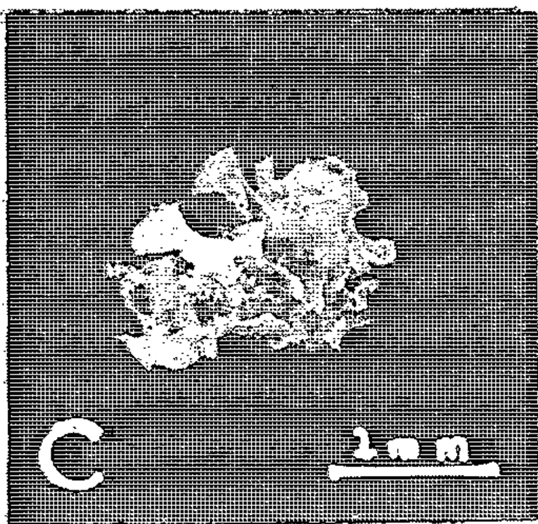
Milieux.	Nombre des observations (N).	Moyennes ($\bar{Y}$).	Ecart-types (σ).
Minéral	720	41,7 μ ($\bar{Y}_I$)	8,9 μ (σ_I)
Minéral glucosé	360	41,7 μ ($\bar{Y}_{II}$)	13,5 μ (σ_{II})
Minéral glucosé + pénicilline	360	38,6 μ ($\bar{Y}_{III}$)	11,3 μ (σ_{III})

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Aspect des colonies provenant des morceaux A, B, C, cultivés durant six mois :
I, dans le milieu minéral; II, dans le milieu minéral glucosé;
III, dans le milieu minéral glucosé + pénicilline.

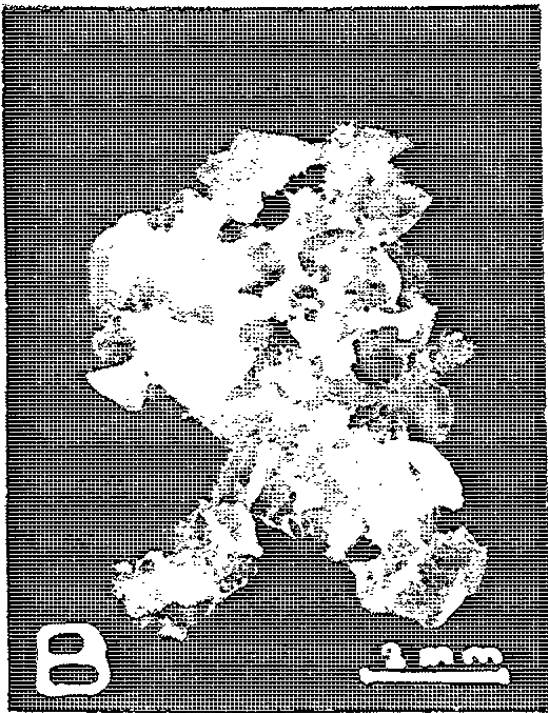


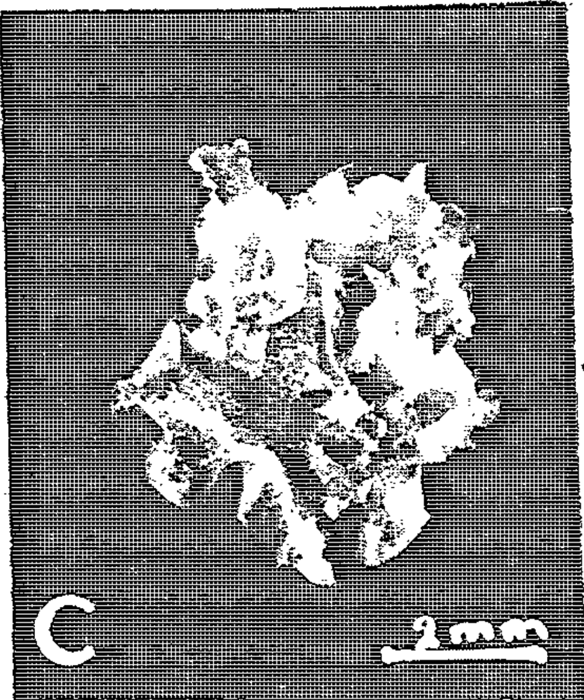




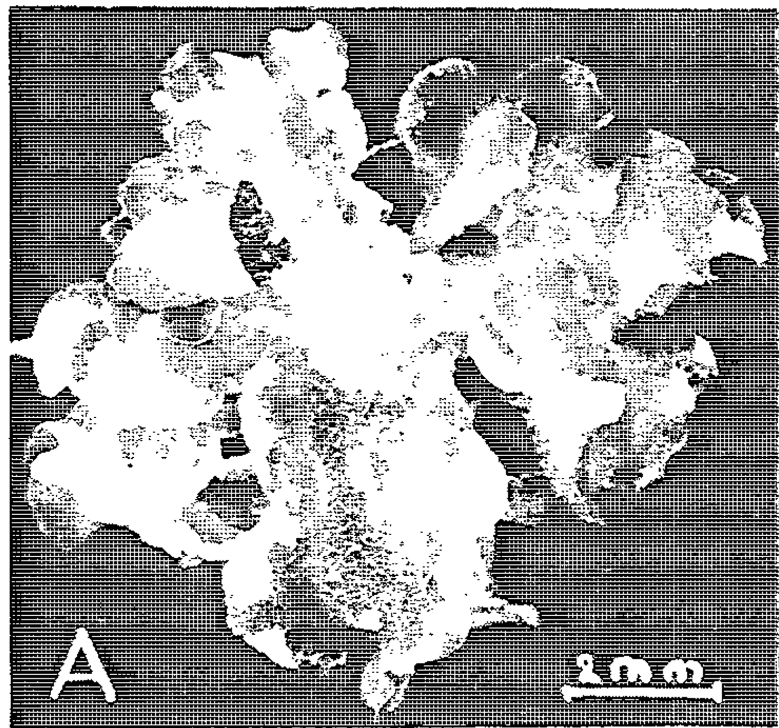
I

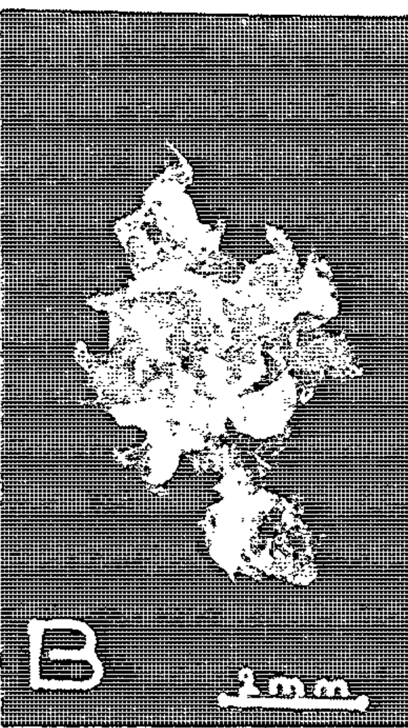


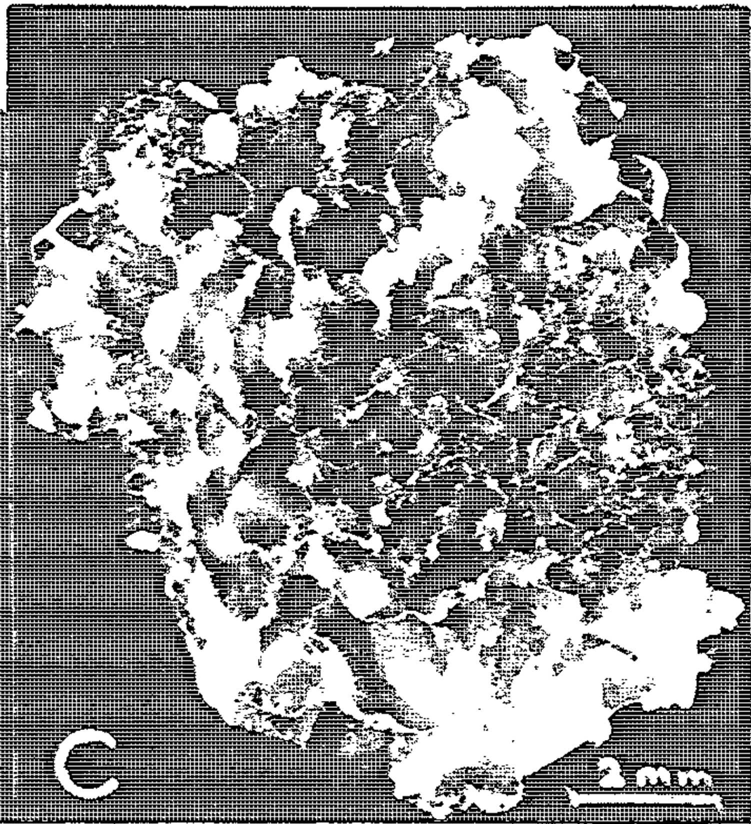




II







III

Une comparaison des moyennes $\overline{X}_I$, $\overline{X}_{II}$, $\overline{X}_{III}$ montre que $\overline{X}_I$ est significativement différent de $\overline{X}_{II}$ qui est significativement différent de $\overline{X}_{III}$.

Par contre une comparaison des largeurs moyennes $\overline{Y}$ indique une différence non significative entre $\overline{Y}_I$ et $\overline{Y}_{II}$, mais significative entre $\overline{Y}_I$ et $\overline{Y}_{III}$. Il est donc permis de conclure que la régénération donne dans un milieu pénicilliné des cellules prothalliennes plus longues, mais plus étroites que sur les deux autres milieux. Remarquons qu'à l'observation microscopique les parois de ces cellules paraissent plus fines que celles des cellules cultivées sur les milieux minéraux et glucosés.

Si nous comparons maintenant, non pas les moyennes entre elles, mais les rapports longueur/largeur pour les mêmes moyennes (tableau III), l'action de la pénicilline sur les dimensions de la cellule est évidente.

TABLEAU III.

	$\frac{\text{Longueur}}{\text{Largeur}} = \frac{X}{Y}$
Milieu minéral	2,45
Milieu minéral glucosé	3,23
Milieu minéral glucosé + pénicilline	4,04

Ito ([3]), en étudiant la régénération des prothalles, distingue deux sortes de réactions suivant l'origine des cellules prélevées : les cellules proches de la région apicale prolifèrent plus, mais s'accroissent moins, tandis que les cellules de la région basale s'allongent plus, mais s'accroissent moins. Nos expériences nous ont permis de constater qu'en effet les cellules proches de la région apicale se régénèrent plus activement que celles de la région basale, mais la pénicilline perturbe ces phénomènes. Elle agit en provoquant une forte prolifération des cellules de la région basale, en même temps qu'elle provoque l'élongation des cellules voisines de la région apicale.

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) A. SOYERMAN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 957.
([2]) Spécilline G. Spécia : benzylpénicillinate de sodium.
([3]) N. ITO, *Bot. Mag. Tokio*, 75, 1962, p. 19-27.
([4]) G. HUREL-PY, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1074.

(*Laboratoire de Biologie végétale V, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Métabolisme glucidique du* Phialophora cinerescens *(Wr.) v. Beyma; synthèse de fructosanes et gommose des Œillets atteints de verticilliose.* Note de M[lle] **Marie-Madeleine Chollet** et M[me] **Mireille Moreau**, transmise par M. Raoul Combes.

Le métabolisme glucidique du *Phialophora cinerescens*, cultivé sur milieu synthétique, est en étroite dépendance des conditions de sa végétation. Selon la température, le volume de solution nutritive, la nature et la quantité du sucre fourni, tantôt ce Champignon utilise le sucre présent, en totalité, pour réaliser sa croissance, tantôt il effectue parallèlement, des synthèses auxiliaires dont les produits : pigment jaune, saponine et fructosanes diffusent en plus ou moins grande quantité dans le milieu.

Le *Phialophora cinerescens*, sur milieu synthétique, est donc capable de condenser des substances polyosidiques amorphes, du genre de celles qui apparaissent dans le xylème des Œillets atteints de verticilliose, et qui constituent la gommose, caractéristique de la maladie.

Le *Phialophora cinerescens* (Wr.) v. Beyma, agent de la maladie connue sous le nom de verticilliose ou « bleu » des Œillets, se développe à l'intérieur des vaisseaux ligneux des Œillets parasités, insinuant ses bouquets de phialospores entre le bois et la moelle, aucun symptôme n'apparaissant à l'extérieur, qui révèle sa présence avant qu'il n'ait produit sur l'Œillet ses néfastes effets.

La verticilliose rend les Œillets durs et cassants. Dans les zones parasitées prennent naissance des formations secondaires surnuméraires qui, de même que les formations ligneuses normales s'épaississent et subissent une intense lignification, tandis que se développe à l'intérieur des vaisseaux du bois une abondante gommose. Lignification et gommose sont si intimement liées à la présence du Champignon qu'elles permettent de diagnostiquer le *Phialophora* aussi sûrement que la découverte de ses hyphes mycéliennes et de ses têtes conidiennes. Comment le *Phialophora* intervient-il dans la production de ces caractères? La lignification et la gommose sont-elles le fait d'une réaction de l'Œillet, face au parasite ou relèvent-elles d'une action directe du Champignon sur l'Œillet?

Avant d'examiner les relations existant entre le *Phialophora* et son hôte, nous avons étudié *in vitro* certains aspects du métabolisme glucidique de ce Champignon, espérant trouver, peut-être, une explication à la gommose.

Les exigences thermiques du *Phialophora* sont strictes. A basse température, ses spores germent difficilement, mais ensuite de belles colonies mycéliennes se développent et la sporulation est abondante. Inversement, à 22°, si la germination est rapide et volumineux le mycélium formé, la croissance est médiocre et la sporulation très faible. Ces observations décelant une influence profonde de la température sur le métabolisme, nous avons étudié la nutrition carbonée du *Phialophora* aux deux températures de 11 et 22°C.

Une première série de cultures sur des volumes de 25 et 50 ml de solution de Czapek, contenant de 0,66 à 10 g de sucre : glucose ou saccharose, ne nous permit d'observer que des manifestations « ordinaires » de nutrition carbonée. Après cinq semaines de végétation, dans toutes les cultures ne subsistaient que des traces de fructose ou un mélange fructose-glucose à fructose ou glucose prédominant, selon que l'aliment carboné était le saccharose ou le glucose. Le rapport glucose restant/fructose est le même dans toutes les cultures, mais les quantités diffèrent, la proportion de sucre brûlé étant plus élevée à 22° qu'à 11°, et toutes conditions étant égales, plus élevée dans les cultures sur saccharose que dans les cultures sur glucose. Cette première série de cultures nous a, en outre, permis de constater qu'aux deux températures : plus on donne de sucre au *Phialophora*, plus il en consomme ; qu'à quantité égale de sucre, la consommation croît avec le volume de solution nutritive et est inversement proportionnelle à son épaisseur ; que si le glucose et le saccharose assurent également la croissance du mycélium, le saccharose favorise la sporulation.

Ayant observé qu'à 11° ce sont les petits volumes et les faibles taux en sucre qui permettent les meilleures sporulations alors qu'à 22° la masse de mycélium formé est d'autant plus importante que les quantités de sucre et de solution nutritive sont plus élevées, une deuxième série de cultures fut effectuée de telle sorte qu'à 11°, dans des boîtes de 1 l, le *Phialophora* se développe sur 50 ml d'une solution de Czapek à 30 g/l de saccharose, tandis qu'à 22° il dispose de 100 ml d'une solution à 200 g/l de saccharose.

Cette deuxième série de cultures permit de constater que, dans de telles conditions, les boîtes incubées à 11° demeurent incolores, celles placées à 22° devenant jaune d'or et donnant par agitation une mousse abondante et persistante. La recherche des sucres restants révéla que si dans les boîtes du premier lot ne subsistaient que des traces de fructose, dans celles du deuxième lot, contenant lors de l'ensemencement, 20 g de saccharose, demeuraient de 14 à 17 g de sucre : sucres réducteurs mais aussi, pour 1/3 environ, sucres hydrolysables par les acides. Un entraînement chromatographique permit de préciser qu'il s'agissait d'un mélange de saccharose et de polyoses révélables par l'urée, dont les spots, sur les chromatogrammes, s'échelonnent au-dessus du saccharose, le spot le plus important étant situé un peu au-dessous du raffinose. Par hydrolyse acétique, ces polyoses libèrent du fructose et du saccharose. Par hydrolyse chlorhydrique, ils se transforment en un mélange de glucose et de fructose à fructose prédominant. Ainsi, le *Phialophora*, dans certaines conditions de végétation, est susceptible d'élaborer une saponine, un pigment jaune et une série de fructosanes.

Une troisième série de cultures effectuée en présence de quantités variables de solution nutritive à des titres variés en sucre : glucose et

saccharose, nous a permis de préciser les conditions de formation de la saponine, du pigment et des fructosanes.

A la température de 11°, quelles que soient les conditions de végétation, nous n'avons jamais noté la présence de la saponine. La synthèse du pigment est possible, mais elle est ordinairement nulle ou presque nulle, le glucose lui étant plus favorable que le saccharose. L'accroissement du volume de solution, du taux de sucre, de la taille des boîtes la favorisent, l'épaisseur de la solution agissant en sens contraire.

A la température de 22°, presque toutes les cultures moussent abondamment, les cultures les plus riches en saponine étant les plus pauvres en sucre. Ce sont les cultures sur milieu à 30 g/l qui moussent le plus, celles à 200 g/l qui moussent le moins. Les cultures à 400 g/l ne moussent plus. La synthèse de la saponine est défavorisée par l'épaisseur de la solution. Presque toutes les cultures sont jaunes, les milieux glucosés étant nettement plus jaunes que ceux à base de saccharose. Les hautes teneurs en sucre et l'épaisseur de la solution favorisent le jaunissement.

Ainsi, à 22°, dans la plupart des cultures, saponine et pigment coexistent. Cependant, ces deux caractères peuvent se disjoindre, ce qui prouve qu'il s'agit de deux substances distinctes. Les conditions de leur formation diffèrent, les faibles taux en saccharose favorisant la formation de la saponine alors que ce sont les fortes teneurs qui favorisent le jaunissement. De même, l'épaisseur de la solution favorise le jaunissement alors qu'elle est défavorable au pouvoir moussant.

La synthèse des fructosanes est possible aux deux températures, d'autres facteurs réglant leur formation.

C'est seulement à partir du saccharose que le *Phialophora*, comme l'*Aspergillus Mangini* réalise cette condensation. Sur milieu glucosé, la synthèse des fructosanes n'a pas lieu. Le volume de la solution nutritive et sa teneur en sucre interviennent. Aucune des cultures sur 25 et 50 ml de solution contenant de 0,66 à 10 g de saccharose par boîte ne possède de fructosane; toutes les cultures sur 100 ml de solution et 20 g de saccharose par boîte en possèdent. Les deux facteurs : taux en sucre et volume de solution nutritive sont en quelque sorte complémentaires; 10 g de sucre et un volume de 50 ml ne permettent pas la synthèse des fructosanes, mais 10 g de sucre et un volume de 100 ml la permettent, comme aussi un volume de 50 ml avec 20 g de sucre.

La proportion fructosanes condensées/glucides restants, après cinq semaines de végétation est fonction des conditions de la culture. A 22° en présence de 20 g de saccharose et de 100 ml de solution, cette proportion est de l'ordre de 50 %. A la même température, en présence de la même quantité de sucre, mais avec un volume de solution nutritive de 50 ml, elle n'est plus que de 14 %. A 11°, dans ces mêmes conditions elle est de 80 %. Les températures basses comme les grands volumes sont donc favorables à la synthèse des fructosanes.

Ces premières recherches sur la nutrition carbonée du *Phialophora cinerescens* mettent en évidence la complexité de son métabolisme glucidique. Selon les conditions de son développement : température, nature et quantité du sucre présent, volume et épaisseur de la solution nutritive, c'est-à-dire vraisemblablement, selon que le Champignon se développe en aérobiose ou en anaérobiose, car lorsque l'épaisseur de la solution croît, le *Phialophora* se développe volontiers en profondeur, tantôt il synthétise un pigment jaune, tantôt il élabore une saponine et condense des fructosanes, substances amorphes du genre de celles qui obstruent les vaisseaux ligneux des zones parasitées des Œillets atteints de verticilliose.

Faut-il voir en ces élaborations la cause de la gommose? L'étude de la nature des substances gommeuses envahissant le xylème nous permettra, sans doute, de résoudre ce problème.

(Laboratoire de Physiologie végétale,
Faculté libre des Sciences de Lille.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Propriétés diélectriques de la membrane semi-perméable des poils absorbants radiculaires de* Raphanus sativus. Note (*) de M. **Jean-Pierre Labrique**, transmise par M. Pierre Martens.

Après émersion d'une solution de $CaCl_2$ 0,1 N, la résistance ohmique du poil absorbant de *Raphanus sativus* est déterminée, non par le passage d'ions entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule, mais par la conduction en surface équivalant à celle d'une pellicule de 0,05 à 0,15 μ seulement; la paroi du poil absorbant, du moins en grande partie, n'est pas un espace libre aux ions présents. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une cuticule à l'extérieur de cette paroi. La capacité mesurée à la surface du poil absorbant est de l'ordre de 0,5 μF/cm² à 12 c/s.

A la suite d'observations au microscope électronique, l'existence d'une cuticule à l'extérieur des poils absorbants radiculaires a été signalée chez diverses espèces [(1), (2)]. Par ailleurs, nous avons montré, sur le poil urticant d'ortie, que la cuticule intacte était imperméable aux ions et quasi inaltérable par un oxydant puissant (3); nous avons également signalé alors que les poils absorbants de *Raphanus sativus* présentaient un obstacle important au passage du $KMnO_4$ 0,1 M.

Ceci nous amène à poser la question suivante : la semi-perméabilité vis-à-vis des ions, attribuée au plasmalemme du poil absorbant, n'est-elle pas en partie au moins le fait de la cuticule ? Pour répondre à cette question, des mesures électriques ont été réalisées sur des poils absorbants de *Raphanus sativus*. Ces mesures peuvent non seulement permettre de situer la membrane semi-perméable externe, mais aussi apporter des renseignements sur les caractéristiques de cette membrane.

Méthode utilisée. — Après la germination des graines, les plantules sont placées sur un support en « plexiglas » et immergées dans un récipient rempli d'eau de distribution continuellement aérée. Cette eau a une conductivité de 640 μmhos/cm à 20°, due surtout au bicarbonate de calcium, et un pH de 7,2. Quelques heures avant les mesures, cette eau est remplacée par une solution de $CaCl_2$ 0,1 N. Immédiatement avant les mesures, les plantules sont sorties de la solution et se trouvent alors en atmosphère presque saturée en vapeur d'eau. Le support en « plexiglas » est réalisé de manière telle qu'un film liquide établit le contact entre la plantule et une électrode au calomel. Les expériences ont été réalisées à la température de la pièce, comprise entre 20 et 24°.

Sous le contrôle d'un microscope horizontal, un poil absorbant de la racine principale est introduit dans un capillaire rempli d'une solution de $CaCl_2$ 0,1 N renouvelée à volonté (*voir* la figure); cette solution est réunie, par un pont de KCl, à une autre électrode au calomel. Une faible lumière verte éclaire la racine pendant la durée des mesures seulement.

Une tension sinusoïdale de fréquence et d'amplitude choisies est appliquée au poil absorbant et à la racine par l'intermédiaire des électrodes. Un ana-

lyseur de fonction de transfert (A. F. T.) indique pour la fréquence choisie les composantes en phase et en quadrature du courant traversant le circuit, après une amplification sans déphasage.

La détermination des propriétés électriques de la membrane semi-perméable externe est facilitée si l'impédance de cette membrane est élevée par rapport aux impédances situées en série (provenant des électrodes, de la racine, et surtout de l'intérieur du poil absorbant), et basse par rapport aux impédances situées en parallèle (provenant surtout du film conducteur recouvrant cette membrane).

Une fréquence très basse (12 c/s) est utilisée ici afin d'obtenir une capacitance élevée. La composante en quadrature mesurée est supposée en relation linéaire avec la capacité existant à la surface du poil absorbant, et la composante en phase est supposée inversement proportionnelle à la résistance ohmique du poil absorbant, y compris la pellicule conductrice adhérant à l'extérieur; il s'agit d'une approximation qui n'est valable qu'aux très basses fréquences.

Il est apparu que la tension sinusoïdale appliquée au poil absorbant n'est pas critique entre 1 et 100 mV efficaces; ordinairement une tension de 8 mV efficaces était utilisée; les mesures de composante en quadrature ont également été faites sous une tension de 80 mV efficaces, de manière à réaliser une lecture plus précise.

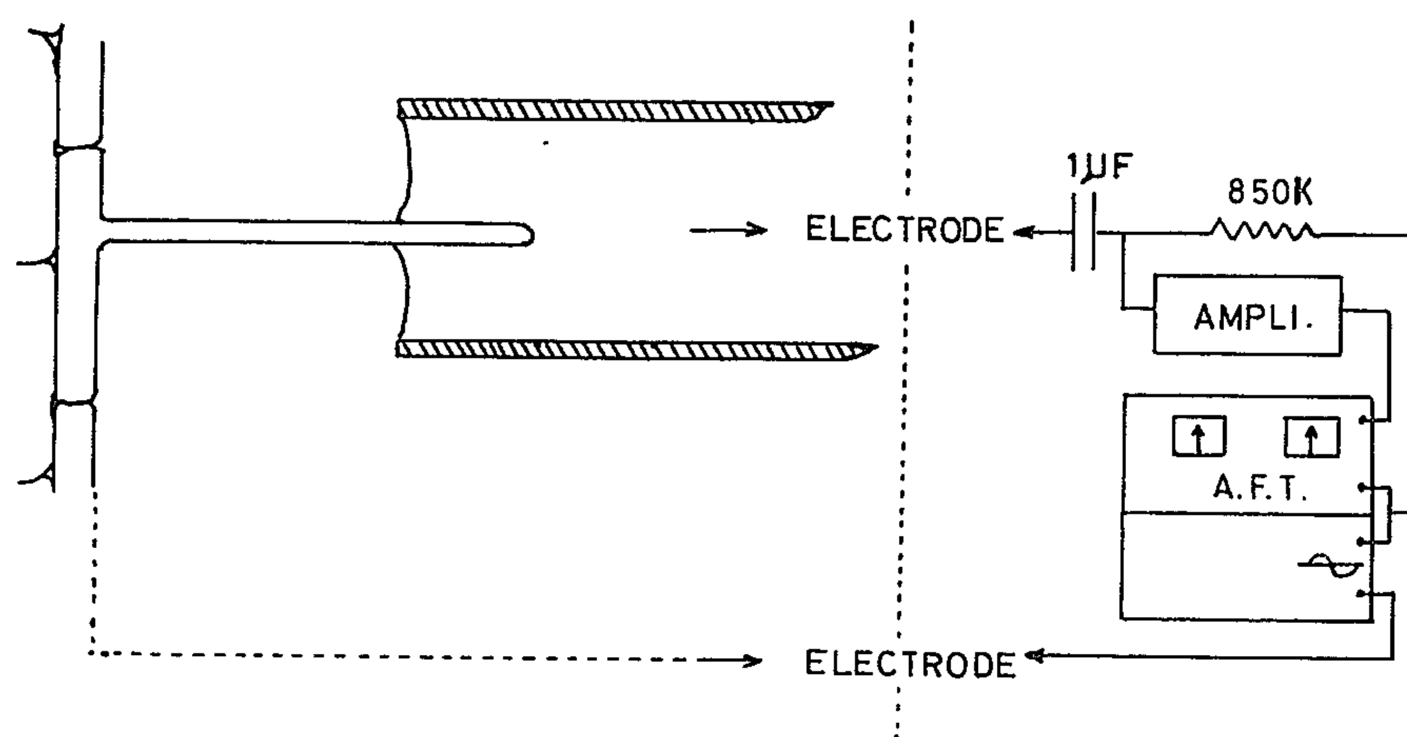
Les poils absorbants utilisables pour les mesures ont de 100 à 350 μ de long; il doit être possible de les contacter séparément. Les poils dont la longueur est inférieure à 100 μ ne conviennent pas ici, en raison de l'intensité relativement grande du courant passant alors par le film superficiel; ceux de longueur supérieure à 350 μ adhèrent presque toujours l'un à l'autre lorsque les racines sont sorties de la solution, et retiennent entre eux une partie de la solution. Il faut éviter la présence de poussières à la surface des poils absorbants, car elle a pour effet d'y retenir une quantité considérable de solution, augmentant ainsi la conduction à la surface.

Résultats. — L'existence d'une membrane semi-perméable se manifeste par une résistance élevée qui disparaît si la tension appliquée au poil absorbant dépasse un certain seuil; la tension de percement est de 350 à 450 mV efficaces. La même observation a été faite chez *Trifolium pratense.* Dans de larges limites, la tension de percement dépend peu de la nature et de la concentration de la solution de contact utilisé. Aux tensions inférieures à 350 mV efficaces, il se produit des oscillations de relaxation sur lesquelles nous reviendrons dans une publication ultérieure.

Lorsque des poils absorbants intacts et n'ayant aucune poussière à la surface sont engagés progressivement dans le capillaire, la résistance mesurée entre les deux électrodes ne dépend pas de manière décelable de la partie du poil enfoncée dans la solution de $CaCl_2$, mais elle est déter-

minée par la distance entre la solution du capillaire et la couche de solution recouvrant la racine ainsi que la base de chaque poil où elle semble se prolonger tangentiellement.

Ceci signifie que c'est la conduction à la surface du poil qui détermine la résistance mesurée, et non le passage d'ions entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule. La résistance mesurée est de 20 à 50 MΩ par 100 μ de longueur pour des poils absorbants ayant un diamètre de 15 μ; compte tenu de la résistivité de la solution de $CaCl_2$ utilisée (105 Ω/cm à 22°) cette résistance équivaut à celle d'une couche de solution de 0,15 à 0,05 μ d'épaisseur. Ceci ne signifie nullement que toute la surface du poil soit recouverte d'une couche de solution.



L'épaisseur de la paroi des poils absorbants de *Raphanus sativus*, mesurée sur des poils entiers non colorés, est d'environ 0,5 à 1 μ. Les mesures de résistance signalées plus haut indiquent que cette paroi, du moins en grande partie, n'est pas un espace libre aux ions présents; ceci peut s'expliquer par la présence d'une cuticule à l'extérieur de la paroi.

La capacité mesurée lorsque, en apparence, l'extrémité du poil est seule contactée est égale à la capacité calculée pour une longueur d'environ 100 μ. La principale raison, peut-être la seule, en est que la surface réellement contactée est plus grande que la surface apparemment contactée à cause de la conduction à la surface du poil. Mais, vu la résistance mesurée et la très basse fréquence utilisée, l'extension de surface est relativement faible et semble exclure l'existence d'une couche mucilagineuse recouvrant *toute* la surface du poil absorbant.

Il est probable qu'une extension de surface intervient également dans les mesures d'absorption d'eau par un seul poil absorbant au moyen du micropotomètre de H. F. Rosene [4]; ce micropotomètre consiste en un capillaire contenant un volume d'eau déterminé, dans lequel un poil absorbant est en partie immergé. Après avoir envisagé la possibilité d'une extension de la surface absorbante, H. F. Rosene a cru pouvoir la négliger,

après avoir montré que l'absorption d'eau dépend de la position actuelle du capillaire, et non des positions antérieures de celui-ci. Ceci démontre seulement que l'extension de surface reste la même, ce qu'il est possible de constater aussi en comparant la capacité électrique mesurée lors du déplacement du capillaire dans un sens, puis dans l'autre. Mais il n'est pas démontré que cette extension soit négligeable. L'extension de la surface absorbante et de la surface évaporante risque de peser, peut-être de manière déterminante, sur la mesure d'absorption d'eau, surtout lorsque seule une petite partie du poil est immergée ou lorsque le capillaire se trouve près de la racine.

En comparant des mesures effectuées à différents niveaux du poil, la capacité peut être calculée pour une longueur de 100 μ; celle-ci est d'environ 15 à 30 pF pour des poils de 15 μ de diamètre, soit une capacité de l'ordre de 0,5 $\mu F/cm^2$.

Cette capacité, ainsi que la tension de percement est environ 10 fois plus élevée que dans le cas de la cuticule du poil urticant d'*Urtica pilulifera* [5]. Ceci pourrait s'expliquer par une cuticule d'une épaisseur inférieure d'un ordre de grandeur, soit de l'ordre de 20 nm. Cependant, il est possible que la capacité mesurée soit la résultante non seulement de la cuticule ou, plus généralement, de la membrane semi-perméable externe, mais aussi du cytoplasme.

Un point à éclaircir reste la relation entre cytoplasme et paroi du poil absorbant, de manière à savoir si le cytoplasme pourrait être engagé dans une grande partie de l'épaisseur de la paroi. Il y a lieu de préciser aussi les premières observations au microscope électronique signalées au début de cette Note; elles ont été faites sur des fragments de poils absorbants et devraient être complétées par des microphotographies électroniques de sections transversales et longitudinales.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) C. J. Dawes et E. Bowler, *Amer. J. Bot.*, 46, 1959, p. 561.
(2) F. M. Scott, B. G. Bystrom et E. Bowler, *Science*, 140, 1963, p. 63.
(3) J.-P. Labrique, *Bull. Acad. roy. Belg., Cl. Sc.*, 46, 1960, p. 791.
(4) H. F. Rosene, *Plant Physiol.*, 18, 1943, p. 588.
(5) J.-P. Labrique, *Mesures électriques sur le poil urticant d'*Urtica pilulifera *L.* (*Mémoire Acad. roy. Belg., Cl. Sc.*. 33, n° 7, 1963).

(Laboratoire de Cytogénétique et de Cytophysique, Institut Carnoy, Université de Louvain, Belgique.)

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Transformation, au cours des virescences* (1), *d'ovules, uni- ou bitegminés, en phyllomes végétatifs ou sexualisés.* Note (*) de MM. **Michel Guédès** et **Pierre Dupuy**, présentée par M. René Souèges.

L'étude d'ovules virescents, chez le *Brassica oleracea* L. et l'*Helleborus fœtidus* L. permet de préciser le mode de transformation des deux téguments en une foliole unique. Chez le *Datura Stramonium* L. virescent, l'ovule unitegminé se transforme en scyphie épitrope sans lame basale, ou en petits phyllomes qui présentent la morphologie d'étamines, de stamino-carpelles ou de carpelles ovulifères. Ces morphoses constituent une expression de la nature foliaire de l'ovule dans le cadre de la théorie de la Métamorphose.

Chez le *Raphanus sativus* L. et le *Brassica oleracea* L. virescents, nous avons vu (2) que le tégument externe de l'ovule se transforme en une lame basale, sur la face dorsale de laquelle est enchâssé le tégument interne, transformé en une scyphie épitrope porteuse du nucelle.

Chez le *Brassica*, plus les ovules sont modifiés, plus la scyphie est insérée vers le sommet de la foliole basale, dont elle prolonge finalement l'apex (*fig.* 1 et 2). Les formes intermédiaires observées peuvent évoquer certaines transitions entre gaines et stipules, à la base des pétioles [Emberger (3)].

Les morphoses ultérieures montrent que, du côté de la face supérieure de la foliole basale, la paroi de cette scyphie terminale devient mince, non vascularisée et profondément échancrée (*fig.* 3). Un avortement complet de ce côté conduit finalement à des phyllomes où la scyphie n'est plus représentée que par une lame à marges reployées, portant encore une émergence d'origine nucellaire (*fig.* 4). Ainsi, les deux appendices provenant respectivement de la virescence des deux téguments se trouvent dans le prolongement l'un de l'autre, formant un limbe unique.

L'ovule de l'*Helleborus fœtidus* L. ne possède qu'un tégument unique, mais *qui tend à se diviser au niveau du micropyle.*

Peu virescents, ces ovules, hypertrophiés, ont une morphologie normale et leur vascularisation, à peu près comme dans la plante normale, comporte un faisceau du raphé et une griffe vasculaire dans la région chalazienne, avec des faisceaux collatéraux dont le pôle ligneux est tourné vers l'intérieur (*fig.* 10).

Plus modifiés, ces ovules deviennent orthotropes et présentent une face postérieure, couverte de poils capités, et une face antérieure, réduite à une dépression longitudinale glabre (*fig.* 6). Ultérieurement, l'élargissement de cette dépression conduit à la formation d'une lame basale portant, sur sa face dorsale (*fig.* 9), ou sur son apex (*fig.* 8), la portion micropylaire qui a conservé la forme d'une scyphie à épiderme externe velu et à pôle ligneux des faisceaux orientés vers le centre (donc épitrope) (*fig.* 11, 12 et 13). Ce type d'ovule virescent est tout à fait identique à

celui du *Brassica* et évolue de la même façon pour conduire à des folioles simples à marges reployées latéralement à l'apex.

Ainsi, l'ovule de l'*Helleborus*, bien qu'apparemment pourvu d'un seul tégument présente les mêmes formes virescentes que l'ovule à deux téguments du *Brassica*. Il faut donc admettre une homologie entre ces deux types, d'autant plus que d'autres Renonculacées ont des ovules à deux téguments distincts.

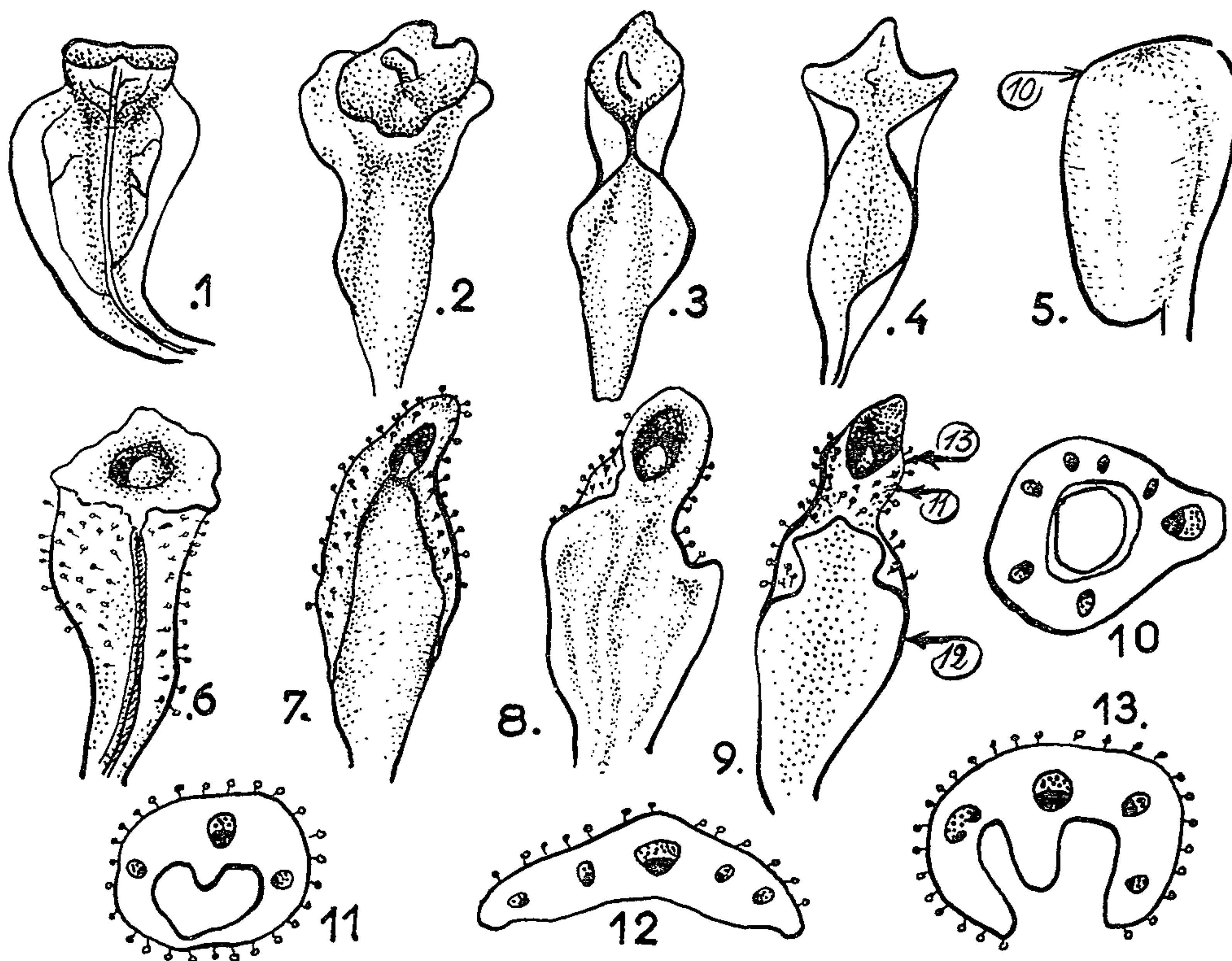


Fig. 1 à 13.

Fig. 1 à 4 : *Brassica oleracea* L. Ovules virescents à scyphie terminale de plus en plus échancrée. Grandeur réelle : 3-4 mm. — Fig. 5 à 13 : *Helleborus fœtidus* L. 5, ovule anatrope, sur lequel le niveau de la coupe (10) est indiqué; 6, ovule orthotrope; 7-9, formation de la lame basale et de la scyphie; sur la figure 9 les niveaux des coupes (11-13) sont indiqués. Grandeur réelle : 2-3 mm.

Par contre, l'ovule du *Datura Stramonium* L. (*fig.* 14) ne possède qu'un seul tégument épais, comme il est de règle chez les Gamopétales. L'ovule virescent devient orthotrope (*fig.* 15), puis, *sans jamais différencier de lame basale*, s'ouvre en scyphie (*fig.* 16) garnie sur sa face externe de poils analogues à ceux qui tapissent le carpelle entre les épines. Ces petits phyllomes ont parfois la morphologie d'une jeune étamine. D'autres sont des stamino-carpelles, pourvus à la fois de sacs polliniques, qui peuvent être moins développés du côté où se différencie un lobe stigmatique, et de petits ovules (*fig.* 22). D'autres ovules enfin, les plus nombreux,

sont transformés en « carpellules » ouverts, à peltation réduite (*fig.* 18 et 19) ou nulle (*fig.* 20 et 21), à placentation marginale ou submarginale, avec de minuscules ovules anatropes ou orthotropes.

Des transformations analogues chez le *Petunia nyctaginiflora* Juss. avaient conduit Hagerup ([4]) à conclure que si les ovules sont de nature foliaire, le placenta doit être caulinaire. Chez le *Datura*, les placentas sont clairement de nature foliaire, comme le montre l'anatomie florale [([5]), ([6])] et qui apparaît d'après la tératologie.

Au cours des virescences, les caractères végétatifs des phyllomes sont d'autant plus accusés que les virescences sont apparues plus tardivement, près du sommet de l'axe. De même, le long d'un placenta du *Brassica*, les transformations se produisent très graduellement et les ovules apparus les derniers sont les plus modifiés, mais ils se trouvent à la base du carpelle, leur formation se produisant dans le sens basipète, comme celle des folioles de certaines feuilles pennées. La même remarque s'applique au *Datura*, mais, dans ce dernier cas, l'évolution est plus nuancée et le passage de

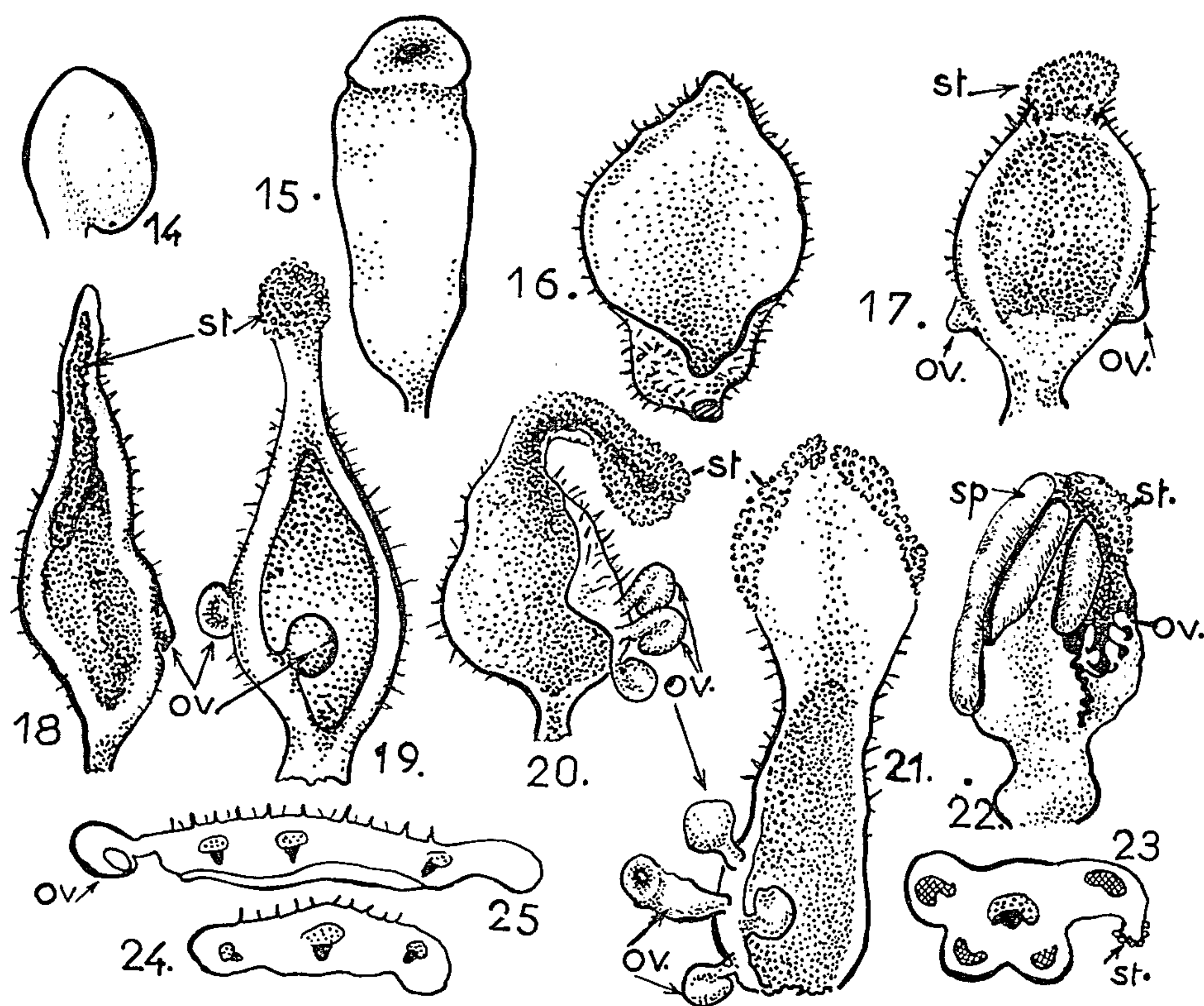


Fig. 14 à 25.

Fig. 14 à 23 : *Datura Stramonium* L. 14, ovule anatrope normal; 15, ovule orthotrope; 16, ovule transformé en scyphie simple; 17-19, ovules transformés en carpellules peltés; 20-21, ovules transformés en carpellules non peltés; 22, ovule transformé en stamino-carpelle; 23, coupe transversale de 22; 24-25, coupes transversales de 19. — *Ov.*, ovule; *sp.*, sac pollinique; *st.*, stigmate. — Grandeurs réelles : 1-2 mm (ovules), 5 mm (carpellules). — Toutes ces pièces se rencontrent dans des ovaires encore fermés.

l'ovule à la foliole végétative s'effectue par l'intermédiaire de formes plus ou moins sexualisées.

Ces morphoses d'ovules le long d'un même placenta illustrent d'une façon particulière, d'une part la nature foliaire de l'ovule dans le cadre de la théorie de la Métamorphose, d'autre part la théorie présentant le carpelle comme un rachis porteur de folioles, qui éventuellement se fondent à lui en une lame continue [(2), (7)] et posent le problème de l'analogie de son comportement avec celui d'un axe à croissance limitée (tel un axe floral), problème qui est celui de tout phyllome.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) Virescences induites expérimentalement, par action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique.

(2) P. Dupuy et M. Guédès, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1616.

(3) L. Emberger, *Les végétaux vasculaires*, fasc. I, 1960, p. 317-318 (*in* Chadefaud et Emberger, *Traité de Botanique*, 2).

(4) O. Hagerup, *Det. Kgl. Danok. Vidensk Sdsk. Biol. Med.* (Copenhague), 15, n° 2, 1939, p. 1-39.

(5) M. A. Murray, *Bot. Gaz.*, 107, 1945, p. 243-260.

(6) G. Raud, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 110, 1963, p. 216-237.

(7) A. Brongniart, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 3e série, 20, 1844, p. 20-32.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude physiologique des mutants résistant au 5-fluorouracile chez la levure.* Note (*) de MM. **François Lacroute** et **Piotr P. Slonimski**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'étude physiologique des mutants résistant au 5-fluorouracile a permis de mettre au point une méthode de mesure des interactions géniques pour des gènes non liés, par laquelle deux gènes non liés (FU^r_{1-5} et FU^r_3) font partie de la même unité de fonction. L'aspartique transcarbamylase des mutants FU^r_2 a perdu sa sensibilité au rétrocontrôle par l'uridine triphosphate.

Il a été montré précédemment (1) que quatre loci non liés (FU^r_1, FU^r_2, FU^r_3, FU^r_4) contrôlent la résistance de la levure au 5-fluorouracile (5-FU). Afin de préciser leur rôle, nous avons étudié la physiologie de souches portant des mutations appartenant à chacun de ces loci.

Nous avons trouvé que chaque mutant résistant synthétise des quantités d'uracile significativement supérieures aux besoins de sa croissance. De ce fait, l'uracile est sécrété dans le milieu de culture où il peut être dosé biologiquement par la croissance d'une levure qui l'exige. Les quantités sécrétées (en microgrammes par millilitre) caractérisent chaque mutant : $FU^r_{1-1} = 3$ à 5; $FU^r_{2-2} = 4$ à 5; $FU^r_{3-1} = 2$; $FU^r_{1-5} = 1$ à 2; $FU^r_{4-1} = 0{,}6$; $(+) = 0{,}1$ à 0,2. Ces nombres bien qu'approximatifs se rangent parallèlement aux seuils de résistance au 5-FU déterminés précédemment (1).

On a pu étudier l'incorporation de 5-FU ^{14}C ou d'uracile ^{14}C par ces mutants. Ceci a été fait pendant un temps suffisamment court et à une teneur en 5-FU suffisamment basse pour que la croissance n'en ait pas été affectée. A concentration extérieure égale, l'uracile est incorporé 10 fois plus que le 5-FU pour les souches sauvages et mutantes, à l'exception de la souche FU^r_{4-1} où l'incorporation est égale.

L'étude des recombinants issus de croisements entre les souches ur^- et les souches FU^r nous apporte quelques renseignements. Cette étude qui a conduit précédemment à la conclusion selon laquelle FU^r_1, FU^r_3 et FU^r_4 ne sont pas allèles de ur_1, ur_3 et de ur_4 doit être faite sur une plus grande échelle. Il semble cependant que les haploïdes $FU^r_{1-5}\ ur_1$, $FU^r_{2-2}\ ur_1$, $FU^r_{3-4}\ ur_3$, se multiplient bien sur du milieu minimal supplémenté en uracile, alors que les haploïdes $FU^r_{4-3}\ ur_3$ poussent mal sur ce milieu et que les haploïdes $FU^r_{1-1}\ ur_2$ et $FU^r_{1-1}\ ur_4$ ne poussent pas du tout, même sur un milieu saturé d'uracile. Dans ce dernier cas on observe, au microscope, que les spores de ce type germent et arrêtent de se diviser après avoir produit huit à neuf cellules. Ces résultats suggèrent que les gènes FU^r_{1-1} et FU^r_{4-1} conduisent à une diminution de pénétration de l'uracile et du 5-FU exogènes; ceci explique à la fois leur résistance au 5-FU et le caractère léthal ou semi-léthal des recombinants $FU^r_{1-1}\ ur$ et $FU^r_{4-1}\ ur$. Le problème du mécanisme de la mutation FU^r_{1-1} se trouve donc posé

puisqu'il conduit à la fois à une sécrétion abondante d'uracile et à la non-pénétration d'uracile exogène.

TABLEAU I.

Incorporation relative d'uracile ^{14}C par les diploïdes fluorouracile résistants.

	+.	FU^r_{1-1}.	FU^r_{1-5}.	FU^r_{2-2}.	FU^r_{3-1}.	FU^r_{3-4}.	FU^r_{4-1}.
+	100	87	61	78	85	24	87
FU^r_{1-1}	–	0 —1,00	20 –	56 –	65 –	15 –	54 –
FU^r_{1-5}	–	– —0,62	39 +0,06	35 –	28 –	4 –	46 –
FU^r_{2-2}	–	– —0,17	– —0,26	56 —0,08	56 –	14 –	65 –
FU^r_{3-1}	–	– —0,12	– —0,47	– —0,16	43 —0,41	6 –	66 –
FU^r_{3-4}	–	– —0,27	– —0,69	– —0,25	– —0,68	4 —0,29	18 –
FU^r_{4-2}	–	– —0,29	– —0,13	– —0,05	– —0,11	– —0,15	3 —0,96

Les nombres entiers (partie supérieure droite du tableau) indiquent l'incorporation relative des souches, rapportée à celle de la souche sauvage.

Les nombres à deux décimales (partie inférieure gauche du tableau) donnent la valeur de l'indice d'interaction. L'ensemble des erreurs expérimentales fait qu'une valeur comprise entre —0,2 et 0,1 peut ne pas être significativement différente de 0.

Lorsqu'une souche prototrophe croît exponentiellement depuis de nombreuses générations en présence d'uracile exogène ^{14}C, les autres sources de carbone étant en ^{12}C, elle en incorpore une quantité facilement mesurable. Cette quantité est surtout fonction (toutes autres conditions étant égales) de deux paramètres : vitesse d'entrée dans le pool intracellulaire de l'uracile exogène et vitesse de la biosynthèse de l'uracile endogène. C'est la méthode de la dilution isotopique. Toute variation de l'un ou de l'autre de ces paramètres se répercute sur la mesure. Nous avons étudié dans ces conditions les incorporations des souches FU^r diploïdes homozygotes FU^r_x/FU^r_x, hétérozygotes $FU^r_x/+$ et doublement hétérozygotes $FU^r_x/+$ $+/FU^r_y$ (tableau I). Toutes ces souches incorporent moins que la souche sauvage. Autrement dit, soit l'entrée de l'uracile exogène est diminuée, soit la production d'uracile endogène est accrue. Chaque gène a ses caractéristiques propres et les relations de dominance peuvent être déterminées quantitativement : FU^r_{1-1} et FU^r_{4-1} sont récessifs car l'homozygote incorpore pas ou peu, alors que l'hétérozygote incorpore presque autant que le sauvage. Ceci s'explique facilement par l'interprétation donnée plus haut selon laquelle les mutations FU^r_{1-1} et FU^r_{4-1} conduisent à la diminution de la pénétration de l'uracile exogène. Les gènes FU^r_{1-5} et FU^r_{2-2} ne sont pas récessifs et s'expriment de la même manière en présence ou en absence de leur allèle sauvage puisque leur phénotype est proportionnel à la dose du gène. Afin de pouvoir exprimer quantitati-

vement l'apport de chaque gène dans le phénotype des hétérozygotes nous avons introduit un *indice d'interaction*, $(z - xy)/xy$, valable pour des homozygotes ou des doubles hétérozygotes. Dans le cas d'un homozygote, z est la valeur de l'homozygote FU^r_x/FU^r_x et $x = y$ est celle de l'hétérozygote $FU^r_x/+$. Dans le cas d'un double hétérozygote, z est la valeur du double hétérozygote $FU^r_x/+ \; +/FU^r_y$; x étant la valeur de l'hétérozygote $FU^r_x/+$ et y celle de l'hétérozygote $FU^r_y/+$. Pour un couple d'allèles cet indice est égal à — 1 pour des gènes totalement récessifs, à 0 pour des gènes dont les effets sont additifs, et supérieur à 0 pour des gènes dominants. Pour deux couples d'allèles (comparaison du double hétérozygote aux deux simples hétérozygotes) l'indice — 1 correspond à une interaction très forte et l'indice 0 à l'absence d'interaction.

Comme on le voit sur le tableau les gènes appartenant au même locus interagissent fortement et font partie de la même unité de fonction. Mais de plus le gène FU^r_{1-5} interagit fortement avec les deux gènes du locus FU^r_3. Ceci pose le problème du mécanisme par lequel des gènes qui ne sont pas liés ([1]) font partie de la même unité de fonction et présentent, même en répulsion, le phénotype mutant.

Tableau II.

Désinhibition de l'aspartique transcarbamylase de FU^r_{2-2}.

	Souche.		
	Sauvage.	FU^r_{2-2}.	$ur_3\,FU^r_{2-2}$.
Activité spécifique	50	10	148
Inhibition par UTP 1 mM (%)	30	0 (+15) (*)	0 (+9) (*)
Inhibition par UTP 3 mM (%)	47	-	12

Activité spécifique en millimicromoles de substrat transformé par milligramme de protéine et par minute.

(*) Stimulation.

Pour le gène FU^r_2 le mécanisme de résistance est dû à la diminution du rétrocontrôle s'exerçant sur l'aspartique transcarbamylase et à la biosynthèse accrue de l'uracile endogène qui en résulte. Les mutants FU^r_2 sont en effet allèles du locus ur_2 ([1]) qui contrôle l'activité de cette enzyme ([2]). D'autre part, l'activité de l'aspartique transcarbamylase des extraits FU^r_2 est bien moins sensible à l'inhibition par l'uridine triphosphate (UTP), seul inhibiteur physiologique trouvé pour cette enzyme, que celle de l'enzyme d'une souche sauvage (tableau II). Cette modification enzymatique explique la sécrétion d'uracile, la résistance au 5-FU, la diminution de l'incorporation d'uracile exogène et l'effet de dosage du gène que présente ce mutant ([3]).

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) F. Lacroute, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4213.

([2]) F. Lacroute, *Comptes rendus* (à paraître).

([3]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Fondation Rockefeller et du Département de Biologie du Commissariat à l'Énergie atomique au Laboratoire de Génétique physiologique.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Analyse polygraphique du sommeil de la Tortue.* Note (*) de MM. **Henri Hermann**, Correspondant de l'Académie, **Michel Jouvet** et **Marcel Klein**.

Chez la Tortue seul l'état de « sommeil lent » peut être mis en évidence par la méthode polygraphique. Aucun critère comportemental ou électroencéphalographique ne révèle l'existence de l'état de « sommeil paradoxal ».

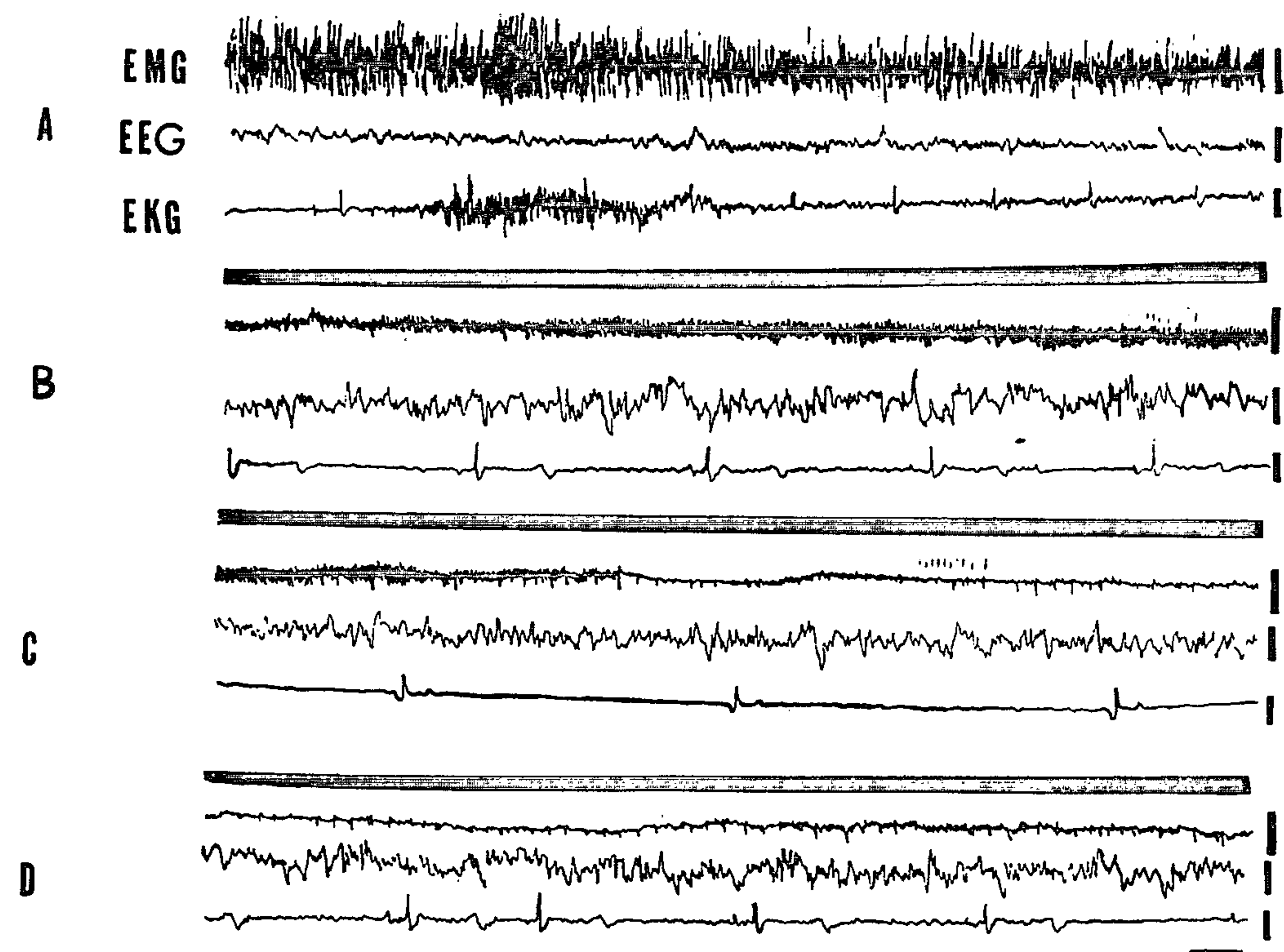
Chez les Mammifères il existe deux états de sommeil différents : le plus anciennement connu se manifeste par une activité électrique cérébrale lente (sommeil lent), l'autre, de connaissance récente, comporte une activité électrique rapide (sommeil rapide, phase paradoxale ou phase rhombencéphalique du sommeil, P. R. S.) ([1]). La relation entre ces deux phases suscite des discussions : pour les uns, le sommeil comportemental serait l'expression d'un continuum allant du sommeil léger (lent) au sommeil profond (rapide, P. R. S.); pour les autres, la P. R. S. serait un état particulier du système nerveux qui n'apparaîtrait qu'au cours du sommeil lent mais s'en distinguerait par des caractéristiques essentielles : structures neuroniques qui en sont l'origine, mécanisme de production et probablement rôle fonctionnel (activité onirique) ([2]).

L'étude ontogénétique de la question a montré que, chez les Mammifères nouveau-nés, on peut déjà dissocier les deux états de sommeil ([3]). De plus, s'ils se retrouvent aussi bien chez le Rat et le raton, le Chat et le chaton, le Mouton et l'agneau, l'Homme adulte et nouveau-né, ils existent également chez les Oiseaux (Pigeon, Poule et poussin) ([4]), avec cette particularité toutefois que la P. R. S. est extrêmement courte et constitue un phénomène rudimentaire tandis que le sommeil lent est identique à celui des Mammifères. Afin d'étendre cette documentation phylogénétique, on a procédé à l'analyse polygraphique du sommeil chez un Reptile, la Tortue (*Testudo marginata* Schöpfer).

Trois tortues ont été préparées à cet effet : deux paires d'électrodes d'acier ont été implantées à demeure sous la voûte osseuse crânienne au niveau des régions antéro- et postéro-latérales de l'archicortex; deux autres électrodes ont été insérées dans les muscles du cou pour capter leurs variations de potentiel; deux hameçons très fins ont été fixés de part et d'autre des globes oculaires pour recueillir les courants d'action des muscles des yeux; enfin une électrode extemporanément placée sur une patte postérieure a permis l'inscription de l'électrocardiogramme. Les tortues sont restées libres dans une enceinte insonorisée, à la température du laboratoire, où elles disposaient d'eau et de nourriture; elles ont été observées et les tracés ont été enregistrés quotidiennement durant plusieurs heures pendant des semaines, soit de jour, soit de nuit.

L'observation et le dépouillement des documents polygraphiques (électroencéphalogramme, électromyogramme, électrooculogramme, électrocardiogramme) ont assez aisément mis en évidence trois degrés de vigilance qui se succèdent dans l'ordre suivant :

A. *Un état d'éveil* (*fig.* 1 A) extériorisé par une activité ambulatoire dans un périmètre réduit; les yeux sont ouverts, et tout stimulus auditif, visuel ou nociceptif entraîne le retrait immédiat de la tête sous la carapace.



Aspect polygraphique du sommeil chez une tortue.

A, éveil; B, somnolence; C et D, phase de sommeil lent. EMG, activité électromyographique des muscles du cou; EEG, activité recueillie au niveau de l'archicortex; EKG, électrocardiogramme. Noter la fréquence rapide à l'éveil et l'inscription d'un mouvement respiratoire, puis le ralentissement et l'arythmie en C et D.

Cal : 1 s, 50 μV. EMG et EEG sont recueillis en dérivation bipolaire.

L'électroencéphalogramme a une fréquence irrégulière de 11-13 c/s avec une amplitude de 15 à 20 μV. L'activité électromyographique est importante (100 à 150 μV); la fréquence cardiaque oscille entre 25 à 30 par minute, l'animal accomplit de 1 à 3 mouvements respiratoires par minute. La durée moyenne de ces périodes d'éveil représente 20 à 25 % des temps d'enregistrement de jour et de nuit.

B. *Un état de somnolence* (*fig.* 1 B) caractérisé par un repos comportemental : animal immobile, paupières closes, tête reposant sur la margelle

inférieure de la fente céphalique de la carapace. Bien que l'attitude soit celle du sommeil, il est difficile d'évaluer la baisse du niveau de vigilance, car l'animal réagit encore aux excitations audiovisuelles en rentrant immédiatement sa tête. L'électroencéphalogramme définit mieux cet état : il est formé d'ondes lentes, polymorphes, irrégulières, de basse fréquence (6 à 8 c/s) et de haut voltage (plus de 50 μV). L'activité électromyographique faiblit progressivement; le cœur se ralentit (15 à 17 contractions/mn), mais le rythme respiratoire ne varie pas. La durée moyenne de ces états est d'environ 35 % des temps d'enregistrement.

C. *Un état de sommeil* (*fig.* 1, C, D) rendu manifeste par la posture très suggestive des tortues et leur indifférence aux stimulus audiovisuels qui les réveillaient dans la phase précédente; le cou est relâché, la tête pendante, les paupières closes. L'abolition du tonus musculaire cervical est presque complète : l'électromyogramme n'indique plus que quelques variations de potentiel d'amplitude faible et de fréquence basse (1 à 2 par seconde). Le cœur s'est encore ralenti (9 à 11 par minute), il est arythmique. Les mouvements respiratoires se raréfient, un toutes les 2 mn en moyenne. L'électroencéphalogramme est le même que dans l'état de somnolence, et ne s'est jamais modifié malgré la prolongation des enregistrements pendant des semaines. Il n'a jamais été observé de mouvements des yeux ni d'activité cérébrale rapide au cours de cette phase de « sommeil hypotonique » dont la durée est approximativement de 48 % des temps d'enregistrement.

On ne retrouve donc pas chez la Tortue les phases paradoxales du sommeil qu'on observe chez les Mammifères et les Oiseaux et qu'on reconnaît par les caractères suivants ([1]) : apparition périodique au cours du sommeil lent; durée relativement courte variant de quelques secondes (Oiseaux) à une dizaine de minutes (Mammifères); activité électrique corticale rapide identique à celle de l'éveil; abolition du tonus des muscles de la nuque; mouvements rapides des yeux; bradycardie et accélération respiratoire; élévation importante du seuil des excitations provoquant le réveil. Abstraction faite de la disparition du tonus musculaire et du ralentissement de la fréquence cardiaque (mais non respiratoire) aucun de ces caractères ne se manifeste chez la Tortue dont les états de somnolence et de sommeil ne s'objectivent que par de longues périodes d'activité électrique cérébrale lente, jamais entrecoupées de phases d'activité rapide.

Ces constatations polygraphiques ne sont pas en faveur de la thèse qui fait du sommeil comportemental un continuum du sommeil léger (activité électrique cérébrale lente) au sommeil profond (activité électrique rapide, P. R. S.). Il apparaît, au contraire, que ce sont là deux états réactionnels distincts, puisque le sommeil de la Tortue consiste uniquement en un « sommeil lent » en tout point identique à celui des Oiseaux et des Mammifères à l'exclusion de toute phase rapide.

De ce que la P. R. S. n'existe pas chez la Tortue, n'est que rudimentaire chez les Oiseaux et ne trouve sa pleine expression que chez les Mammifères, on ne saurait conclure que c'est à partir des Reptiles que cette forme particulière de sommeil disparaît dans l'échelle zoologique. Les documents rassemblés sont trop insuffisants pour autoriser une telle affirmation. Il reste que la P. R. S. ne peut être mise en évidence chez les Chéloniens et que, si cette limite de démarcation se vérifie, le problème se posera des raisons structurelles et fonctionnelles de l'apparition du « sommeil rapide » dans la série animale.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) M. Jouvet, *Arch. Ital. Biol.*, 100, 1962, p. 125-206.

(2) D. Jouvet, *La phase rhombencéphalique du sommeil. Ses rapports avec l'activité onirique* (*Thèse Méd.*, Lyon, 1962); W. Dement et N. Kleitman, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 3, 1957, p. 673-690.

(3) D. Jouvet, J. L. Valatx et M. Jouvet, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1660; D. Jouvet et J. L. Valatx, *Ibid.*, 156, 1962, p. 1411; J. L. Valatx, *Ontogenèse des différents états de sommeil. Étude comportementale, E. E. G. et polygraphique chez le Chaton* (*Thèse Méd.*, Lyon, 1963).

(4) M. Klein, F. Michel et M. Jouvet, *C. R. Soc. Biol.*, 1963 (sous presse).

(*Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon.*)

ANTHROPOLOGIE. — *La distribution des groupes sanguins ABO en France.* Note (*) de M. **Henri V. Vallois** et Mlle **Paulette Marquer**, présentée par M. Jacques Millot.

L'étude de 39 988 sujets, tous Français et sériés par leur lieu de naissance, sans aucune sélection biologique préalable, montre que la répartition en France des groupes ABO se fait suivant plusieurs gradients : deux pour le groupe A, un pour le groupe B, un pour le groupe O. La combinaison des fréquences géniques ainsi réalisées permet de distinguer un certain nombre de régions de formules ABO particulières; la région basque, parmi celles-ci, se comporte comme un pôle sérologique essentiel.

Bien que, dès 1919, Hirszfeld ait signalé que la répartition des groupes sanguins ABO variait selon les pays, ce n'est que beaucoup plus tard que les différences susceptibles d'exister dans l'intérieur de chaque pays ont été à leur tour recherchées. En 1941, l'un de nous (1) a montré que de telles différences s'observaient en France et, dans une série de publications ultérieures (2), a mis en évidence les variations correspondant à un certain nombre de régions. D'autres auteurs ont repris la question mais leurs études, si étendues soient-elles, ne concernent encore qu'une partie de la France. Beaucoup de leurs statistiques ont le défaut de se baser sur des sujets examinés dans les Centres de Transfusion, organismes où l'on rencontre généralement une plus forte majorité de groupe O que dans la population environnante. Beaucoup en outre ne considèrent que le lieu de résidence des sujets, risquant par là d'englober des étrangers.

Notre propre série porte sur 39 988 sujets, tous Français, nés en France, et de lieu de naissance connu. Aucune sélection biologique n'a présidé à leur choix. Le nombre de personnes examinées par département varie pour la plupart entre 300 et 600. Il est, d'une manière générale, proportionnel à celui de la population du département, de sorte que les nombres obtenus sont bien représentatifs de l'ensemble de la France. La formule globale de notre série est la suivante :

		O.	A.	B.	AB.	Indice de Hirszfeld.
Nombre de sujets.....	39 988	17 316	18 427	3 030	1 215	4,66
Pourcentages........	-	43,3 ± 0,24	46 ± 0,25	7,5 ± 0,13	3 ± 0,08	-

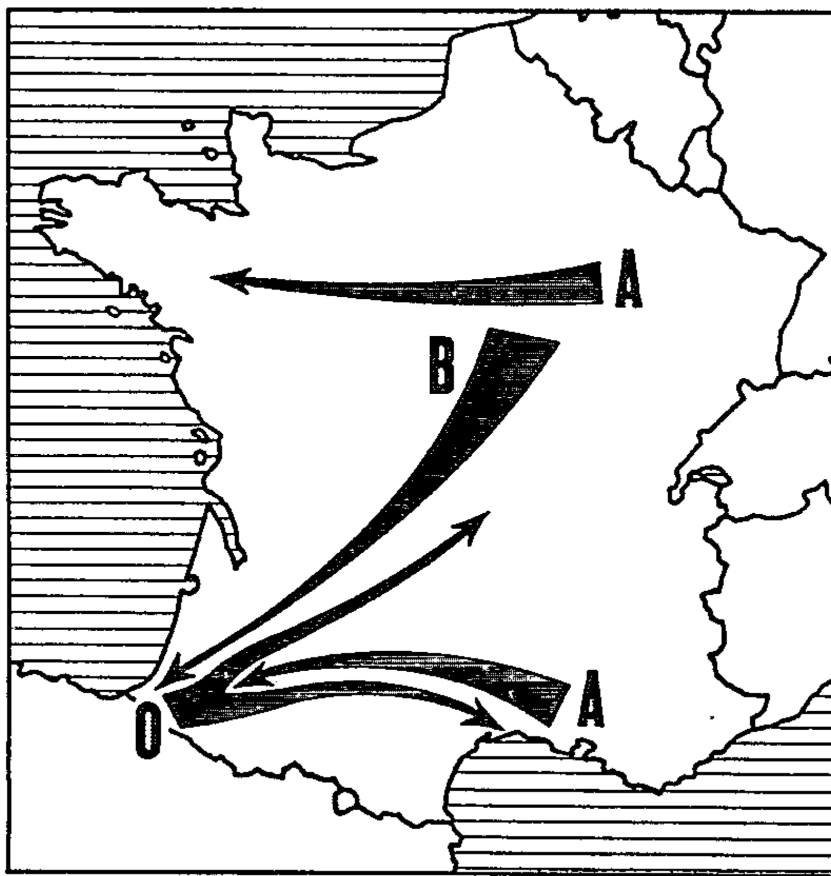
Fréquences géniques : $p = 0,286$; $q = 0,054$; $r = 0,658$.

Cette formule classe les Français parmi les populations européennes où le groupe B est relativement faible et le groupe A élevé, mais nos résultats les plus importants concernent les différences régionales.

Le groupe A varie dans l'ensemble entre 41 et 50 %. Les fréquences les plus élevées se trouvent localisées dans deux régions : l'une à l'Est, qui correspond à l'Alsace et à la majeure partie de la Lorraine, de la Franche-Comté et de la Champagne; l'autre au Sud, qui correspond au

littoral méditerranéen avec un prolongement qui englobe l'Aveyron et le Massif Central. Les fréquences les plus basses correspondent essentiellement à la bande côtière qui va du Havre à Biarritz, à la seule exception de la Charente-Maritime, mais le nombre de sujets examinés dans ce département étant très faible (137), il paraît préférable de le laisser provisoirement de côté.

Le groupe B varie entre les nombres extrêmes de 2,4 et 12,5 %, mais la presque totalité des départements est comprise entre 4 et 10 %. Les valeurs les plus élevées se rencontrent presque toutes au Nord de la Loire, de la Bretagne à l'Alsace. B diminue vers le Sud et surtout vers le Sud-Ouest; il atteint son minimum dans le Pays basque, en quelques parties duquel il paraît même faire défaut.



Les gradients des groupes sanguins ABO en France.

Beaucoup plus dispersé que les précédents, le groupe O a la grande majorité de ses pourcentages compris entre 40 et 49 %, le maximum, 53,8 % correspondant à la Corse. Si on laisse de côté celle-ci, on constate que les plus hautes fréquences de O sont localisées dans les trois départements qui forment le coin Sud-Ouest de la France : Landes, Basses et Hautes-Pyrénées; les plus basses forment deux blocs : l'un très étendu, qui inclut l'Alsace, la Franche-Comté, la Champagne et une partie du Centre de la France; la fréquence de O y est partout inférieure à 40 %; l'autre, plus restreint et moins prononcé, qui correspond à la côte méditerranéenne.

Les faits qui précèdent amènent à supposer que la distribution des gènes responsables des groupes ABO se fait suivant plusieurs gradients décroissants dont la direction approximative est indiquée sur la figure ci-jointe. Le gène A correspondrait à deux gradients allant tous deux

de l'Est à l'Ouest : le premier occupe le centre-Nord de la France, le second va de la côte méditerranéenne au Pays basque. Le gradient pour B part de la zone Nord de la Loire pour aboutir lui aussi au Pays basque. Le gradient O part de ce dernier pays et se divise aussitôt en deux branches, l'une qui va vers la côte méditerranéenne, l'autre vers la région champenoise. On voit que ce schéma s'écarte de la notion classique d'après laquelle le gène B irait en diminuant de l'Est à l'Ouest de la France : il diminue en réalité du Nord-Est au Sud-Ouest. La région basque, d'autre part, apparaît comme un pôle sérologique très spécialisé pour les trois gènes.

Si, au lieu de se limiter aux départements, on considère des régions plus vastes, homogènes cependant des points de vue historique et géographique comme le sont beaucoup des anciennes provinces, on constate que les combinaisons de fréquence des groupes ABO donnent à certaines d'entre elles un aspect particulier. Ceci ressort du tableau ci-dessous où le nombre de croix pour chaque groupe indique sa plus ou moins grande fréquence par rapport à la formule moyenne de la France.

	A.	B.	O.
France en général	+++	+++	+++
Pays basque	++	(+)	++++
Corse	++	++	++++
Littoral méditerranéen	++++	++	++
Alsace, Lorraine et Champagne	++++	+++	++
Basse-Normandie	+++	++	++++
Bretagne	++	++++	+++

Si certaines de ces différences ne se font que d'une manière progressive, d'autres comme celle qui distingue le Pays basque et la Corse ou celle qui sépare la Bretagne de la Basse-Normandie s'établissent au contraire d'une façon tranchée : toutes attestent bien l'hétérogénéité sérologique de notre pays.

On peut se demander si les variations ainsi constatées ont un rapport avec les types raciaux classiques. Mais il apparaît immédiatement que non. La Corse et la côte méditerranéenne ont des fréquences ABO très différentes. Le Massif Central, région d'élection en France de la race alpine, a les mêmes fréquences que la côte méditerranéenne. La population basque, malgré son type sérologique si spécial, a des caractères morphologiques qui, comme l'un de nous l'a récemment montré [3], se distinguent très peu de ceux des populations voisines. Le département du Nord et le Cotentin, qui sont les deux régions où l'on observe le plus de sujets de la race nordique, ne se différencient pratiquement pas des pays adjacents. Tout ceci est significatif.

Les différences linguistiques, souvent mises en parallèles avec celles des groupes sanguins, ne semblent pas non plus avoir de rôle chez nous, abstraction faite de ce qui concerne le Pays basque. Dans le département

du Nord, les cantons de parler flamand ont les mêmes fréquences que ceux de parler français, tandis qu'en Bretagne il n'existe aucune différence notable entre la partie Ouest qui a conservé la langue bretonne et la partie Est qui a toujours été de langue française. Au niveau de la frontière pyrénéenne, les variations des groupes ABO de l'Ouest à l'Est sont strictement parallèles sur le versant français et le versant espagnol, malgré la différence de langue, malgré aussi la puissante barrière géographique que constituent les Pyrénées centrales.

Cet ensemble de constatations permet de conclure que la distribution du caractère sérologique qu'est la proportion des groupes ABO est, en France, indépendante de celle des divers caractères morphologiques utilisés pour les classifications raciales usuelles, indépendante aussi de celle des caractères linguistiques. L'étude des groupes des régions voisines de la France montre que la même indépendance s'observe par rapport aux frontières politiques. De tels faits, déjà observés dans d'autres pays, ont été interprétés par certains auteurs comme indiquant que les groupes sanguins représenteraient un très vieux caractère anthropologique qui s'est conservé stable alors que les caractères morphologiques ou linguistiques se modifiaient. C'est d'après lui que devraient être établies les véritables parentés raciales. Mais les recherches récentes, en montrant que les porteurs de certains groupes seraient plus sujets à certaines maladies, jettent un doute sur cette hypothèse. La possibilité de phénomènes de dérive génétique doit aussi être envisagée. Il est plus prudent pour le moment de considérer la distribution des groupes ABO comme ajoutant seulement un caractère de plus à ceux sur lesquels doit s'appuyer une connaissance anthropologique complète de notre pays.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) H. Vallois, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 405.

(2) H. Vallois, *Bull. Mém. Soc. Anthrop. Paris*, 1944, p. 53; *Archiv Julius Klaus Stiftung*, 24, 1949, p. 508; 1er *Congr. intern. Inst. Estudios pirenicos*, 1951; *L'Anthr.*, 58, 1954, p. 481.

(3) P. Marquer, *Contribution à l'étude anthropologique du peuple basque* (*Thèse Sc.*, Paris, 1963).

(*Institut de Paléontologie humaine, Paris.*)

HISTOLOGIE. — *Destinée du produit de neurosécrétion de la masse nerveuse sous-œsophagienne et innervation des plaques paraganglionnaires chez un Opilion.* Note (*) de M. **Christian Juberthie**, transmise par M. Albert Vandel.

Le produit de sécrétion des cellules neurosécrétrices de la masse nerveuse sous-œsophagienne se rend, comme celui des cellules neurosécrétrices cérébrales, aux plaques paraganglionnaires. Celles-ci reçoivent, en plus des nerfs qui conduisent le produit de neurosécrétion, deux nerfs supérieurs provenant du cerveau, et deux nerfs inférieurs provenant de la masse nerveuse sous-œsophagienne.

Des cellules neurosécrétrices ont déjà été mises en évidence dans la masse nerveuse sous-œsophagienne des Opilions *Phalangiidæ* [(1), (2)], mais le cheminement de leur produit de sécrétion n'a pas pu être suivi. J'ai étudié la neurosécrétion chez de nombreuses espèces d'Opilions, et, chez une espèce terricole, *Trogulus nepæformis* (*Trogulidæ*) et une espèce muscicole, *Scotolemon lespesi* (*Phalangodidæ*), j'ai pu observer le cheminement et la destinée du produit de sécrétion des cellules neurosécrétrices de la masse nerveuse sous-œsophagienne. Il est à noter que ce cheminement est particulièrement net chez des animaux fixés au début de l'hiver ou conservés au froid.

Chez *Trogulus nepæformis*, que j'étudie ici, il existe un système, de cellules neurosécrétrices protocérébrales, organe d'accumulation et de décharge du produit de neurosécrétion, analogue à celui des autres Arthropodes. Il est constitué de plusieurs groupes de cellules neurosécrétrices (groupes oraux, groupes aboraux, groupes latéraux) dont la localisation dans le syncérébron est identique à celle qui a été décrite chez les *Phalangiidæ*; les axones de ces cellules se réunissent après leur sortie du neuropile cérébral en deux nerfs qui se dirigent vers l'arrière, parallèlement à l'œsophage, entre le neuropile et le neurilemme; ces nerfs conduisent le produit de neurosécrétion à deux plaques paraganglionnaires, qui sont des différenciations du neurilemme, situées en arrière des ganglions nerveux.

La masse nerveuse sous-œsophagienne est formée de la coalescence des ganglions des pédipalpes, des pattes, et des ganglions abdominaux; sa métamérie originelle est reconnaissable grâce à des trachées métamériques, situées dans le plan sagittal. Chaque paire de ganglions présente de quatre à six cellules neurosécrétrices. Ces cellules, volumineuses, piriformes, mesurent 25 μ environ dans leur grand axe et de 15 à 20 μ dans leur petit axe; leur noyau est arrondi et renferme de petites mottes de chromatine éparses, ainsi qu'un nucléole plus ou moins volumineux; leur cytoplasme renferme un produit de sécrétion finement grenu, souvent

très abondant, qui présente des affinités pour l'hématoxyline chromique, la fuchsine paraldéhyde et le bleu Alcian, après fixation par le liquide de Halmi et oxydation permanganique en milieu acide.

Le produit de neurosécrétion est visible dans la partie proximale des axones, jusqu'à leur entrée dans le neuropile, sous la forme de fins granules; il cesse ensuite d'être repérable, pour devenir à nouveau visible près du plan sagittal, dans la partie dorsale de la masse nerveuse sous-œsophagienne. Dans cette région, on observe deux traînées parasagittales formées de flaques allongées colorées par les colorants du produit de neurosécrétion, et rappelant les images classiques en chapelet; chaque traînée draine le produit de neurosécrétion de chacun des ganglions du côté correspondant. Les deux cheminements s'écartent l'un de l'autre, se dirigent à peu près verticalement, et rejoignent, au niveau des bords latéraux de l'œsophage, le cheminement provenant des cellules cérébrales; les axones le long desquels le produit s'écoule se confondent avec ceux des nerfs cérébraux (nerfs principaux) et aboutissent aux plaques paraganglionnaires, où ils se terminent.

Les plaques paraganglionnaires occupent dans le neurilemme, de chaque côté du plan médian, une zone assez étendue en forme de croissant; elles sont en contact avec le sinus sanguin qui prolonge l'aorte vers l'avant. Elles sont formées d'une couche externe fibreuse, de 0,5 μ d'épaisseur environ, et d'une couche cellulaire, plus épaisse que celle du neurilemme. Des fibres nerveuses courent dans la couche cellulaire; elles sont bien mises en évidence par les imprégnations argentiques selon la méthode de Holmes. Le long de certaines fibres et dans les lacunes de la couche cellulaire, on observe des flaques de produit de neurosécrétion; celles-ci sont particulièrement abondantes dans la zone d'arrivée des nerfs principaux. Certaines cellules des plaques paraganglionnaires présentent, de plus, une activité sécrétrice, qui se traduit par des grains phloxinophiles dans leur cytoplasme.

Les techniques d'imprégnations argentiques ont permis de mettre en évidence deux autres paires de nerfs se rendant aux plaques paraganglionnaires : deux nerfs supérieurs, qui sortent de la face postérieure du cerveau, au tiers de sa hauteur environ, de part et d'autre d'une trachée médiane, et qui rejoignent la partie dorsale des plaques paraganglionnaires; deux nerfs inférieurs, paramédians, qui émergent de la face dorsale de la masse nerveuse sous-œsophagienne entre la commissure des ganglions chélicériens et celle des ganglions des pédipalpes; ces nerfs rejoignent les plaques paraganglionnaires dans leur partie sous-œsophagienne. Aucune trace de produit de neurosécrétion n'a pu être observée le long de ces nerfs.

En conclusion, le produit de neurosécrétion des cellules neurosécrétrices protocérébrales et des cellules neurosécrétrices de la masse nerveuse sous-œsophagienne se rend aux mêmes organes, les plaques paraganglionnaires, au niveau desquelles il est très vraisemblablement libéré dans le sang.

La destinée du produit de neurosécrétion des cellules de la masse nerveuse sous-œsophagienne est mal connue chez les autres Arachnides; chez une Mygale ([3]), cependant, une partie de ce produit passerait directement dans le sang au niveau des artères métamériques de la masse nerveuse. Il est à noter que l'absence d'artères métamériques dans le système nerveux des Opilions rend cette différence vraisemblable.

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) M. Gabe, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 44, 1955, p. 350-383.
([2]) J. Naisse, *Arch. Biol.*, 70, 1959, p. 217-264, *pl.* 10-11.
([3]) R. Legendre, *Ann. Sc. nat. Zool.*, 12e série, 3, 1961, p. 767-771.

(*Laboratoire souterrain*
du Centre National de la Recherche Scientifique, Moulis, Ariège.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'état de la corticostérone et des chromogènes Porter-Silber dans le plasma chez le Rat.* Note (*) de MM. **Raymond Boulouard** et **Yves-Alain Fontaine**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La proportion de corticostérone libre à 4°C dans le plasma de Rat est de l'ordre de 1 %. Sous l'action du jeûne et du froid cette valeur s'élève à 4 %, mais atteint alors 46 % pour les chromogènes Porter-Silber. La quasi-totalité de la fraction liée est associée dans chaque cas à un facteur spécifique. Les résultats différents obtenus précédemment dans le cas de la corticostérone s'expliquent par une interférence des lipoprotéines dans le dosage de cette hormone.

Dans une Note précédente nous avons montré l'intérêt de la filtration sur gel Sephadex G 200 pour l'étude de la liaison des hormones corticosurrénaliennes dans le plasma (1). Cette étude préliminaire faite, à titre d'exemple, dans le cas de la corticostérone chez le Rat nous avait conduits à plusieurs conclusions. La proportion de corticostérone libre mise en évidence par cette technique est faible (environ 1 %), résultat en accord avec celui obtenu par d'autres méthodes. La quasi-totalité de la corticostérone plasmatique est liée, d'une part à un facteur doué d'une forte capacité et de poids moléculaire légèrement supérieur à celui de l'albumine (A), d'autre part à deux autres facteurs à faible capacité et de poids moléculaires largement supérieurs (B et C).

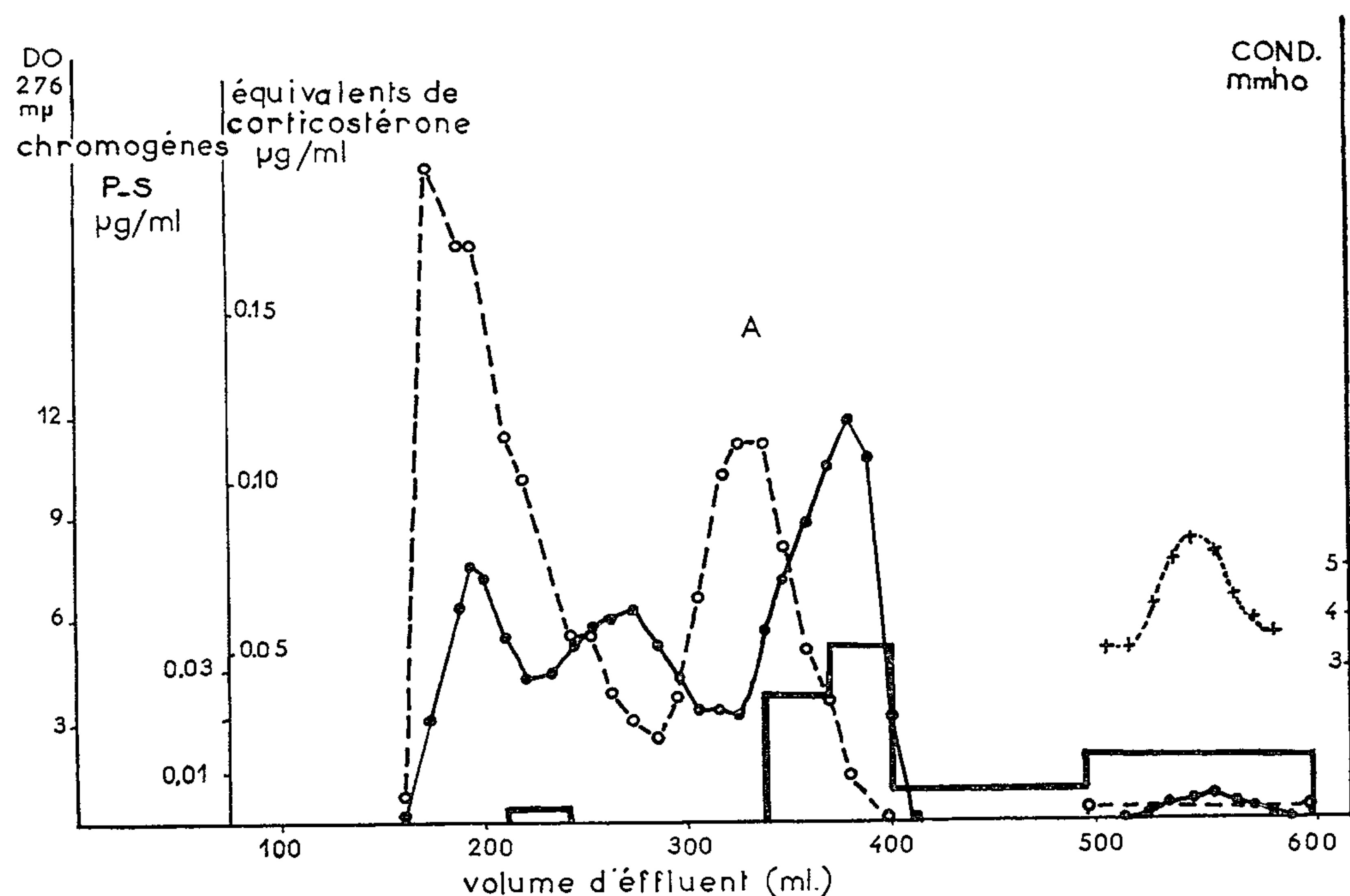
Un certain nombre de faits expérimentaux nous conduisent à discuter ce dernier point. De plus, aux résultats (2) concernant la corticostérone, nous comparerons ceux obtenus avec d'autres hormones corticosurrénaliennes, les chromogènes Porter-Silber, dont la teneur plasmatique peut être importante chez le Rat [(3), (4)].

Les filtrations sur gel Sephadex, l'estimation de la concentration en protéines, le dosage de la corticostérone, ont été effectués comme précédemment (1). Les chromogènes Porter-Silber sont dosés par la méthode de Nelson et Samuel (5).

1. *Cas de la corticostérone.* — Lors du dosage de la corticostérone, nous avons remarqué que l'intensité de la fluorescence mesurée évolue avec le temps d'une façon différente selon que la réaction est effectuée sur de l'hormone pure, sur du plasma ou sur les différentes fractions plasmatiques séparées par filtration sur G 200. Ainsi contrairement à ce qui se passe avec la corticostérone pure, le plasma et la fraction A, la fluorescence des fractions B et C augmente avec le temps.

Par ailleurs, si l'on compare la quantité de corticostérone placée sur la colonne de G 200 (déterminée par dosage direct sur le plasma) et la somme calculée de celles présentes dans les diverses fractions séparées sur G 200, on s'aperçoit que la récupération peut dépasser largement 100 %.

Ces faits nous ont amenés à mettre en doute la spécificité du dosage utilisé dans les conditions présentes et à envisager l'interférence de corps donnant une fluorescence parasite au niveau des fractions B et C. La présence d'une opalescence correspondant à la fluorescence dans la zone du pic C nous a suggéré que les lipoprotéines plasmatiques pouvaient être mises en cause. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons séparé les β et α-lipoprotéines par ultracentrifugation (5). Les lipoprotéines ainsi séparées fluorescent effectivement et cette fluorescence augmente avec le



Filtration sur Sephadex G 200 de 30 ml de plasma de Rat soumis 48 h au jeûne et au froid (4°C).

●———● Absorption à 276 mμ.

○— —○ Équivalents de corticostérone en microgrammes par millilitre d'effluent (plasma brut : 32 μg; partie libre : 0,9 μg, pic A : 22 μg; valeurs pour 100 ml de plasma).

——— Chromogènes Porter-Silber en microgrammes par millilitre d'effluent (plasma brut : 12,5 μg; partie libre : 5,8 μg; partie liée : 6,7 μg; valeurs pour 100 ml de plasma).

+- - - - -+ Conductivité en mmho.

temps. La filtration du plasma résiduel montre la disparition quasi totale des pics B et C sans modification du pic A. La fluorescence des pics B et C est donc associée aux lipoprotéines.

Quant à la récupération supérieure à 100 % obtenue après filtration sur G 200, elle est expliquée par le fait suivant : la fluorescence associée aux α et β-lipoprotéines augmente beaucoup moins vite (6 à 10 fois) avec

la dose que celle du plasma. Donc un fractionnement du plasma tel que celui effectué par filtration sur G 200 simule une augmentation de la quantité totale de corticostérone si, assimilant toutes les substances fluorescentes à cette hormone, on calcule leur concentration dans les diverses fractions en se référant à la pente du standard.

Afin de déterminer si, cependant, une partie de la fluorescence associée aux lipoprotéines est due à la corticostérone, nous avons tenté de purifier cette hormone par chromatographie des lipoprotéines sur colonne de florisil ([5]). Dans ces conditions, une faible fluorescence est associée à la fraction où doit se trouver la corticostérone, mais cette fluorescence (environ 10 % de celle associée au pic A) augmente encore légèrement avec le temps. Enfin l'utilisation de corticostérone radioactive montre que la quasi-totalité de la radioactivité est très exactement associée au pic de fluorescence A. La présence de corticostérone associée à d'autres fractions, et en particulier aux lipoprotéines, est donc douteuse, contrairement à ce qui avait été précédemment avancé. Si elle existe on doit supposer que ces facteurs de très faible capacité, sont normalement presque saturés et que la vitesse d'échange entre la corticostérone libre et celle qui leur est associée est faible.

En résumé, la quasi-totalité de la corticostérone présente dans le plasma de Rat est associée à une fraction définie, se plaçant, après filtration sur G 200, entre les pics de protéines 7 S et 4 S (ce dernier correspond aux albumines). Comme de plus cette fraction est capable de lier de grandes quantités d'hormones (elle n'est pas saturée pour une teneur de 160 μg pour 100 ml de sérum) sa capacité molaire est certainement très élevée.

2. *Cas des chromogènes Porter-Silber.* — Nous avons étendu cette étude de la liaison des hormones corticosurrénaliennes dans le plasma au cas des chromogènes Porter-Silber. Ces corticostéroïdes sont présents normalement en faible concentration dans le plasma chez le Rat. Cette teneur plasmatique augmente considérablement dans certaines conditions physiologiques [([3]), ([4])]. Afin d'avoir une quantité suffisante de ces corticostéroïdes pour permettre leur dosage sur les fractions séparées par filtration sur gel, nous avons utilisé du plasma de rats soumis 48 h au jeûne et au froid.

Les chromogènes Porter-Silber sont liés eux aussi, à un seul facteur, bien défini, mais différent de celui liant la corticostérone (*fig.*). Une différence importante apparaît aussi en ce qui concerne la fraction libre. Celle-ci, dans les conditions présentes (jeûne + froid) est d'environ 4 % dans le cas de la corticostérone mais de 46 % dans celui des chromogènes Porter-Silber. Si l'on admet que seule cette fraction libre est susceptible de manifester les propriétés physiologiques de l'hormone ([7]), il apparaît qu'une concentration globale du plasma en chromogènes Porter-Silber plus faible que celle en corticostérone pourra cependant être associée à une action physiologique prépondérante de ces chromogènes Porter-Silber.

(*) Séance du 10 février 1964.
(1) R. Boulouard et Y. A. Fontaine, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1379.
(2) Les résultats détaillés de ces expériences seront donnés dans un Mémoire ultérieur.
(3) R. Boulouard, *Fed. Proc.*, 22, 1963, p. 750.
(4) R. Boulouard et R. Buzalkov, *Ann. Endocr.*, 24, 1963, p. 157.
(5) D. H. Nelson et L. T. Samuel, *J. Clin. Endocr. Metab.*, 12, 1952, p. 519.
(6) J. Étienne, M. Ayrault-Jarrier et J. Polonovski, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 561.
(7) W. R. Slaunwhite et A. A. Sandberg, *J. Clin. Invest.*, 38, 1959, p. 384.

(*Laboratoire de Physiologie générale et comparée,*
Muséum National d'Histoire naturelle,
7, rue Cuvier, Paris, 5e.)

BIOLOGIE. — *Comportement prédateur de* Eolidiella alderi (*Mollusque Nudibranche*). Note (*) de M. **Jean Tardy**, présentée par M. Albert Vandel.

Lors de l'attaque d'une Actinie, *E. alderi* plante dans les téguments de sa proie, grâce aux papilles de la collerette céphalique, de grandes cellules bourrées de sécrétion contenues dans les cnidosacs. Leur rôle est discuté.

Si le comportement prédateur des Éolidiens est, d'une façon générale, curieux et peu connu, celui de *E. alderi* est certainement l'un des plus singuliers. Ce Mollusque se nourrit d'Anémones de mer, principalement de plusieurs espèces de *Sagartia* et de *Cereus pedunculatus* avec lesquelles nous les élevons au laboratoire [1]. Ces Cnidaires sont de redoutables acontiaires bourrés de nématoblastes dont les nématocytes injectent leur contenu venimeux grâce au filament urticant qui se dévagine au moindre attouchement. L'attaque d'une telle proie présente donc de réelles difficultés. Les Éolidiens mangeurs d'Actinies tels que *Eolidia*, *Berghia*, *Spurilla*, protègent leurs appendices les plus sensibles, palpes et rhinophores, en les rétractant entre les papilles qu'ils hérissent légèrement, tandis qu'elles se recouvrent d'un épais mucus protecteur; enfin, le mufle se dévagine au maximum de sa longueur afin d'attaquer l'Actinie en laissant le plus d'espace possible entre elle et lui. Lorsque la proie est de petite taille comparée à celle du prédateur, celui-ci met moins de forme pour la dévorer.

Chez *Eolidiella glauca* et *E. alderi*, le processus n'est pas exactement le même. Dans ce genre, les papilles de la première rangée de chaque côté, entourant la tête, ont un aspect et une structure différente des autres papilles; elles forment la collerette céphalique. Ces appendices sont approximativement semblables pour ces deux espèces, isodiamétriques de la base à la naissance du cnidosac, et le tissu « hépatique » y est très peu développé. La partie supérieure, qui représente jusqu'aux deux tiers de la longueur de la papille, est légèrement plus large et se termine par un sommet plus ou moins tronqué ou mucronné; elle renferme un énorme cnidosac.

La structure histologique de ces papilles est également différente de celle des autres Éolidiens. Les cellules nématophages « mûres » de leur cnidosac ont été décrites par A. Labbé [2] et Ch. Rousseau [3] pour *E. glauca*; chez *E. alderi* ces cellules ont une structure analogue mais sont encore plus allongées ($l/L = 1/9$). Elles renferment un gros noyau basal pauvre en chromatine avec un énorme nucléole, contenu dans un cytoplasme rassemblé lui aussi à la base de la cellule, tandis que les trois quarts de celle-ci sont bourrés de granulations sécrétées; enfin au sommet se trouvent 3 à 6 nématocytes, le plus souvent 4 et presque toujours du

type le plus petit, dont la hampe présente un dessin spiralé et pas de barbelures et dont le tube terminal est très long.

Au contraire, les « nématophages » des cnidosacs normaux sont des cellules peu allongées (1/L = 1/3) et nettement plus larges; elles contiennent de 10 à 15 nématocytes, 4 à 6 gros mastigophores microbasiques et les autres plus petits, identiques à ceux des « nématophages » de la collerette ou de type indéterminés, peut être immatures. Il est remarquable de constater que tous ces nématocystes sont orientés dans les nématophages éolidiens et, en grande partie, triés dans ceux de la collerette.

Lors de l'attaque d'un *Cereus pedunculatus*, les papilles de la collerette s'allongent jusqu'à doubler ou même tripler leur longueur tandis qu'elles orientent leur extrémité qui est alors effilée, vers la proie. L'Éolidien qui se trouve à moins de 1 cm de l'Anémone, s'en approche imperceptiblement jusqu'à ce que l'extrémité de la collerette, légèrement en avant du mufle, effleure la colonne de l'Actinie. A l'œil nu, on ne distingue pratiquement rien de ce qui se passe à ce moment; mais à la loupe binoculaire on constate que l'extrémité de chaque papille est animée de vibrations fugaces, tandis qu'elle se déplace à quelques dixièmes de millimètre de la proie. On s'aperçoit que ces appendices « mitraillent » littéralement l'Actinie de projectiles fusiformes qui se sont révélés être les grandes cellules nématophages contenues dans les cnidosacs des papilles de la collerette.

Ces cellules se fichent assez profondément dans les téguments de l'Actinie par leur extrémité distale effilée grâce aux nématocystes qui se dévaginent et aussi grâce à la rigidité de la cellule, rigidité provoquée par la turgescence des sécrétions et un « tannage » de la membrane cellulaire sans doute au contact de l'eau de mer.

Sur coupe, on constate que souvent le corps de la cellule pénètre jusqu'à la mésoglée, les filaments urticants se fichant dans cette zone en la traversant presque tout entière; peut-être même pénètrent-ils dans la cavité digestive, car le tube terminal est très fin et difficile à suivre; d'autre part, sa longueur fait qu'il intéresse plusieurs coupes.

Quelle est la signification de ce processus ? Il semble que les nématocystes aient comme principal rôle la fixation mécanique des grandes cellules dans la proie. En effet, chaque espèce d'Actinie doit être immunisée contre son propre venin et dans les élevages nous ne leur donnons que des *Cereus pedunculatus*; cependant, ces Éolidiens sont susceptibles d'ingérer plusieurs sortes d'Actinies et il est alors vraisemblable que le venin provenant d'espèces différentes puisse avoir une action non négligeable.

Quel est le rôle des produits de sécrétion contenus dans la grande cellule ?

L'observation sur le vivant et sur coupes de *Cereus* attaqués (sans avoir été mordus, l'Éolidien ayant été retiré à temps) pendant plusieurs jours après les piqûres permettent de s'en faire une première idée. Sur ces Actinies, dans les 3-4 premières heures qui suivent l'attaque, il est difficile

d'apercevoir quoi que ce soit; ensuite apparaît peu à peu une zone de nécrose superficielle là où il y a eu le plus de points d'impact. Ceci est surtout net 12 à 24 h après les piqûres, ensuite il y a régénération progressive des tissus. Sur coupes histologiques d'Anémones fixées de 30 mn à 5 h après l'attaque, on constate que les grandes cellules se vident progressivement de leur sécrétion qui devient homogène et non plus granuleuse, que la membrane cytoplasmique prend un aspect de plus en plus coriace et « tanné », et que les tissus de l'Actinie tout autour semblent légèrement nécrosés.

Une expérience est assez significative. Dans un petit bac contenant 60 ml d'eau de mer, on place un jeune *Cereus pedunculatus* de 2-3 mm de diamètre et l'on ajoute le broyat des cnidosacs de la collerette soigneusement débarrassés de tout tissu hépatique, provenant de deux *E. alderi* adultes. On observe une lente lyse des tissus qui entraîne la mort de cet Actiniaire en une quinzaine de jours, alors que le témoin, placé dans un bac identique et dans les mêmes conditions mais sans broyat reste indemne. Il semble donc y avoir une action nécrosante ou lytique de ces sécrétions.

Il peut s'agir d'un processus de prédigestion externe. Les grandes cellules nématophages contiendraient des diastases qui seraient injectées dans la proie avant qu'elle ne soit attaquée par la radula et ingérée. Les aliments ingérés seraient mélangés avec le contenu des grandes cellules dans l'estomac où ils subiraient ainsi une première dégradation. Il ne faut pas oublier, en effet, que chez les Éolidiens, l'estomac n'a pas de rôle réellement digestif, cette activité étant presque uniquement réservée au tissu « hépatique » contenu dans les papilles ([3]). Il est d'ailleurs intéressant de constater, à l'appui de cette thèse que les cellules nématophages sont issues de la différenciation de cellules endodermiques des diverticules digestifs.

Il peut s'agir de processus immunologiques. Il est possible que les *Eolidiella* produisent des anticorps correspondant aux antigènes des cnidocystes des Actinies dont ils se nourrissent. Il est possible aussi que leur élaboration ou stockage ait lieu dans les cellules nématophages, qui, injectées, auraient un rôle nécrosant et préventif lors de l'ingestion des tissus du Cnidaire.

L'utilisation par un prédateur des organites défensifs d'une proie contre elle-même ou ses congénères nous apparaît en tout cas comme un phénomène paradoxal et exceptionnel.

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) J. TARDY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3250.

([2]) A. LABBÉ, *Comptes rendus*, 176, 1923.

([3]) CH. ROUSSEAU, *Arch. Anat. Microsc.*, 31, 1935, p. 305-393.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la dédifférenciation des tentacules de Planorbes en survie : rôle de la présence d'éléments nerveux sur le retard de cette dédifférenciation.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Benex**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude histologique des tentacules de Planorbes maintenus en survie par une adaptation de la méthode de J. A. Thomas a permis de mettre en évidence l'influence du système nerveux sur la prolongation de la survie et sur le retard de la dédifférenciation structurale de l'explant.

Nous avons signalé antérieurement (1) la possibilité de maintenir en survie *in vitro* des tentacules de Planorbes pendant une durée d'au moins trois semaines, dans un milieu approprié, nutritif et aseptique, régulièrement renouvelé, selon la méthode de survie de J. A. Thomas (2). Ces explants continuent à vivre, mais perdent plus ou moins rapidement leur structure. Ils gardent leur forme allongée pendant une à deux semaines, puis se transforment peu à peu en ovoïdes et finalement en sphères dédifférenciées, lacunaires, dans lesquelles se reconnaissent des amœbocytes, des fibrocystes et de nombreuses cellules à pigment.

L'étude de l'évolution histologique de ces explants permet de suivre de façon précise les stades de la dédifférenciation. La cicatrisation de la plaie s'opère en quelques heures après la section du tentacule et l'épithélium se reconstitue totalement à ce niveau. D'une façon générale, les téguments conservent leur structure jusqu'à la mort de l'explant et les cils continuent à battre régulièrement.

C'est au niveau du tissu conjonctif que la dédifférenciation s'accuse. Il devient de moins en moins dense, les fibrocystes et les cellules à pigment augmentent de nombre; cependant la mitose n'est jamais observée. Les fibres musculaires dégénèrent, perdent leur orientation et se répartissent dans toutes les directions sous forme de sarcolytes.

Devant ces résultats, conformes à ceux obtenus par J. A. Thomas au cours de ses travaux sur la survie expérimentale d'organes d'Échinodermes et de Batraciens [(3), (4), (5)] et à la suite de l'hypothèse émise par cet auteur en 1941, sur le rôle essentiel du système nerveux dans le maintien de la différenciation (6), il nous a paru indiqué d'étudier le rôle des éléments nerveux sur le processus de la régression structurale de nos explants, et nous nous sommes proposé de rechercher les corrélations possibles entre la dédifférenciation et la dégénérescence des éléments nerveux.

L'anatomie du tentacule de Planorbe se prête en effet à de telles observations. Ces tentacules sont des organes sensoriels richement innervés. Un tronc nerveux issu du ganglion cérébral du collier péri-œsophagien les parcourt dans toute leur longueur et se ramifie en de nombreuses

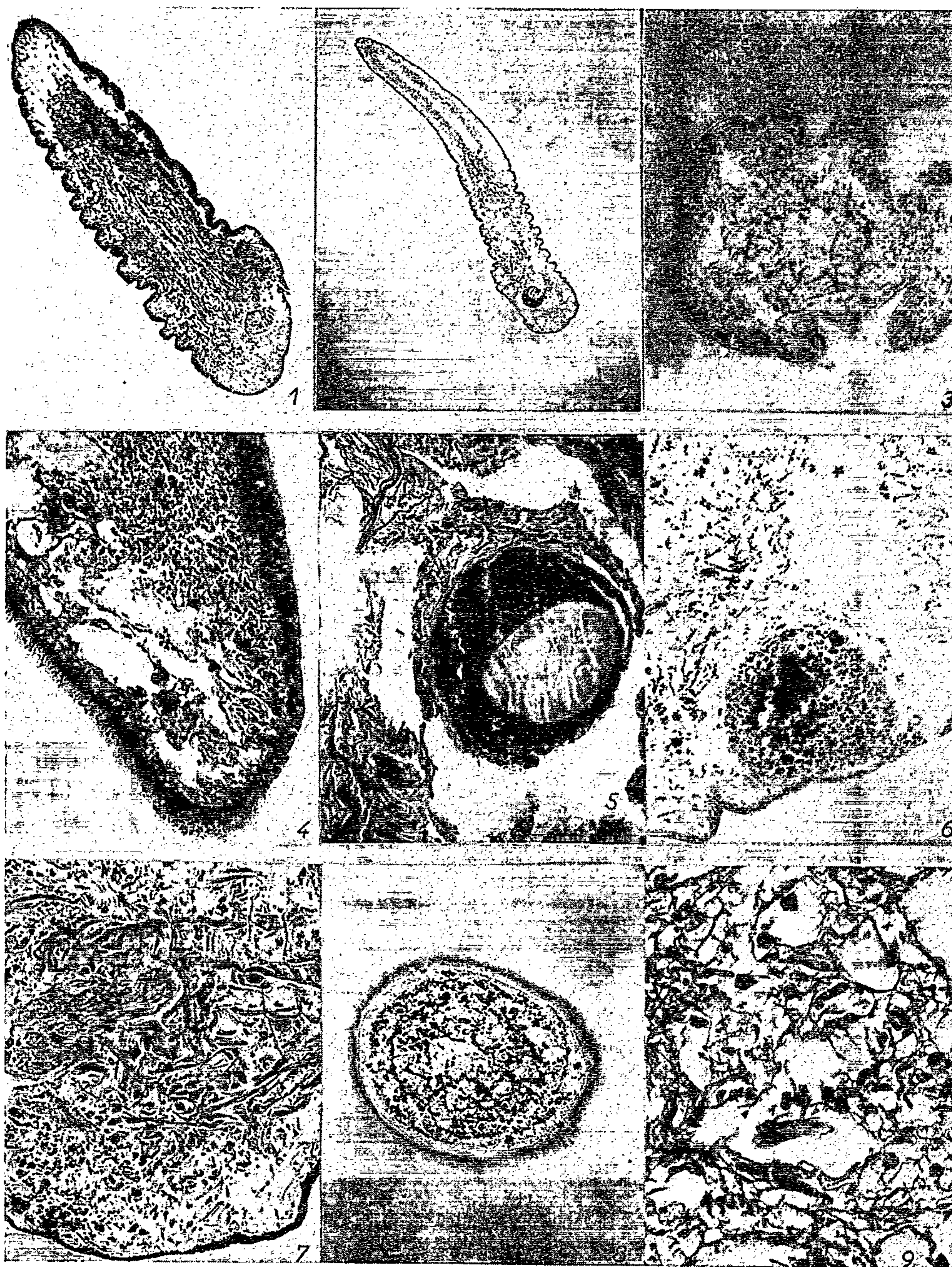


Fig. 1. — Nerf et cellules ganglionnaires dans un tentacule en survie depuis 10 jours
Fig. 2. — Œil et tentacule en survie depuis 12 jours.
Fig. 3. — Explant dépourvu d'éléments nerveux en survie depuis 12 jours.
Le début de l'organisation en sphère apparaît.
Fig. 4. — Dégénérescence des éléments nerveux au 10e jour de la survie.
Fig. 5. — Œil à structure normale dans un tentacule en survie depuis 4 jours.
Fig. 6. — Œil dans un tentacule en survie depuis 15 jours.
Noter la dégénérescence et la dédifférenciation structurale.
Fig. 7. — Détails de la dédifférenciation structurale au 12e jour de survie.
Fig. 8. — Explant au 21e jour de la survie. Noter la persistance de l'épithélium cilié.
Fig. 9. — Détails de la dédifférenciation structurale au 21e jour de survie.

petites branches radiales le long des travées du tissu conjonctif. Il n'a pas été reconnu de ganglions périphériques à la racine des tentacules, mais il existe à la base de chacun d'eux à l'endroit de la partie élargie en forme de feuille, un groupe de cellules sensorielles de même structure que les cellules ganglionnaires chromatiques du ganglion central; et il faut, de plus, noter en position latéro-postérieure, à la base de ces organes, dans le repli de l'épithélium, la présence de l'œil richement innervé grâce à un tronc nerveux distinct du tronc central du tentacule.

Nous avons donc, dans une série d'expériences, mis en survie des explants composés, d'une part, de tentacules pourvus de leur massif ganglionnaire et de leur œil, et d'autre part, de tentacules sectionnés en l'absence de ces deux structures. Parallèlement, dans une autre série, nous avons analysé les relations entre la dégénérescence du système nerveux et la dédifférenciation structurale de l'explant. Nous avons prélevé des explants tous les trois jours dans nos séries en survie et nous en avons fait l'étude histologique, comparant l'organisation interne à l'état de conservation ou de dégénérescence du système nerveux, mis en évidence par des méthodes d'imprégnation argentique.

D'une telle étude les faits suivants se dégagent :

a. La présence d'éléments nerveux importants, comme les cellules ganglionnaires et l'œil, semble en relation directe avec la conservation de la forme de l'explant. En présence de ces deux structures, la forme allongée de l'explant persiste 12 à 15 jours et même quelquefois plus, contre 9 jours en leur absence. La figure 1 montre un explant de 10 jours avec la masse ganglionnaire et le nerf central bien visibles. La structure interne est pratiquement inchangée. La figure 2 représente un tentacule pourvu de son œil, au bout de 12 jours de survie. La structure interne est encore conservée. La figure 3 illustre un tentacule en survie depuis 12 jours sans éléments nerveux importants. La tendance à l'organisation en sphère apparaît déjà.

b. La dégénérescence des nerfs est corrélative du changement de forme de l'explant et intervient dans la perte des contractions spontanées. Entre le 13e et le 16e jour de survie en présence de l'œil, vers le 8e jour en son absence, le système nerveux dégénère; les cellules nerveuses disparaissent. Seules demeurent les cellules de la neuroglie qui bientôt se confondent avec les fibrocystes. Dans les jours suivants, les cellules de la neuroglie envahissent les trajets des neurofibrilles et se répartissent anarchiquement (*fig*. 4).

La dégénérescence de l'œil est parallèle à celle du système nerveux et semble commander l'organisation des tissus environnants. La figure 5 montre l'œil d'un explant en survie depuis quatre jours et présentant encore une structure inchangée. La figure 6 montre l'œil dans un explant après quinze jours de survie; la dégénérescence de cet organe est pro-

fonde, accompagnée de dédifférenciation tissulaire. Cette dédifférenciation structurale des tentacules s'amorce vers le 15e jour en présence de l'œil, vers le 10e jour en son absence (*fig.* 7), puis elle devient profonde (*fig.* 9) en même temps que l'explant diminue de volume et prend la forme sphérique (*fig.* 8).

Ainsi, parmi l'ensemble des facteurs déterminants que les expériences permettent d'envisager, il apparaît que la présence d'éléments nerveux joue un rôle sur la persistance de la différenciation; en l'absence de ces éléments, la dédifférenciation structurale des explants de Planorbes en survie est certainement plus rapide et plus profonde.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) J. BENEX, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 734.

(2) J. A. THOMAS, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 85.

(3) J. A. THOMAS, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 148.

(4) J. A. THOMAS et I. BORDERIOUX, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 963 et *Arch. Anat. micr.*, 37, 1948, p. 263.

(5) J. A. THOMAS, *Exposés actuels de Biologie cellulaire : Survie et conservation biologique*, Masson, Paris, 1963, voir *Introduction à l'étude de la survie.*

(6) J. A. THOMAS, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 252.

(*Institut Pasteur,*
Services de Parasitologie et de Biologie cellulaire.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Transformation de femelles génétiques en mâles physiologiques chez les Oniscoïdes* Porcellio dilatatus *et* Helleria brevicornis. Note (*) de MM. **Pierre Juchault** et **Jean-Jacques Legrand**, présentée par M. Albert Vandel.

L'implantation chez de très jeunes femelles de ces deux espèces de glandes androgènes prélevées chez des mâles adultes, entraîne une transformation de l'ovaire en un testicule fonctionnel, avec différenciation de glandes androgènes autochtones également fonctionnelles.

Les résultats concernant l'effet de l'implantation chez des Malacostracés mâles d'une glande androgène de mâle, ont été obtenus principalement chez des individus adultes. Mme Charniaux-Cotton [1] a obtenu ainsi chez des femelles d'*Orchestia gammarella* la transformation des ovaires en testicules avec évolution des ovogonies en spermatogonies, puis en spermatozoïdes. Par contre, chez les femelles d'Oniscoïdes adultes, l'un de nous [2] a montré que la glande androgène provoque bien une transformation de l'ovaire en vésicule séminale mâle avec développement d'un canal déférent sécréteur, mais entraîne aussi une dégénérescence complète de la lignée germinale. Il semble, d'après Mme Balesdent-Marquet [3], qu'il en soit de même chez *Asellus aquaticus*, cependant cet auteur, dans un cas, a trouvé des ovaires avec des spermatogonies. En 1960, Katakura [4] opérant sur de jeunes femelles d'*Armadillidium vulgare* mesurant de 3,5 à 5 mm de long a obtenu la transformation de l'ovaire en vésicule séminale, et l'apparition d'utricules testiculaires à l'intérieur desquels s'effectue une spermatogenèse normale. Dans une autre étude publiée l'année suivante, il signale l'existence d'une glande androgène à l'extrémité des utricules nouvellement formés.

Nous avons entrepris depuis le début de 1962 des séries d'implantations de glandes androgènes de mâles adultes chez des très jeunes femelles de *Porcellio dilatatus* et d'*Helleria brevicornis*, deux espèces d'Oniscoïdes appartenant, la première à la série Ligienne, la seconde à la série Tylienne. Chez *Porcellio dilatatus* la glande androgène est située dans les filaments suspenseurs des utricules testiculaires; chez *Helleria brevicornis* on la rencontre à deux niveaux : dans le 5e segment thoracique sous forme d'un filament s'insérant sur la vésicule séminale et dans le 7e segment sous forme d'un petit amas accolé au canal déférent du côté externe.

Avant d'aborder l'étude expérimentale, signalons que c'est à la 4e mue après la naissance qu'on peut reconnaître extérieurement le sexe chez *Porcellio dilatatus*, et à la 3e, parfois même à la 2e chez *Helleria brevicornis*.

Étude expérimentale. — *a*. Quatorze femelles de *Porcellio dilatatus* ayant reçu un implantat d'une glande androgène après leur 4e ou leur 5e mue et ayant présenté une masculinisation externe complète ont été

sacrifiées après une durée d'implantation comprise entre 68 et 602 jours. Tous ces individus ont été étudiés en coupes histologiques sériées. Cette méthode a permis de suivre les différentes étapes de l'inversion sexuelle.

Chez tous les individus la gonade présente une transformation en vésicule séminale mâle, accompagnée d'une lyse des auxocytes, et un développement du canal déférent. Chez deux individus la masculinisation n'a pas eu d'autres effets. Chez onze individus, un ou plusieurs utricules testiculaires (au maximum 5) se sont développés. A l'intérieur de ceux-ci on trouve des spermatocytes et dans certains cas des spermatides et des spermatozoïdes. Certains individus sont même devenus des mâles fonctionnels. Chaque utricule possède à son extrémité une glande androgène bien développée. Le plus souvent seulement un ou deux utricules se développent; il s'agit alors toujours du troisième. Il faut aussi noter que fréquemment la différenciation utriculaire est asymétique, plus accentuée du côté où se trouve l'implantat. Signalons enfin que, chez un individu, seules les glandes androgènes correspondant aux troisièmes utricules se sont différenciées, alors qu'il n'y a aucun développement utriculaire à ce niveau.

b. Neuf femelles d'*Helleria brevicornis* ayant reçu un implantat d'une glande androgène après leurs 2e, 3e, 6e et 7e mues et ayant présenté une masculinisation externe complète ont été sacrifiées après une durée d'implantation comprise entre 140 et 651 jours. Les gonades de ces individus ont été étudiées en coupes histologiques sériées ou en préparation sur lames colorées à l'orcéine acétique. Les résultats sont comparables à ceux obtenus chez *Porcellio dilatatus*. Chez sept individus les trois utricules testiculaires de chaque gonade sont apparus. Chez les deux autres individus, deux utricules contiennent des spermatocytes et chez certains des spermatozoïdes, chez les individus implantés après la 2e et la 3e mue et sacrifiés après plus de 600 jours d'implantation la gonade est identique à celle d'un mâle normal. Chez les autres sacrifiés après 200 jours les ovocytes ne sont pas encore lysés. Chez tous les individus, des glandes androgènes se sont différenciées sur le canal déférent et au niveau de l'oviducte. Chez certains cependant l'oviducte persiste et conserve sa structure femelle mais, à sa base, un amas cellulaire comparable à une glande androgène est apparu.

Ces résultats nous permettent de comprendre le mécanisme de la différenciation sexuelle primaire mâle chez les Oniscoïdes. La première manifestation de l'hormone androgène introduite chez une femelle consiste en une multiplication et une différenciation des cellules mésenchymateuses des filaments suspenseurs de l'ovaire en cellules androgènes. Puis le reste du filament suspenseur se développe en utricule testiculaire, avec prolifération du mésenchyme sous forme de tissu sertolien. En même temps les gonies de la zone germinative ovarienne se multiplient abondamment.

La phase terminale de l'édification de la structure mâle consiste en une migration des gonocytes qui, refoulant le tissu sertolien vers le centre, pénètrent dans l'utricule jusqu'à sa partie terminale le long du bord interne, constituant une zone germinative testiculaire. En même temps, dans la zone axiale de l'ovaire qui se transforme en vésicule séminale, les auxocytes dégénèrent, et le tractus terminal de l'ovaire se transforme en canal déférent.

Un des résultats essentiels de cette étude est l'obtention d'une glande androgène chez une femelle. Le développement de cette glande semble d'ailleurs indispensable à la différenciation des utricules testiculaires, à la migration des ovogonies et à leur évolution en spermatocytes et spermatozoïdes. En aucun cas nous n'avons observé le développement d'utricules testiculaires en l'absence de différenciation de glandes androgènes autochtones. Pour obtenir un tel développement, il faut intervenir chez de jeunes femelles. Chez *Porcellio dilatatus* la 6e mue constitue le dernier stade où il est encore possible, et chez quelques individus seulement, d'obtenir une différenciation des cellules mésenchymateuses proximales des filaments suspenseurs en cellules androgènes. A ce stade, seuls le 3e utricule et son filament suspenseur se développent, c'est-à-dire, précisément, celui qui apparaît en dernier chez un jeune mâle (Legrand et Vandel, 1948) (5). Par la suite les cellules mésenchymateuses des filaments suspenseurs sont définitivement orientées en cellules conjonctives. Chez *Helleria brevicornis* cette orientation s'effectue plus lentement.

Nous avons vérifié expérimentalement que la glande androgène obtenue chez une femelle était bien fonctionnelle : implantée chez une femelle adulte elle masculinise cette femelle, et la sécrétion est durable. En opérant des ablations d'appendices masculinisés nous avons en effet constaté une régénération mâle pendant cinq mues successives.

Ainsi des cellules de constitution génétique femelle peuvent sécréter de l'hormone mâle. Ce qui manque chez une femelle normale pour provoquer cette sécrétion, c'est une impulsion initiale, qui existe chez les mâles et qui est vraisemblablement d'ordre génique. Expérimentalement on peut remplacer cette impulsion spécifique du sexe mâle par un apport d'hormone mâle. La sécrétion autochtone s'entretient alors par autocatalyse, transformant la femelle génétique en un mâle physiologique.

(*) Séance du 10 février 1964.
(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 780.
(2) J.-J. Legrand, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1240.
(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 803.
(4) *Annot. Zool. Japon.*, 33, 1960, p. 241-244; 34, 1961, p. 60-71.
(5) *Bull. Biol. France-Belgique*, 82, 1948, p. 79-94.

(*Laboratoire de Biologie animale de Poitiers.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur l'apparition des facteurs érythrocytaires* H *et* A_1 *au cours de l'ontogenèse chez l'Homme.* Note (*) de MM. **Jacques Ruffié, Jean Ducos,** Mlle **Yvonne Marty** et M. **Henri Vergnes**, transmise par M. Albert Vandel.

De nombreux auteurs ont étudié l'apparition des antigènes érythrocytaires au cours de l'ontogenèse humaine. Citons les travaux de P. Moureau (1), Race et Sanger (2), J. Ruffié (3), J. Ducos [(7), (8)], A. S. Wiener (4), Constandoulakis et Kay [(5), (6)].

L'ensemble de ces travaux permet de classer les facteurs érythrocytaires en trois groupes :

— le premier est constitué de facteurs qui sont totalement développés à la naissance (Rh, MN, Duffy, Kidd);

— le deuxième correspond aux facteurs qui, bien que présents sur les hématies du nouveau-né, atteindront leur plein développement à un âge plus avancé de la vie (A, B);

— le troisième groupe est formé de facteurs qui sont en général absents des hématies au moment de la naissance, mais qui apparaissent dans les semaines ou les mois qui suivent, comme si leur développement faisait l'objet d'une « ontogenèse retardée » (A_1, H, P).

Nous rapportons ici notre expérimentation portant sur le développement des facteurs A_1 et H au moment de la naissance.

Dans une première série d'expériences, la présence des facteurs a été recherchée par les techniques standard (méthode de l'agglutination directe, par des sérums-tests anti-A d'origine humaine : sérum de sujet B absorbé par des hématies A_2) et par des sérums-test anti-H préparés à partir de sérum d'Anguille (*Anguilla anguilla* L.).

Notre expérimentation a été conduite vis-à-vis de sujets appartenant génotypiquement, soit au groupe O, soit au groupe A (A_1 ou A_2). Ces sujets se répartissaient en trois lots :

1° des fœtus ayant moins de 8 mois de vie intra-utérine;

2° des nouveau-nés prématurés ayant moins de 9 mois de vie intra-utérine;

3° des nouveau-nés à terme ayant tous eu 9 mois de vie intra-utérine.

Dans ces deux derniers groupes, l'apparition des facteurs A_1 et H a été recherchée au cours de la première semaine, du premier et du deuxième mois.

Le tableau I résume nos résultats.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons procédé aux mêmes types de recherche, mais après avoir soumis les hématies-test à un traitement à la papaïne, selon la méthode courante.

Le tableau II résume nos résultats.

TABLEAU I.

Catégories.	Antigène H (Fœtus et enfants du groupe O). — Hématies normales. Nombre.	Positifs. Nombre.	Positifs. %.	Négatifs. Nombre.	Négatifs. %.	Antigène A_1 (Fœtus et enfants du groupe A). — Hématies normales. Nombre.	Positifs. Nombre.	Positifs. %.	Négatifs. Nombre.	Négatifs. %.
I. *Fœtus*	21	1	4,8	20	95,2	8	0	0	8	100
II. *Prématurés :*										
1 à 8 jours	50	0	0	50	100	11	0	0	11	100
8 à 30 »	22	12	59	10	41	25	13	52	12	48
30 jours à 2 mois	4	4	100	0	0	6	6	100	0	0
TOTAL	76					42				
III. *Enfants nés à terme :*										
1 à 8 jours	296	15	5,06	281	95,2	268	14	5,22	254	94,78
8 à 30 »	30	21	70	9	30	26	18	69,2	8	30,8
30 jours à 1 an	48	48	100	0	0	70	57	81,43	13	18,57
TOTAL	374					364				

TABLEAU II.

Catégories.	Antigène H (Fœtus et enfants du groupe O). — Hématies papaïnées. Nombre.	Positifs. Nombre.	Positifs. %.	Négatifs. Nombre.	Négatifs. %.	Antigène A_1 (Fœtus et enfants du groupe A). — Hématies papaïnées. Nombre.	Positifs. Nombre.	Positifs. %.	Négatifs. Nombre.	Négatifs. %.
I. *Fœtus*	21	21	100	0	0	8	7	87,2	1	12,8
II. *Prématurés :*										
1 à 8 jours	50	50	100	0	0	11	9	81,8	2	18,2
8 à 30 »	22	22	100	0	0	25	22	88	43	12
30 jours à 2 mois	4	4	100	0	0	6	5	83,3	1	16,7
TOTAL	76					42				
III. *Enfants nés à terme :*										
1 à 8 jours	296	296	100	0	0	268	251	92,8	17	7,2
8 à 30 »	30	30	100	0	0	26	24	92,3	2	7,7
30 jours à 1 an	48	48	100	0	0	70	59	84.3	11	15,7
TOTAL	374					364				

Ces deux tableaux permettent de tirer les conclusions suivantes :

Le tableau I démontre que dans tous les cas, les facteurs A_1 et H se manifestent à la surface de l'hématie dans les jours qui suivent la naissance, quelle que soit la durée de la vie intra-utérine. L'apparition des antigènes « faibles » A_1 et H n'est donc pas étroitement liée — comme c'était généra-

lement admis — à la durée de l'ontogenèse elle-même, mais paraît être sous la dépendance des modifications importantes qui se produisent lors de la naissance. Certains caractères génétiques tels que les facteurs sanguins H et A_1 demeurent plus ou moins « masqués » au cours de la vie intra-utérine. Ils vont s'exprimer dès que l'individu connaîtra les conditions de milieu nouvelles correspondant à son passage à la vie libre, que ce passage se produise après une durée de gestation normale (nouveau-nés à terme) ou de façon anticipée (nouveau-nés prématurés).

Par ailleurs, le tableau II indique qu'après papaïnisation, les facteurs A_1 et H sont décelables sur la membrane de l'hématie dès un stade précoce de la vie intra-utérine. Cela paraît confirmer la théorie de la complexité de la « mosaïque antigénique » constituée par la membrane érythrocytaire. Les antigènes sanguins existent sur les hématies, dès un stade avancé de l'ontogenèse, dans la profondeur de la structure lipido-protidique de la membrane. Les enzymes protéolytiques du type papaïne, dont l'action consiste en un remaniement considérable de l'architecture de cette membrane, permettent la mise en évidence de ces antigènes par les techniques habituelles.

On assiste donc au moment de la naissance à une modification structurale progressive de la membrane globulaire dont bien des aspects demeurent encore obscurs. Ce processus semble se déclencher dès le passage d'un genre de vie parasite à milieu strictement homéostasique, à une vie libre avec conditions de milieu très variables; il semble sans aucun rapport avec le stade de l'ontogenèse où s'effectue ce passage.

Ceci est un nouvel exemple de la relativité de la « dominance » des catactères génétiques, dominance qui peut varier avec les conditions d'environnement dans lequel évolue l'être vivant.

(*) Séance du 13 janvier 1964.

(1) P. Moureau, *Contribution à l'étude des facteurs d'individualisation du sang humain*, Imprimerie Centerick, Louvain, 1935.

(2) R. R. Race et R. Sanger, *Blood groups in man*, Blackwell Sc. Publ., Oxford, 1962.

(3) J. Ruffié, *Les groupes sanguins chez l'Homme*, Masson, Paris, 1953.

(4) A. S. Wiener, *Blood groups and transfusion*, Thomas Springfield, 1948.

(5) Constandoulakis et H. E. M. Kay, *British Journal of Haematology*, 8, n° 1, January 1962.

(6) Constandoulakis et H. E. M. Kay, *British Journal of Haematology*, 9, n° 1, 1963.

(7) J. Ducos, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 5, 1960, p. 1086.

(8) J. Ducos, *C. R. Soc. Biol.*, 154, nos 8-9, 1960, p. 1640.

(Centre d'Hémotypologie du Centre National de la Recherche Scientifique, Centre Hospitalier Universitaire de Toulouse.)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dichroïsme circulaire de l'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de MM. **Jerzy Brahms** [1], **Wilfried F. H. M. Mommaerts** [2] et **Charles Sadron**, présentée par M. Georges Champetier.

Les études précédentes de la configuration de DNA en solution ont rencontré de grandes difficultés. Les preuves de l'existence de DNA en solution sous forme de la double hélice ont été apportées par les études au moyen de la diffusion de la lumière [3] et de la diffusion des rayons X [4]. Les études de la dispersion du pouvoir rotatoire se sont avérées difficiles [5] et n'ont pas trouvé le développement fructueux atteint dans les recherches sur la configuration hélicoïdale des polypeptides et protéines [6]. Nos études précédentes effectuées sur les polyribonucléotides ont démontré que l'étude du dichroïsme circulaire s'avère une méthode d'investigation de la conformation hélicoïdale de ces macromolécules [7]. Nous avons étendu ces recherches au DNA et nous avons trouvé des résultats plus complexes indiquant des propriétés structurales additionnelles.

Résultats. — Le dichroïsme circulaire (D. C.) a été mesuré dans la région spectrale de 230 à 340 mμ sur des échantillons de DNA d'origines diverses, et dans des milieux différents. Des courbes similaires du D. C. ont été obtenues pour le DNA du thymus de veau, *E. Coli* et d'érythrocytes du poulet; celle du DNA du thymus de veau dans 10^{-2} MNaCl, 10^{-2} M tri-hydroxyméthyl-aminométhane (tris) pH 7,4, 10^{-3} M versene est représentée sur la figure 1. Cette courbe se compose de deux bandes dichroïques, une positive et une négative ayant des maximums à 273 et 243 mμ respectivement. Les forces rotatoires de ces bandes de l'ordre de $+ 5.10^{-40}$ et $- 5.10^{-40}$ en unités C. G. S. sont faibles en comparaison avec celles que présentent les homopolyribonucléotides (tableau I).

Tableau I.

Force rotatoire (Rba) de DNA.

	D. C. max.	Rba.10^{-40} C. G. S.	D. C. max.	Rba.10^{-40} C. G. S.
DNA en solution aqueuse........	273 mμ	+ 5	245 mμ	— 5
DNA dans 80 % éthanol.........	273 »	— 16	–	–

A une température élevée (80°C) l'intensité de ces bandes spécialement de la bande positive diminue fortement indiquant la destruction de la forme organisée. Tandis qu'une désorganisation complète de l'édifice macromoléculaire cause une diminution du D. C., des changements moins prononcés de la structure peuvent provoquer l'augmentation de l'intensité du D. C. Ceci apparaît au cours de l'accroissement progressif de la

température (*fig.* 1). Ainsi à des températures intermédiaires le D. C. commence par devenir plus intense, avant de décroître; nous considérons ce phénomène qui est réversible comme une possible indication de l'existence d'une conformation intermédiaire du DNA.

Dans une solution aqueuse d'alcool éthylique à 80 %, et contenant 10^{-3} M NaCl, 10^{-3} M tris pH 7,4, 10^{-4} M versene l'intensité de la bande positive à 273 mμ est sensiblement plus élevée que dans le cas précédent,

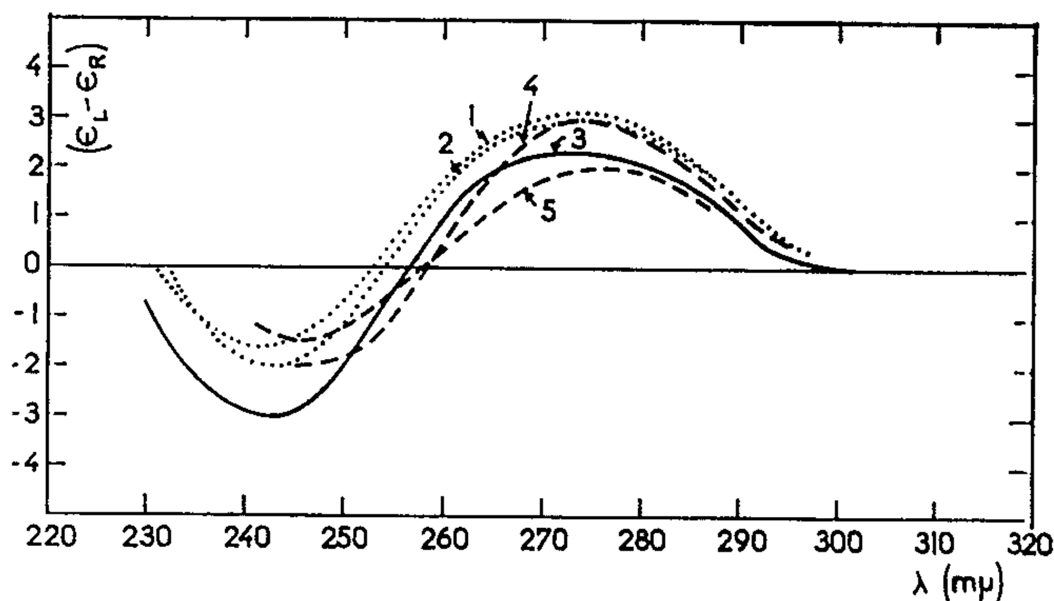


Fig. 1. — Dichroïsme circulaire du DNA (thymus de veau) en solution aqueuse contenant 10^{-3} MNaCl, 10^{-2} M tris pH 7,4, 10^{-3} M versene. Étude de l'influence de la température : 3 (ligne continue) DNA natif; 1, chauffé à 45°C; 2, 53°C; 4, DNA porté à ébullition pendant 10 mn refroidi brusquement; 5, chauffé à 80°C.

cependant que la bande négative du DNA est fortement réduite (*fig.* 2). La force rotatoire de la bande positive (tableau I) est maintenant trois fois plus grande que pour le DNA natif; l'allure générale de la courbe

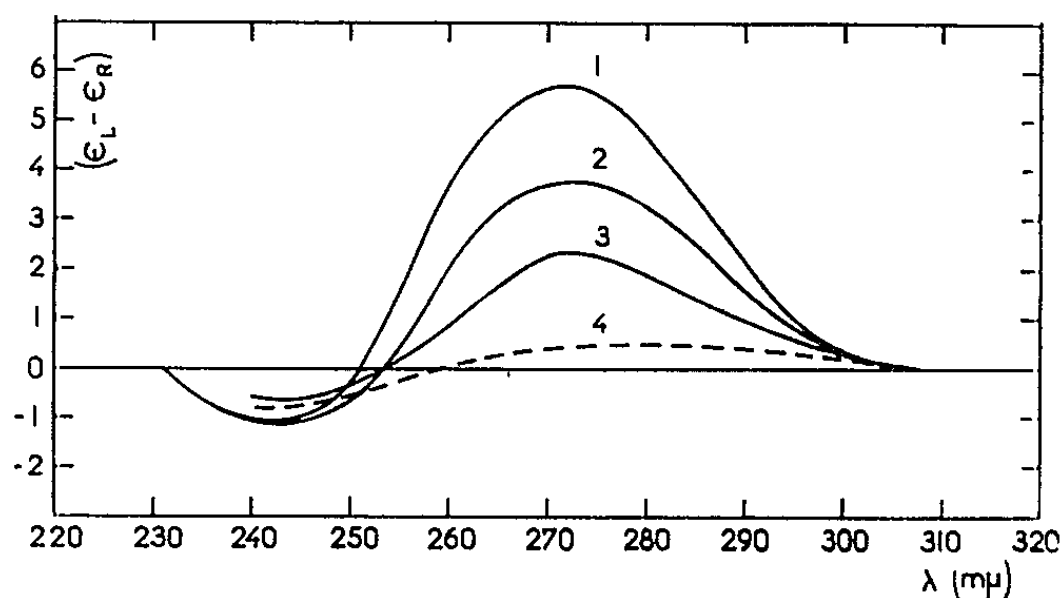


Fig. 2. — DNA dans une solution d'alcool éthylique 80 % et l'eau contenant 10^{-3} M NaCl. 10^{-3} M tris, pH 7. 10^{-4} M versene. Étude de l'influence de la température : 1, à 22°C; 2, à 40°C; 3, à 60°C; 4, à 80°C.

du D. C. est comparable à celle du RNA ([12]). De même que dans les cas des solutions de RNA, l'accroissement de la température de la solution éthanolique de DNA provoque seulement une diminution progressive de l'intensité de cette bande (*fig.* 2) qui atteint une valeur qui est de l'ordre de grandeur comparable à celle d'un mélange de mononucléotides correspondant. Ceci est considéré comme une destruction complète de

la structure secondaire et la formation d'une pelote statistique. En solution aqueuse, en présence d'électrolytes, ce stade n'est pas facilement atteint car la température de fusion est plus élevée.

Discussion. — Le dichroïsme de DNA natif est caractérisé par la présence de deux bandes, une positive (273 mμ) et une négative (243 mμ). La bande positive dépend de la conformation du DNA et sa force rotatoire est relativement faible par rapport aux polynucléotides ayant des bandes positives entre 260-280 mμ [7]. L'explication de ce résultat réside dans les propriétés géométriques de la double hélice du DNA. En effet, les bases, dont la composition est complémentaire dans le DNA sont appariées suivant des directions antiparallèles des deux brins. En accord avec les prévisions de Tinoco et coll. [8], nous supposons que l'activité optique des paires ainsi formées s'annule; en outre, les plateaux des paires de bases sont perpendiculaires à l'axe de l'hélice. Par contre, dans le poly A, les deux adénines appariées sont placées sur les deux brins parallèles [9] et leur pouvoir rotatoire s'additionne. Ces considérations sur la structure géométrique peuvent expliquer qu'on observe d'une part, une très faible valeur de la force rotatoire du DNA natif et d'autre part, une augmentation de la valeur de la force rotatoire du poly A au passage du pH neutre ($R_{lm} \simeq 35.10^{-40}$ C. G. S.) au pH acide ($R_{lm} \simeq 61.10^{-40}$ C. G. S.) où la formation de la double hélice est favorisée [10].

Cette hypothèse rend compte des résultats de celles de nos expériences dans lesquelles on a cherché à modifier la structure rigide de la double hélice du DNA. Il est connu que la morphologie du DNA dans l'alcool est changée [11,11a], ce qu'on interprète par l'existence d'une plus grande flexibilité de la macromolécule. Les résultats des études du D. C. de DNA dans un mélange aqueux à 80 % d'alcool peuvent être interprétés comme reflétant l'existence d'une nouvelle conformation de DNA qui peut avoir la géométrie de la double hélice du RNA [12]. Le réarrangement intervenu peut se traduire par une inclinaison des bases par rapport à l'axe de l'hélice (70-80°) comme cela a été découvert par l'analyse du RNA aux rayons X [[13], [14]] et dans la maille de la forme A du DNA à faible humidité. Cela pourrait encore indiquer une rupture des liaisons entre les bases coplanaires accompagnée par un changement des distances et des angles entre les bases voisines. Les deux phénomènes entraînent une modification des directions de polarisation des transitions électroniques, la symétrie de la double hélice sera changée et une augmentation du pouvoir rotatoire en résultera. L'existence de la conformation intermédiaire du DNA a été aussi détectée en employant comme agent modificateur l'accroissement de la température. Ainsi à des températures intermédiaires la bande dichroïque positive devient plus intense, avant de décroître. Nous considérons que ce phénomène correspond à l'accroissement de la rotation optique à 589 mμ [15] et à la diminution de la viscosité [16] similairement observés à des températures précédant « la fusion » du DNA.

Le maximum de la bande dichroïque positive de DNA est situé à 273 mμ donc dans la région des transitions $n \to \pi^*$; cette transition, ayant une très faible intensité, n'est pas facilement observable dans le spectre d'absorption où elle est recouverte par la bande très intense $\pi \to \pi^*$ à 260 mμ qui peut aussi contribuer à l'activité optique. L'attribution de l'absorption dans la région de 280 mμ à une transition $n \to \pi^*$ peut être justifiée à partir des résultats de travaux antérieurs [(7), (17), (18)] ainsi que par des considérations théoriques [(8), (19)].

Le spectre différentiel d'absorption du DNA dans l'alcool et dans des solutions aqueuses indique la présence d'un maximum à 270-275 mμ en accord avec les travaux sur les bases puriques et pyrimidiques dans les solvants différents (17). Ainsi au maximum de la bande dichroïque, situé à 273 mμ correspond un épaulement du spectre d'absorption, ce qui apporte une preuve additionnelle à notre interprétation précédemment formulée (7) que cette transition permise $n \to \pi^*$ est optiquement active et peut être reliée à la structure hélicoïdale.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide financière de Mus. Dystr. Ass. of Canada.

(2) Adresse permanente : University of California, Los Angeles (U. S. A.).

(3) CH. SADRON, *IIe Conseil de Chimie Solvay*, 1959.

(4) V. LUZZATI, A. NICOLAÏEFF et F. MASON, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 185.

(5) J. R. FRESCO, *Tetrahedron*, 13, 1961, p. 185; J. R. FRESCO, A. M. LESK, R. GORN et P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3155.

(6) P. URNES et P. DOTY, *Advan. Prot. Chem.*, 16, 1961, p. 40.

(7) J. BRAHMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3298.

(8) J. TINOCO, R. W. WOODY et D. F. BRADLEY, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1317.

(9) A. RICH, D. R. DAVIES, F. H. CRICK et J. D. WATSON, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 71.

(10) J. BRAHMS, 1964 (sous presse).

(11) R. VENDRELY, C. VENDRELY et CH. SADRON, *Exper. Cell. Res.*, 15, 1958, p. 222.

(11a) T. T. HERSKOVITS, S. J. SINGER et E. P. GEIDUSCHEK, *Arch. Biochem. Biophys.*, 94, 1961, p. 99.

(12) W. F. H. M. MOMMAERTS, J. BRAHMS, J. H. WEIL et J. P. EBEL, *Comptes rendus*, 1964 (sous presse).

(13) M. SPENCER, W. FULLER, M. H. F. WILKINS et G. L. BROWN, *Nature*, 194, 1962, p. 1014.

(14) R. LANGRIDGE et P. J. GOMATOS, *Sciences*, 141, 1963, p. 634.

(15) P. DOTY, H. BOEDTKER, J. R. FRESCO, R. HASELKORN et M. LITT, *Proc. Nar. Acad. Sc. U. S.*, 45, 1959, p. 482.

(16) A. M. FREUND et G. BERNADI, *Nature*, 200, 1963, p. 1318.

(17) S. F. MASON, Spec. Publ. n° 3, *The Chem. Soc.* (London), 1955, p. 139.

(18) A. RICH, M. KASHA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6196.

(19) W. RHODES, *Rad. Res.*, 20, 1963, p. 120.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Échanges inter* DNA-M^{+n} *et* RNA-M^{+n} *selon la nature de* M^{+n}. Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude de toutes les possibilités d'interaction pour DNA-M^{+n} et RNA-M^{+n} selon le cation métallique M^{+n}. Ainsi avec Na^{+} ou K^{+} presque toujours donneurs avec M_{tr}^{+n} (premier groupe de transition) toujours déterminants, avec Mg^{+2} ou Ca^{+2}, soit donneurs, soit accepteurs, mais dans des conditions différentes, ce qui peut les rendre antagonistes dans le métabolisme des acides nucléiques.

Dans les trois tableaux ci-dessous sont représentées toutes les possibilités d'interaction entre des acides nucléiques de M^{+n} différents. Ces interactions, où une paire d'électrons π peut servir de liaison entre deux molécules parallèles, ne sont possibles que si les deux acides nucléiques en présence ont leurs chaînes désenroulées, leurs plans purine-pyrimidine réciproquement parallèles et très voisins l'un de l'autre. Ceci suppose ces acides nucléiques orientés comme dans un cristal moléculaire tels qu'ils sont dans certains organites. De telles conditions ne sont pas facilement réalisables *in vitro.*

Tableau I. — DNA-H^{+} (purine et pyrimidine liées par des liaisons H). Les plus hauts niveaux d'énergie occupés par des électrons π (PHNO) sont toujours donneurs. Donc DNA-H n'est jamais « déterminant » (1). Par contre, DNA_{tr}^{+2}-M et DNA_{tr}^{+3}(M appartenant au premier groupe de transition) ont leurs plus bas niveaux libres (PBNL) sensiblement à la même hauteur que les PHNO de DNA-H, DNA-M^{+} (métaux alcalins); de plus, A-M_{tr}^{+n}T ont leur PBNL (1,289) à la même hauteur que le PHNO de A-Ca^{+2}-T et G-M_{tr}^{+n}-C ont leur PBNL (1,3199) sensiblement à la même hauteur que le PHNO de G-Mg^{+2}-C (1,3209). Les DNA-M_{tr}^{+n} sont donc toujours déterminants vis-à-vis de ces DNA donneurs, la séquence varie : elle est de 1 avec les premiers, de 2 avec Ca^{+2} et 1/2 avec Mg^{+2}.

DNA-Na^{+}, DNA-K^{+}, DNA-Ca^{+} et DNA-Mg^{+2} sont, soit accepteurs, soit donneurs; ils peuvent donc servir d'intermédiaire entre DNA donneurs et DNA accepteurs.

Tableau II. — L'interaction DNA-RNA est possible puisqu'on peut imaginer le rôle d'un RNA-messager entre le DNA du noyau et le RNA du ribosome. D'autre part, on a montré que lorsque le DNA du bactériophage T_2 pénètre dans la bactérie, rapidement le RNA formé contient le G-5HMC du DNA de T_2.

Si l'on considère le tableau (1) des PHNO et des PBNL, on voit la possibilité pour le RNA-déterminant d'incorporer AT et pour le DNA déterminant d'incorporer AU. L'acide nucléique résultant est alors hybride.

Seuls RNA-Mg^{+2} et DNA-Mg^{+2} agissent d'une manière différente, car c'est le PHNO de G-Mg^{+2}-C qui est donneur et s'incorpore, soit dans DNA-M_{tr}^{+n} ou RNA-M_{tr}^{+n} en donnant un DNA résultant qui ne contient pas d'uracile ou un RNA résultant qui ne contient pas de thymine. Ce sont donc des acides nucléiques naturels. On conçoit donc que DNA-Mg^{+2} et RNA-Mg^{+2} puissent jouer un rôle dans les échanges normaux entre le DNA et le RNA. Par contre, Ca^{+2} peut prendre la place de Mg^{+2} dans un DNA ou un RNA, mais il jouera un rôle antagoniste. Ce fait peut expliquer la nécessité d'un équilibre Mg^{+2}/Ca^{+2} *in vivo.*

TABLEAU I.

Echanges inter-DNA.

DNA déterminant.	Séquence du DNA-résultant.	Pu-Py donneur.	Séquence du DNA-résultant.
		DNA-H^{+}.	
DNA-Na^{+}	$\frac{AT + (A\text{-}Na^{+}\text{-}T)}{G\text{-}Na^{+}\text{-}C} = 2$	–	–
DNA-K^{+}	$\frac{AT + (A\text{-}K^{+}\text{-}T)}{G\text{-}K^{+}\text{-}C} = 2$	–	–
DNA-Mg^{+2}	$\frac{AT + (A\text{-}Mg^{+2}T)}{G\text{-}Mg^{+2}C} = 2$	–	–
DNA-Ca^{+2}	$\frac{AT + (A\text{-}Ca^{+2}T)}{G\text{-}Ca^{+2}C} = 2$	–	–
DNA-M_{tr}^{+n}	$\frac{AT + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T)}{GC + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = 1$	–	–
		DNA-M^{+}, $M^{+} = \left\{ \begin{matrix} Na^{+} \\ K^{+} \end{matrix} \right\}$.	
DNA-Mg^{+2}	$\frac{(A\text{-}M^{+}\text{-}T) + (A\text{-}Mg^{+2}\text{-}T)}{G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C} = 2$	A-H-T	$\frac{AT + (A\text{-}M^{+}T}{G\text{-}M^{+}\text{-}C} = 2$
DNA-Ca^{+2}	$\frac{(A\text{-}M^{+}\text{-}T) + (A\text{-}Ca^{+2}\text{-}T)}{G\text{-}Ca^{+2}\text{-}C} = 2$	–	–
DNA-M_{tr}^{+n}	$\frac{(A\text{-}M^{+}T) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T)}{(G\text{-}M^{+}\text{-}C) + (G\text{-}M_{tr}^{-n}\text{-}C)} = 1$	–	–
		DNA-Mg^{+2}.	
–	–	A-H-T	$\frac{AT + (A\text{-}Mg^{+2}T)}{G\text{-}Mg^{+2}C} = 2$
–	–	$\left\{ \begin{matrix} A\text{-}M^{+}\text{-}T \\ M^{+} = Na^{+} \text{ ou } K^{+} \end{matrix} \right\}$	$\frac{(A\text{-}M^{+}\text{-}T) + (A\text{-}Mg^{+2}T)}{G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C} = 2$
DNA-M_{tr}^{+n}	$\frac{A\text{-}Mg^{+2}\text{-}T}{(G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C) + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T)} = \frac{1}{2}$	–	–
		DNA-Ca^{+2}.	
–	–	A-H-T	$\frac{AT + (A\text{-}Ca^{+2}T)}{G\text{-}Ca^{+2}C} = 2$
–	–	$\left\{ \begin{matrix} A\text{-}M^{+}\text{-}T \\ M^{+} = Na^{+} \text{ ou } K^{+} \end{matrix} \right\}$	$\frac{(A\text{-}M^{+}\text{-}T) + (A\text{-}Ca^{+2}\text{-}T)}{G\text{-}Ca^{+2}\text{-}C} = 2$
DNA-M_{tr}^{+n}	$\frac{(A\text{-}Ca^{+2}\text{-}T) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T)}{G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C} = 2$	–	–
		DNA-M_{tr}^{+n}.	
–	–	$\left\{ \begin{matrix} A\text{-}H\text{-}T \\ G\text{-}H\text{-}T \end{matrix} \right\}$	$\frac{AT + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T)}{GC + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = 1$
–	–	$\left\{ \begin{matrix} A\text{-}M^{+}\text{-}T \\ G\text{-}M^{+}\text{-}C \end{matrix} \right\}$	$\frac{(A\text{-}M^{+}\text{-}T) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}T)}{(G\text{-}M^{+}\text{-}C) + (G\text{-}M_{tr}^{+n}C)} = 1$
–	–	G-Mg^{+2}-C	$\frac{A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T}{(G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C) + (G\text{-}M_{tr}^{+n}C)} = \frac{1}{2}$
–	–	G-Ca^{+2}-C	$\frac{(A\text{-}Ca^{+2}\text{-}T) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T)}{G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C} = 1$

TABLEAU II.

Échanges inter-DNA-RNA.

DNA accepteur déterminant.	Séquence du DNA hybride résultant.	Pu-Py du DNA donneur.	Séquence du RNA hybride résultant.
		$RNA\text{-}H^{+}$.	
$DNA\text{-}Na^{+}$	$\dfrac{AU + (A\text{-}Na^{+}\text{-}T)}{G\text{-}Na^{+}\text{-}C} = 2$	–	–
$DNA\text{-}K^{+}$	$\dfrac{AU + (A\text{-}K^{+}\text{-}T)}{G\text{-}K^{+}\text{-}C} = 2$	–	–
$DNA\text{-}Mg^{+2}$	$\dfrac{AU + (A\text{-}Mg^{+2}\text{-}T)}{G\text{-}Mg^{+2}C} = 2$	–	–
$DNA\text{-}Ca^{+2}$	$\dfrac{AU + (A\text{-}Ca^{+2}\text{-}T)}{G\text{-}Ca^{+2}C} = 2$	–	–
$DNA\text{-}M_{tr}^{+n}$	$\dfrac{AU + (A\text{-}M_{tr}^{+n}T)}{GC + G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C} = 1$	–	–
		$RNA\text{-}M^{+}$, $M^{+} = \left\{ \begin{matrix} Na^{+} \\ K^{+} \end{matrix} \right\}$.	
$DNA\text{-}Mg^{+2}$	$\dfrac{(A\text{-}M^{+}\text{-}U) + (A\text{-}Mg^{+2}\text{-}T)}{G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C} = 2$	–	–
$DNA\text{-}Ca^{+2}$	$\dfrac{(A\text{-}M^{+}\text{-}U) + (A\text{-}Ca^{+2}\text{-}T)}{G\text{-}Ca^{+2}\text{-}C} = 2$	–	–
$DNA\text{-}M_{tr}^{+n}$	$\dfrac{(A\text{-}M^{+}\text{-}U) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T)}{(G\text{-}M^{+}\text{-}U) + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = 1$	–	–
		$RNA\text{-}Mg^{+2}$.	
–	–	A-H-T	$\dfrac{AT + (A\text{-}Mg^{+2}U)}{G\text{-}Mg^{+2}C} = 2$
–	–	$\left\{ \begin{matrix} A\text{-}M^{+}\text{-}T \\ M^{+} = Na^{+} \text{ ou } K^{+} \end{matrix} \right\}$	$\dfrac{(A\text{-}M^{+}\text{-}T) + (A\text{-}Mg^{+2}U)}{G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C} = 2$
$DNA\text{-}M_{tr}^{+n}$	$\dfrac{A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T}{(G\text{-}Mg^{+2}C) + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = \dfrac{1}{2}$	–	–
		$RNA\text{-}Ca^{+2}$.	
–	–	A-H-T	$\dfrac{AT + (A\text{-}Ca^{+2}U)}{G\text{-}Ca^{+2}C} = 2$
$DNA\text{-}M_{tr}^{+n}$	$\dfrac{(A\text{-}Ca^{+2}\text{-}U) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}T)}{G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C} = 2$	–	–
		$RNA\text{-}M_{tr}^{+n}$.	
–	–	A-H-T	$\dfrac{AT + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}U)}{+ (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = 2$
–	–	$\left\{ \begin{matrix} A\text{-}M^{+}\text{-}T \\ M^{+} = Na^{+} \text{ ou } K^{+} \end{matrix} \right\}$	$\dfrac{(A\text{-}M^{+}\text{-}T) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}U)}{(G) + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = 2$
–	–	$G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C$	$\dfrac{A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}U}{(G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C) + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = \dfrac{1}{2}$
–	–	$A\text{-}Ca^{+2}\text{-}T$	$\dfrac{(A\text{-}Ca^{+2}\text{-}T) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}U)}{G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C} = 2$

TABLEAU III.

Échanges inter-RNA.

RNA acccepteur déterminant.	Séquence du RNA-résultant.	Pu-Py donneur.	Séquence du RNA-résultant.
		RNA-H+.	
RNA-Mg^{+2}	$\frac{AU + (A\text{-}Mg^{+2}\text{-}U)}{G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C} = 2$	-	-
RNA-M_{tr}^{+n}	$\frac{AU + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}U)}{+ (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = 2$	-	-
		RNA-M^+, $M^+ = \begin{Bmatrix} Na^+ \\ K^+ \end{Bmatrix}$.	
RNA-Mg^{+2}	$\frac{(A\text{-}M^+\text{-}U) + (A\text{-}Mg^{+2}\text{-}U)}{G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C} = 2$	-	-
RNA-M_{tr}^{+n}	$\frac{(A\text{-}M^+\text{-}U) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}U)}{+ (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = 2$	-	-
		RNA-Mg^{+2}.	
-	-	A-H-U	$\frac{AU + (A\text{-}Mg^{+2}U)}{G\text{-}Mg^{+2}C} = 2$
-	-	$\begin{Bmatrix} A\text{-}M^+\text{-}U \\ M^+ = Na^+ \text{ ou } K^+ \end{Bmatrix}$	$\frac{(A\text{-}M^+\text{-}U) + (A\text{-}Mg^{+2}U)}{G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C} = 2$
RNA-M_{tr}^{+n}	$\frac{A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}U}{(G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C) + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = \frac{1}{2}$	-	-
		RNA-Ca^{+2}.	
RNA-M_{tr}^{+n}	$\frac{(A\text{-}Ca^{+2}\text{-}U) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}U)}{G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C} = 2$	-	-
		RNA-M_{tr}^{+n}.	
-	-	A-H-U	$\frac{AU + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}U)}{GC + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = 2$
-	-	$\begin{Bmatrix} A\text{-}M^+\text{-}U \\ M^+ = Na^+ \text{ ou } K^+ \end{Bmatrix}$	$\frac{(A\text{-}M^+\text{-}U) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}U)}{(G\text{-}M^+\text{-}C) + (G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C)} = 2$
-	-	G-Mg^{+2}-C	$\frac{A\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}U}{(G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C) + (G\text{-}M_{tr}^{+n}C)} = \frac{1}{2}$
-	-	A-Ca^{+2}-U	$\frac{(A\text{-}Ca^{+2}\text{-}U) + (A\text{-}M_{tr}^{+n}U)}{G\text{-}M_{tr}^{+n}\text{-}C} = 2$

TABLEAU III. — RNA-H, RNA-Na^+, RNA-K^+ ont leurs PHNO toujours donneurs sur un PBNL de RNA-M_{tr}^{+n} (métaux de transition). RNA-Ca^{+2} a son PHNO de A-Ca^{+2}-U (1,3142) donneur sur les PBNL de G-M_{tr}^{+n}-C de RNA-M_{tr}^{+n}. RNA-Mg^{+2} a son PHNO (1,3213) très voisin des PBNL de G-M_{tr}^{+n}-C de RNA-M_{tr}^{+n}.

Il est à remarquer que RNA-Mg^{+2} est le seul qui puisse être à la fois accepteur, donc déterminant vis-à-vis de RNA-H, RNA-Na^+ et RNA-K^+ en même temps que donneur sur RNA-M_{tr}^{+n}. Or il est intéressant de noter qu'on a trouvé du magnésium dans l'analyse du *s*-RNA.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) A. GOUDOT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4064; *Cahiers de Physique* (sous presse).

HISTOCHIMIE. — *La digestion du bois par les Flagellés symbiotiques des Termites : cellulose et lignine.* Note (*) de Mme **Andrée Lavette**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Ayant entrepris l'étude cytochimique des Flagellés symbiotiques des Termites xylophages, nous avons été amenée à suivre les étapes de la digestion du bois dans leur cytoplasme. Et si surprenant que cela puisse paraître, ce travail n'avait jamais été encore effectué. Les fragments de bois dans l'intestin moyen de l'hôte ont des contours anguleux, épineux; on les retrouve tels dans la panse rectale. Mais, phagocytés par les Flagellés, ils perdent leurs contours anguleux, prennent des aspects plus ou moins arrondis et diminuent de volume. Le bois ainsi transformé, que contient-il? Quels éléments a-t-il perdus? Nous avons utilisé les méthodes classiques d'identification microchimique de la cellulose et de la lignine ([1]). Nos recherches ont été exécutées exclusivement sur frottis : les animalcules étudiés sont ainsi conservés dans leur intégrité.

Pour la cellulose, nous utilisons la réaction à l'iode en solution aqueuse et acide sulfurique à 66 % (la cellulose se colore en bleu foncé) ainsi que plusieurs réactions avec les colorants organiques, reposant sur la fixation sélective de ceux-ci par les α, β, γ-celluloses. Mehta ([2]) a dressé un tableau dont nous nous sommes servi donnant l'intensité comparée des colorations observées. La solution alcoolique de vert malachite (1 g dans 300 ml d'alcool à 92 %) et la solution aqueuse de vert d'iode (1 g dans 100 ml d'eau) nous ont donné les meilleurs résultats. Pour la lignine — ou plus exactement les lignines — la réaction de Maule au permanganate n'a rien donné de sûr pour notre matériel biologique. Quant aux réactions colorées données par les réactifs organiques, seule la réaction utilisant le phloroglucinol en solution dans l'acide chlorhydrique a fourni des résultats interprétables. Les réactions avec d'autres composés à fonction phénol ou avec des amines ont été décevantes et nous ne pouvons les interpréter avec certitude. Tous les Termites français utilisés étaient nourris de ceps de vigne.

A. *Flagellés de* Calotermes flaviocollis. — Dans *Jœnia annectens*, la réaction à l'iode et l'acide sulfurique met toujours en évidence la présence de cellulose. Les fragments de bois phagocytés prennent une coloration bleu foncé caractéristique mais parfois une coloration bleu violacé imputable à la présence d'hémicelluloses. Par cette même technique, la lignine peut acquérir une teinte jaune ou jaune brun. Mais la réaction de la cellulose est si massive que nous n'en pouvons tirer aucun autre enseignement sur la lignine. Les réactions avec le vert malachite alcoolique et le vert d'iode aqueux sont positives. Les fragments de bois phagocytés

contiennent encore de la cellulose; et nous pouvons préciser qu'il y a en quantité de la β-cellulose dans les fragments de bois aux contours émoussés mais encore nets. Nous avons observé, sur de nombreuses microphotographies en couleur, que certains fragments de bois colorés par le vert malachite ou par le vert d'iode montrent quelques parties nettement lignifiées qui apparaissent en brun et portent les traces d'une altération : la lignine se montre sous forme de granules, apparence qui semble correspondre à une attaque par une diastase. Parfois même la réduction en granules commence dans la lumière de la fibre de bois, mais cet aspect est inconstant.

La réaction avec le phloroglucinol chlorhydrique met en évidence quelques fibres de bois colorées en rouge cerise. Nous observons en outre que certaines fibres prennent une couleur rose ou jaune orangé; cette couleur semble diffuser dans le milieu ambiant. La préparation se fait toujours en milieu très acide. Le passage, le milieu restant acide, du rouge cerise au rose, puis au jaune orangé, nous paraît correspondre à une action diastasique sur la lignine, dégradation qu'évoque l'aspect de certains fragments de bois phagocytés colorés par le vert malachite alcoolique ou le vert d'iode aqueux. Les fragments de bois contenus dans l'intestin moyen donnent une coloration rouge cerise très franche, sans nuance jaune orangé.

Nous avons effectué un certain nombre de réactions sur les fèces de *Calotermes flavicollis*, selon les techniques indiquées ci-dessus. Nous avons eu la surprise de constater que dans ces excréments, il est assez difficile de mettre en évidence la lignine. Çà et là, dans les préparations, par le phloroglucinol chlorhydrique, on ne met en évidence que quelques îlots colorés en rouge cerise, alors que la cellulose et l'hémicellulose sont faciles à colorer. Remarquons que nos résultats qualitatifs ne sont pas infirmés par les récents travaux de K. Seifert ([3]). Cet auteur, par une étude chromatographique du bois ingéré et des fèces de *Calotermes flavicollis*, conclut à une décomposition de la lignine avec production d'aldéhyde protocatéchique et à l'utilisation de la cellulose. Toutefois, une fraction de la lignine, combinée probablement à de la cellulose, ne serait pas attaquée.

Les données classiques de Hungate (1938) ([4]), d'après lesquelles la lignine serait inattaquée ne nous paraissent pas entièrement exactes. En effet, le bois contenu dans le cytoplasme des Flagellés change de forme, les fragments deviennent plus ou moins sphériques et aucun auteur ni nous-même n'avons assisté au rejet de fragments de bois contenant de la lignine par les Flagellés xylophages. Dans une autre publication, nous rapporterons nos observations sur le contenu « vacuolaire » de ces Flagellés, en rapport avec la digestion du bois.

B. *Flagellés de* Reticulitermes lucifugus. — Ici, nous trouvons des résultats différents suivant les Flagellés considérés. Chez *Spirotricho-*

nympha flagellata, *Holomastigotes elongatum* et *Pyrsotrichonympha vertens*, nous observons les fragments de bois phagocytés positifs à l'iode et l'acide sulfurique, au vert malachite et au vert d'iode. Chez *Dinenympha gracilis* ces réactions sont négatives tandis que chez *Trichonympha agilis* nous ne colorons que quelques rares fragments de bois.

Les réactifs de la lignine donnent des résultats en tous points semblables à ceux obteuus chez *Jœnia annectens*, sur les Flagellés où nous avions déjà mis en évidence la β-cellulose, à savoir *Spirotrichonympha flagellata*, *Holomastigotes elongatum*, *Pyrsonympha vertens*. Mais chez *Dinenympha gracilis* et *Trichonympha agilis*, là où nous ne trouvions plus de cellulose ou que très peu, nous obtenons rarement la coloration rouge cerise ou rose, assez rarement la jaune orangé, mais presque constamment un vert jaunâtre. Il semble donc que le métabolisme de ces deux derniers Flagellés soit différent avec peut-être une dégradation plus poussée de la lignine et une utilisation plus rapide de la cellulose. Hungate ([5]) en étudiant la digestion de la cellulose chez des Flagellés symbiotiques (en cultures) avait déjà établi que certains Flagellés tels que *Trichomonas termopsidis* et les grandes Hypermastigines de *Zootermopsis* digéraient la cellulose, alors que d'autres symbiontes du même Termite ne le pouvaient pas.

C. *Flagellés de quelques Termites africains.* — Chez *Pseudotrichonympha introflexibilis de Schedorhinotermes putorius*, réactions positives massives de la cellulose; réactions positives rouge cerise et coloration diffuse en rose et en jaune orangé de la lignine. Résultats en tous points semblables à ceux exposés pour *Jœnia annectens*. Résultats identiques pour *Spirotrichonympha fallax* et *Holomastigotoides hemigymnum*, symbiontes de *Coptotermes sjöstedti*. Ces résultats se retrouvent chez *Holomastigotoides psammotermitidis* de *Psammotermes hybostoma*. Mais nous devons signaler que des fragments de bois présents dans la zone trophique de l'animalcule sont expulsés à l'extérieur dans de petites boules de cytoplasme. Cette observation peut être faite ici avec le moins de risques d'artefacts puisqu'il s'agit de préparations extemporanées, sans établissement du frottis.

Nous estimons pouvoir conclure que les Flagellés de Termites possèdent la faculté, outre de digérer la cellulose, celle de dégrader, au moins partiellement, la lignine.

(*) Séance du 20 janvier 1964.

(1) A. Brunel, *Traité pratique de Chimie végétale*, 1949.
(2) Mehta, *Biochem. J.*, 19, 1925, p. 979.
(3) K. Siefert, *Holz-Forschung*, 16 Band, Heft 6, 1962, p. 161-168.
(4) R. E. Hungate, *Ecology*, 19, nº 1, 1938.
(5) R. E. Hungate, *J. Mitchell Soc.*, 1946, p. 9-24.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

EMBRYOLOGIE CHIMIQUE. — *Formes multimoléculaires de la déshydrogénase lactique chez le Poulet : démonstration de l'existence de formes transitoires chez l'embryon.* Note (*) de M. **Yvon Croisille**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'électrophorèse en gel d'amidon révèle sept formes de lacticodéshydrogénases dans plusieurs organes du Poulet adulte. En plus des sept formes caractéristiques des tissus adultes, le foie et le mésonéphros embryonnaires possèdent des formes transitoires qui disparaissent à l'éclosion.

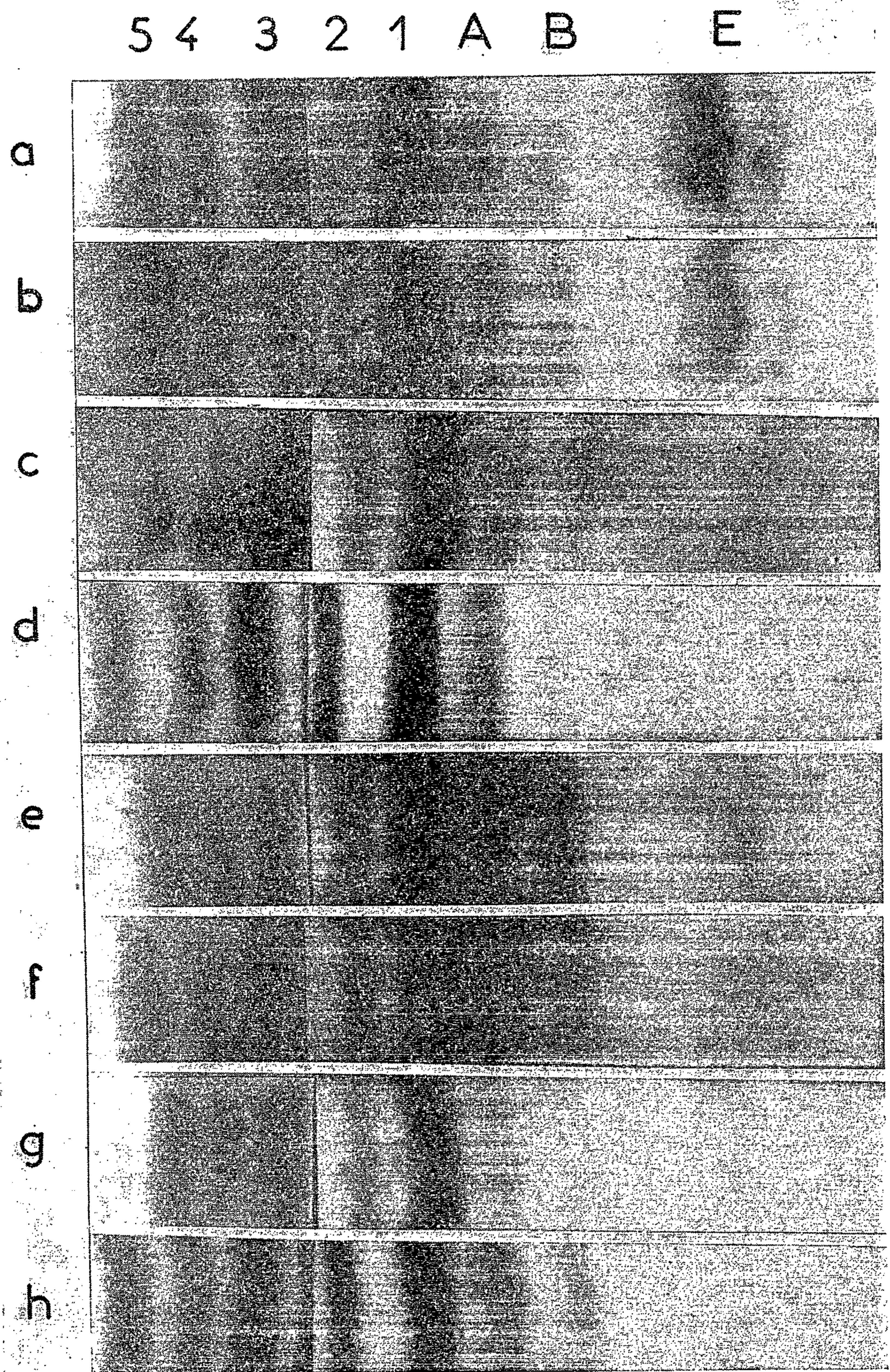
Pendant les dernières années, les techniques électrophorétiques et immunochimiques ont permis de montrer que certaines enzymes existent sous formes moléculaires multiples. Ainsi la déshydrogénase lactique s'est révélée exister sous cinq formes moléculaires distinctes dans les organes de la plupart des Vertébrés [(1) à (6)]. D'une façon générale deux formes principales de lacticodéshydrogénases (LDH) ont été reconnues : l'une prédominante dans le cœur (LDH_1), l'autre prédominante dans le muscle squelettique (LDH_5). Ces deux formes sont des entités distinctes si l'on en juge par leurs propriétés physiques, cinétiques et immunochimiques. En outre, les LDH pures du cœur (7) et du muscle (4) ont pu être dissociées chacune en quatre sous-unités identiques de même poids moléculaire, et il a été établi que les polypeptides provenant de LDH_1 et de LDH_5 diffèrent par de nombreux caractères, notamment par leurs propriétés électrophorétiques et leur composition en acides aminés (7).

Ces résultats ont conduit différents auteurs [(4), (7)] à formuler l'hypothèse suivante : LDH_1 et LDH_5 sont chacune un tétramètre composé respectivement de quatre polypeptides de type A ou de type B. (La structure de A et B étant déterminée chacune par un gène différent.) Cette hypothèse prédit que, si les deux gènes sont actifs, la combinaison des polypeptides A et B, dans toutes les associations possibles de quatre, donne cinq formes moléculaires distinctes. La composition en polypeptides des cinq formes serait la suivante :

LDH_1 : A_4B_0 (forme prédominante dans le cœur);
LDH_2 : A_3B_1 }
LDH_3 : A_2B_2 } formes hybrides;
LDH_4 : A_1B_3 }
LDH_5 : A_0B_4 (forme prédominante du muscle squelettique).

Or, l'électrophorèse en gel d'amidon de la plupart des tissus des Vertébrés permet la démonstration de cinq formes de LDH.

Dans le cadre d'une étude sur l'apparition des protéines pendant le développement du foie et du rein chez le Poulet [(8), (9), (10)] nous avons décidé d'étudier l'évolution de la LDH. Une telle étude paraissait d'autant plus intéressante que chez la Souris les zymogrammes de la LDH sont spécifiques d'organe et de stade (5).



Zymogrammes de la déshydrogénase lactique du foie et du rein
à différents stades du développement.

a, foie embryonnaire de 10 jours; *b*, foie embryonnaire de 15 jours; *c*, foie embryonnaire de 20 jours; *d*, foie adulte; *e*, mésonéphros de 10 jours; *f*, mésonéphros de 15 jours; *g*, mésonéphros de 18 jours; *h*, rein adulte.

1. *Techniques.* — Les extraits d'organes adsorbés sur papier Whatman n° 3 MM sont soumis à l'électrophorèse en gel d'amidon suivant la technique préconisée par Moretti [11]. La séparation est effectuée en tampon borate 0,0235 M, pH 8,4, pendant 18 h à la chambre froide, avec un gradient de 6 V/cm. L'électrophorèse terminée, les bandes sont incubées à 37°C dans du tampon phosphate (0,05 M; pH 7,4) contenant du lactate, du NAD (coenzyme I), du nitro-BT, du CNK, et du méthosulfate de phénazine.

2. *Déshydrogénases lactiques des organes de Poulet adulte.* — En accord avec les résultats d'autres auteurs, nous avons trouvé la forme LDH_1 prédominante dans le muscle cardiaque et la forme LDH_5 prédominante dans le muscle squelettique. En ce qui concerne les organes qui nous intéressent plus particulièrement ici, c'est-à-dire le foie et le rein, nous avons pu confirmer que ces deux tissus possèdent la forme LDH_1 prédominante [6].

Mais, en plus des cinq formes reconnues par la majorité des auteurs (formes 1 à 5 de la figure 1), nous avons trouvé que la plupart des organes adultes, et notamment le foie et le rein, possèdent deux formes additionnelles que nous appelons A et B (*fig.* 1 *d* et 1 *h*). Afin de vérifier si ces bandes additionnelles n'étaient pas dues à des artefacts, plusieurs séries d'expériences ont été faites.

1° En l'absence de substrat, aucune réaction n'est observée.

2° La manifestation de bandes surnuméraires pouvant être souvent attribuée à la surcharge du gel en protéines, nous avons dilué les extraits originaux par 2, 4, 8, 16 et 32. Dans ces conditions, les bandes 5, 4 et 3 disparaissent avant que l'intensité des bandes A et B se trouve affectée.

3° Trois différentes préparations de substrat ont été employées et ont donné des résultats identiques.

4° Que les expériences soient faites à 12 ou 3°C n'affecte pas le nombre de bandes du zymogramme. Cependant, à 12°C, deux formes migrent vers la cathode, tandis que, à 3°C, trois à quatre formes vont vers la cathode.

5° L'électrophorèse en tampon phosphate-citrate (pH 7,0) et en tampon borate-NaOH (pH 8,4) donne des zymogrammes identiques.

6° L'extraction des tissus dans l'eau distillée (pH 6,6), dans le liquide de Tyrode (pH 7,0), dans le tampon phosphate (0,1 M; pH 7,4), dans le tampon véronal (0,05 M; pH 8,2) et dans le tampon borate (0,0235 M; pH 8,9) donne des zymogrammes identiques de sept bandes.

7° Des extraits, frais ou conservés à — 20°C pendant plusieurs semaines, ou gardés à la température ambiante pendant 24 h avant l'essai, donnent tous des zymogrammes de sept formes LDH.

8° Si, après une première électrophorèse, nous découpons les bandes 2, 1, A et B, et que nous les soumettons à une deuxième électrophorèse, chaque bande migre à la même place que pendant la première électrophorèse. De cette expérience il ressort clairement que chacune des sept bandes

observées correspond à un constituant possédant sa mobilité électrophorétique propre.

3. *Les déshydrogénases lactiques du foie et du rein embryonnaire.* — En plus des sept formes rencontrées dans le foie adulte, le foie embryonnaire possède deux formes migrant vers le pôle positif (formes E de la figure 1). Les bandes correspondant à ces deux formes sont très intenses dans le foie entre 6 et 16 jours d'incubation. A partir du 16e jour elles s'affaiblissent, et à l'éclosion elles ont disparu (*fig.* 1 *a*, *b*, *c* et *d*).

Une bande transitoire similaire, mais beaucoup moins intense, est observée dans le mésonéphros entre 8 et 18 jours d'incubation (*fig.* 1 *e*, *f*, *g* et *h*).

Jusqu'ici nous n'avons pas trouvé de bandes embryonnaires transitoires dans le cœur, le cerveau, l'intestin et le métanéphros.

En conclusion, il apparaît clairement que le foie et le rein du Poulet adulte possèdent sept formes électrophorétiquement distinctes de LDH. De plus, le foie et le mésonéphros possèdent des formes spécifiquement liées à la vie embryonnaire et qui disparaissent à l'éclosion.

Plus de cinq formes de LDH ont été décrites dans les organes de différents Vertébrés par d'autres auteurs [(12), (13)], mais peu de crédit, semble-t-il, a été accordé à ces travaux jusqu'ici. Il convient d'insister sur le fait que, dans les expériences présentes, les neuf bandes observées dans le foie embryonnaire correspondent à des constituants possédant chacun ses caractéristiques électrophorétiques propres. Nous ne savons pas si A et B sont de vraies formes isozymiques, ou des trimères et des dimères de la forme 1. Mais, les formes E apparaissent comme des formes différentes de celles habituellement décrites dans les tissus des Vertébrés (14).

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) C. L. Markert et F. Moller, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 45, 1959, p. 753-763.
(2) P. G. W. Plagemann et coll., *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 2282-2293.
(3) T. Wieland et G. Pfleiderer, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 94, 1961, p. 691-700.
(4) R. D. Cahn et coll., *Science*, 136, 1962, p. 962-969.
(5) C. L. Markert et H. Ursprung, *Developmental Biology*, 5, 1962, p. 363-381.
(6) D. T. Lindsay, *J. Exp. Zool.*, 152, 1963, p. 75-89.
(7) E. Appella et C. L. Markert, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 6, 1961, p. 171-176.
(8) Y. Croisille, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1712.
(9) Y. Croisille, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2103.
(10) Y. Croisille, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1221-1225.
(11) J. Moretti, G. Boussier et M. F. Jayle, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 593.
(12) J. L. Conklin, M. M. Dewey et B. May, *J. Histochem. Cytochem.*, 10, 1962, p. 657.
(13) J. Philip et E. S. Vessel, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 110, 1962, p. 582-585.

(14) Ce travail a été effectué dans le Département d'Embryologie de l'Institut Carnegie de Washington à Baltimore U. S. A., et la plupart des résultats ont été consignés dans le rapport annuel du Directeur du département; Carnegie Inst. Wash. Year Book, n° 62, 1962-1963, p. 434-437.

(*Institut d'Embryologie et de Tératologie expérimentales du Centre National de la Recherche Scientifique, 49 bis, avenue de la Belle-Gabrielle, Nogent-sur-Marne, Seine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la régénération du triphosphopyridine nucléodite* (TPN) *réduit sur la formation du cis-polyisoprène dans le latex d'*Hevea brasiliensis ([1]). Note (*)

de MM. **Daniel Ribaillier, Tuong Chi Cuong** et **Paul Fournier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le latex d'*Hevea brasiliensis* est capable d'utiliser le glucose-6-phosphate pour fournir du triphosphopyridine nucléotide (TPN) et de l'adénosine triphosphate (ATP). La conversion de l'acétate de sodium et de l'acide mévalonique dépend de la présence de ces cofacteurs.

Il a été montré précédemment que le latex frais, recueilli par saignée de l'*Hevea brasiliensis* ([2]), est apte à transformer *in vitro* de l'acétate de sodium marqué au carbone 14 en cis-polyisoprène radioactif avec des rendements élevés. Comme il en est dans le cas général de la biosynthèse des terpènes, le rendement de cette conversion doit dépendre de la disponibilité en TPN réduit du latex, ce cofacteur étant indispensable à la réduction du β-hydroxy-β-méthylglutarylcoenzyme A en acide mévalonique ([3]).

Pour vérifier ce point, des essais ont été conduits en incubant pendant 1 h à 25°C des latex, soit frais, soit préservés par de la cystéine et du bicarbonate pour fixer le pH à 8 ([4]), et additionnés de substrats marqués et de divers cofacteurs. Dans certains cas, on ajoute en plus un système régénérateur de TPN réduit (TPN, glucose-6-phosphate, glucose-6-phosphate-déhydrogénase) ([5]), ou simplement du glucose-6-phosphate. On utilise comme substrats marqués de l'acétate de sodium ou de l'acide mévalonique sous forme de sel de dibenzyléthylène-diamine, substrats dont les transformations respectives en cis-polyisoprène dépendent, pour le premier, de la concentration en TPN réduit et en ATP (adénosine triphosphaste), pour le second, seulement de celle en ATP. La radioactivité du caoutchouc permet alors de calculer le nombre de micromolécules de substrat transformé en cis-polyisoprène.

Les résultats consignés dans le tableau I font ressortir que l'addition d'un système régénérant le TPN réduit augmente d'une façon notable la quantité d'acétate transformé en caoutchouc.

Puisque l'apport de l'ATP ne montre qu'une influence négligeable, que ce cofacteur soit seul ou en présence d'un système régénérateur de TPN réduit, il en résulte que l'augmentation du rendement de la réaction n'est pas due à la quantité de l'ATP régénérée au cours de la dégradation du glucose-6-phosphate, mais bien à l'accroissement de la teneur en TPN réduit.

La régénération du TPN réduit a d'ailleurs été confirmée par des mesures spectrophotométriques en se servant de protéines de sérum

de latex ([6]) comme milieu enzymatique. La mesure de la densité optique à 340 mμ d'une solution de ces protéines (10 mg dans 3 ml de tampon Tris pH 7) permet en effet de calculer le nombre de micromolécules de TPN réduit régénéré. En absence de tout adjuvant, on constate qu'il ne se forme pas de TPN réduit. L'addition de TPN oxydé (10 μmoles dans 25 μl de tampon) est suivie d'une régénération de TPN réduit qui se manifeste seulement pendant une dizaine de minutes, la quantité totale formée n'étant que de 0,28 μmole. Par contre, l'apport de glucose-6-phosphate (4 μmoles dans 10 μl de tampon) entraîne un nouveau départ de la réaction dont la vitesse atteint alors 0,98 μmole/mn.

TABLEAU I.

Influence de la régénération du TPN réduit sur la conversion de certains substrats en cis-polyisoprène.

Substrats.	Additifs.	Nombre de micromolécules transformées en cis-polyisoprène × 10^6.
Acétate de sodium.	Néant	4
	ATP	8
	TPN oxydé, glucose-6-phosphate, glucose-6-phosphate-déhydrogénase	380
	ATP, TPN oxydé, glucose-6-phosphate, glucose-6-phosphate-déhydrogénase	370
	Glucose-6-phosphate	470
Acide mévalonique.	Néant	6
	ATP	2 800
	Glucose-6-phosphate	2 700

Composition du mélange réactionnel :

Latex	0,1 ml	ATP	1 μmole
$MgCl_2$	2 μmoles	Glucose-6-phosphate	4 μmoles
EDTA (Mg, K_2)	2 »	Acétate de sodium	0,1 μmole
KOH	2 »	Acétate mévalonique	0,2 »
Cystéine	2 »	Glucose-6-phosphate déhydrogénase	0,84 unités
TPN	0,2 μmole	Eau, q. s. pour	0,3 ml

Les essais effectués avec de l'acide mévalonique comme substrat indiquent, pour leur part, que l'addition de glucose-6-phosphate provoque le même effet que celle de l'ATP. Ceci démontre que la dégradation du glucose-6-phosphate permet, dans le latex, la régénération de l'ATP.

En conclusion, ces résultats font ressortir, d'une part, l'importance du rôle du TPN réduit dans la biosynthèse du cis-polyisoprène, d'autre part, l'aptitude du latex à utiliser le glucose-6-phosphate pour régénérer ce cofacteur ainsi que l'ATP.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) Ces travaux, entrant dans le programme de recherches sur le caoutchouc naturel de l'International Rubber Research Board, ont été exécutés pour une grande partie au Max Planck Institut für Zellchemie (Munich).

(2) J. d'Auzac, S. Pujarniscle, P. Fournier et Tuong Chi Cuong, *Ann. Fac. Sc. Saigon*, 1962, p. 97.

(3) J. J. Fergusson, J. F. Durr et H. Rudney, *Feder. Proc.*, 17, 1958, p. 219.

(4) F. Lynen et V. Henning, *Angew. Chem.*, 70, 1960, p. 820.

(5) N. L. R. Büchner, P. Overath et F. Lynen, *Biochem. Biophys. Acta*, 40, 1960, p. 491.

(6) G. F. J. Moir, *Nature*, 184, 1959, p. 1626.

(*Institut Français du Caoutchouc*, 42, *rue Scheffer, Paris*, 16e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Preuve de l'orientation de la spécificité de la synthèse de l'hémoglobine par un facteur réticulocytaire soluble.* Note (*) de MM. **Georges Schapira**, **Prudent Padieu**, **Nasser Maleknia**, **Jean-Claude Dreyfus** et **Jacques Kruh** ([1]), présentée par M. Robert Debré.

La biosynthèse simultanée d'hémoglobines de lapin et de cobaye est possible dans un système acellulaire de réticulocytes lorsque sont incubés fraction soluble de l'un et ribosomes de l'autre.

La démonstration en est fournie par une technique de double marquage intermoléculaire des hémoglobines. Ainsi peut être prouvée la biosynthèse des peptides spécifiques de chacune des deux hémoglobines.

On réalise une synthèse d'hémoglobine en incubant des ribosomes de réticulocytes avec une fraction acellulaire soluble de même origine ([2]). La synthèse est mise en évidence par la mesure de l'incorporation d'un acide aminé marqué, l'hémoglobine est préparée par électrophorèse sur amidon, elle a les caractéristiques électrophorétiques de l'hémoglobine de l'espèce dont provient le système réticulocytaire. Lorsqu'on incube des ribosomes de réticulocytes d'une espèce avec une fraction soluble de réticulocytes d'une autre espèce, on peut mettre en évidence une synthèse des hémoglobines des deux espèces [([3]), ([4]), ([5])]. Des observations analogues ont été faites lors de la synthèse de sérumalbumine avec des systèmes croisés rat-poulet, acellulaires, de foie ([6]).

Cependant, l'observation par Lamfrom ([7]) de formation d'une hémoglobine anormale avec un système croisé acellulaire de réticulocytes de lapin et de canard a été à l'origine de l'hypothèse de la formation d'un hybride mixte entre les chaînes d'hémoglobine synthétisées par les ribosomes et les chaînes d'hémoglobine de l'autre espèce, apportées par la fraction soluble où elles préexisteraient. Dans cette hypothèse, la fraction soluble n'aurait aucun rôle dans la spécificité de la protéine synthétisée par les ribosomes. Pour résoudre ce problème, nous avons opéré de la manière suivante :

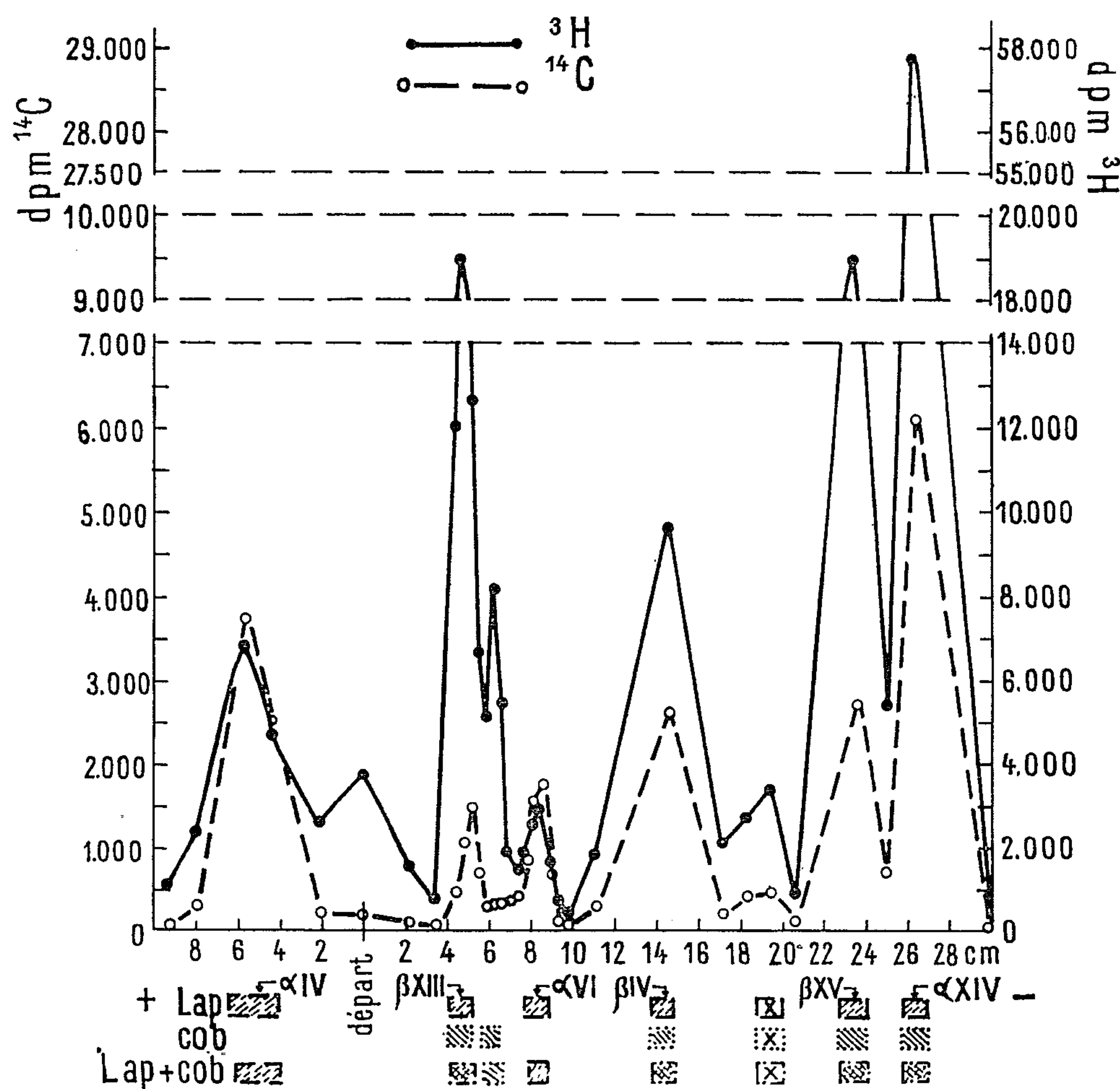
On a incubé les systèmes acellulaires mixtes suivants :

— ribosomes de réticulocytes de lapin et fraction soluble de réticulocytes de cobaye (exp. 1);

— ribosomes de réticulocytes de cobaye et fraction soluble de réticulocytes de lapin (exp. 2),

et l'on a cherché à prouver la synthèse d'hémoglobine non seulement de lapin, mais aussi de cobaye dans l'expérience 1 et d'hémoglobine de lapin dans l'expérience 2. Ces incubations ont été faites en présence de tyrosine ^{3}H DL, 3,2 C/mM [fournie par M. J. Nunez ([8])]. A la fin de l'incubation, on a ajouté un mélange d'hémoglobines des deux espèces, mais l'hémoglobine de l'espèce qui a fourni la fraction soluble a été préalablement marquée par la tyrosine ^{14}C, 150 mC/mM, grâce à une

incubation de réticulocytes entiers *in vitro*. Le mélange d'hémoglobines est soumis à protéolyse par la trypsine suivie d'électrophorèse des peptides à 3 500 V, 5 h 30 mn, dans un tampon pyridine-acétique de pH 6,4. Dans ces conditions, l'hémoglobine de lapin donne six bandes peptidiques contenant de la tyrosine, l'hémoglobine de cobaye cinq bandes. Dans l'ensemble, deux bandes de peptides de l'hémoglobine de lapin sont différentes des



Dans cette synthèse acellulaire où les microsomes de cobaye ont été incubés avec le surnageant de lapin, la courbe en trait plein représente la biosynthèse des peptides qui ont incorporé la tyrosine ^{3}H, la courbe en trait discontinu représente la position exacte des peptides de lapin (par le marquage au ^{14}C); les rectangles indiquent la position des peptides à tyrosine détectés par coloration spécifique. On observe ainsi la biosynthèse des peptides du lapin seul (l'un + 2 à + 8 cm, l'autre — 8 à — 10 cm), de cobaye seul (— 6 à — 7 cm) et des peptides communs.

bandes d'hémoglobine de cobaye et une bande de l'hémoglobine de cobaye est différente des bandes d'hémoglobine de lapin. L'élution permet le comptage ^{14}C et ^{3}H au compteur à scintillation [(9), (10)]. Ces bandes peptidiques spécifiques sont identifiées par leurs migrations électrophorétiques et par le fait que, seules, contiennent du ^{14}C les bandes corres-

pondant à l'hémoglobine de l'espèce qui a fourni la fraction soluble. La mise en évidence de ^3H dans des bandes peptidiques de cobaye dans l'expérience 1 et dans des bandes peptidiques de lapin dans l'expérience 2, permet d'affirmer qu'il y a bien eu synthèse d'hémoglobine de l'espèce qui a fourni la fraction soluble dans les deux incubations croisées.

Un contrôle a éliminé le rôle de ribosomes éventuellement présents dans la fraction soluble et capables de réaliser la synthèse d'hémoglobine. L'incubation de fraction soluble seule en présence de source génératrice d'acide adénosine triphosphorique avec un acide aminé marqué ne révèle jamais d'hémoglobine radioactive dans le milieu d'incubation.

Nos expériences éliminent la formation d'hybrides intermoléculaires entre chaînes α et β de deux hémoglobines. Elles éliminent aussi la formation éventuelle d'hybrides intramoléculaires entre fragments de chaînes peptidiques commencés par le messager présent sur les ribosomes et marqués, et fragments de chaînes peptidiques présents dans le surnageant et non marqués. Outre que ce type de biosynthèse n'est guère compatible avec nos conceptions actuelles, les peptides marqués à la tyrosine se retrouvent exactement et dans les trois cas à la place où doivent se trouver les peptides néoformés sous l'influence d'un messager.

En conclusion, il existe dans la fraction cellulaire soluble des réticulocytes sanguins un facteur qui, en présence des ribosomes, est capable d'orienter la spécificité de la protéine synthétisée au niveau de ceux-ci.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles M. Dumont, L. Reibel et Mme L. Tikhonitzky.

(2) R. Schweet, H. Lamfrom et E. Allen, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 44, 1958, p. 1029.

(3) J. Kruh, J. Rosa, J. C. Dreyfus et G. Schapira, *Biochim. Biophys. Acta*, 49, 1961, p. 509.

(4) J. Kruh, J. C. Dreyfus, J. Rosa et G. Schapira, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 690.

(5) H. Lamfrom, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 241.

(6) A. Von der Decken, *Biochem. J.*, 88, 1963, p. 385.

(7) H. Lamfrom, *Biochem. J.*, 84, 1962, p. 59.

(8) J. Nunez, Cl. Jacquemin et J. Roche, *J. Appl. Rad. Isot.*, 13, 1962, p. 573.

(9) V. M. Ingram, *Biochim. Biophys. Acta*, 28, 1958, p. 539.

(10) P. Padieu, N. Maleknia et G. Schapira, Euratom, Conférence sur les méthodes de préparation et conservation des molécules marquées, Bruxelles, 13-16 novembre 1963.

(*Laboratoire de Recherches de Biochimie médicale, Hôpital des Enfants-Malades.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité et aptitudes pharmacologiques du diméthylsulfoxyde.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mme **Denise Caujolle**, M. **Hubert Bouyssou** et Mlle **Marie-Madeleine Calvet**, présentée par M. René Fabre.

Le diméthylsulfoxyde, déshydratant énergique, a dû être dilué à 50 % avec de l'eau pour être testé vis-à-vis de la Souris, du Rat, du Lapin et du Chien, à l'égard desquels il s'avère peu toxique. Son pouvoir solvant lui confère d'intéressantes aptitudes pharmacologiques.

Le sulfure de méthyle des gaz issus des champs pétrolifères de Lacq a permis à la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine d'obtenir industriellement le diméthylsulfoxyde (DMSO) à un haut degré de pureté.

Le DMSO est très hygroscopique et sa dilution dans l'eau fortement exothermique : les administrations à l'animal au cours de nos essais ont été réalisées sur des dilutions aqueuses isotonisées de titre au plus égal à 50 %. Ces dilutions conservent partiellement l'extraordinaire pouvoir solvant du DMSO anhydre [(1), (2)], pouvoir solvant affirmé à l'égard des sels minéraux (Ag, Zn, Cd, Hg), des alcools, des glucides, des phénols, des acides, de divers hétérocycles, d'alcaloïdes, de nombreux médicaments, etc. Mais tandis que le DMSO pur est fortement hémolytique, sa dilution aqueuse à 50 % n'offre qu'une agressivité réduite ou sensiblement nulle à l'égard des hématies de la Souris, du Rat, du Lapin et du Chien.

Les résultats de nos déterminations de toxicité sur la souris Swyss (25 ± 2 g) ou le rat Whystar (200 ± 10 g) ont été analysés mathématiquement par Mlle Françoise Moulas.

Toxicité pour la Souris. — En administration unique, à la sonde œsophagienne, le DMSO ne détermine aucune mortalité jusqu'à la dose de 15 g/kg, soit 30 ml par kilogramme de solution à 50 % ; l'expérimentation n'a pas été poursuivie au-delà de cette dose en raison du volume de solution qu'elle eut nécessité.

Le tableau ci-inclus réunit les résultats obtenus par voie intrapéritonéale et par voie intraveineuse. A ces agressions, les animaux réagissent par une brève agitation, suivie d'une phase de torpeur, en hypothermie (de 2 à 7°), avec une diminution du tonus musculaire, mais maintien de la sensibilité et du réflexe de redressement. Ces signes disparaissent en moins de 18 h chez les survivants, dont la croissance reprend normalement.

Les essais par doses réitérées ont donné lieu à des administrations quotidiennes de 2,5 g/kg répétées 35 fois en six semaines soit à la sonde œsophagienne, soit par voie intrapéritonéale, à la fois sur adultes de 25 ± 2 g et sur souriceaux récemment sevrés (15 ± 1 g). Aucun animal n'a succombé et les courbes de croissance, en particulier pour les souriceaux, ont été normales.

Caractéristiques de la toxicité.
(Durée des essais : 90 jours.)
(En g/kg)

	Souris.		Rats.
	Voie intrapéritonéale.	Voie intraveineuse.	Voie intrapéritonéale.
Dose maximale jamais mortelle en 24 h.....	14,0	4,50	11,0
DL_{50} en 24 h (limites de confiance)..........	20,06 (18,47-21,78)	10,73 (7,35-15,66)	13,621 (13,305-13,945)
Dose minimale toujours mortelle en 24 h.....	>22,4	15,0	15,0
Dose infraléthale......	14,0	4,5	10,0
Temps de crise........	3 jours	5 jours	3 jours
DL_{50} limite...........	17,736 (16,495-19,070)	8,88 (6,66-11,83)	12,980 (12,566-13,408)

Aucune différence de sensibilité n'a été observée entre les sexes.

Toxicité pour le Rat. — En administration unique à la sonde œsophagienne, on n'observe d'accidents mortels qu'à partir de la dose de 16 g/kg. La dose léthale 100 %, supérieure à 18 g/kg, n'a pu être déterminée. Le temps de crise, de l'ordre de 6 jours à la dose de 16 g/kg, est réduit à 24 h pour les doses supérieures à 17 g/kg. Les résultats obtenus par voie intrapéritonéale sont réunis dans le tableau ci-inclus. Par voie intraveineuse, la tolérance est complète jusqu'à 6 g/kg, les doses toxiques ne pouvant être définies en raison du trop grand volume des injections nécessaires. Même symptomatologie que chez la Souris.

Des essais par doses quotidiennes de 1 g, 2 g ou 5 g/kg ont été poursuivis pendant six semaines, par voie entérale et par voie intrapéritonéale, sur des rats de 200 ± 10 g et sur des ratons de 110 ± 10 g des deux sexes. On n'a observé aucun symptôme d'intoxication et les courbes de croissance pondérale pour les sujets traités sont demeurées identiques à celles des témoins.

L'administration entérale quotidienne de 5 g/kg de DMSO à des rats mâles et femelles quatre jours avant l'accouplement ne perturbe pas la fécondité. Les femelles fécondées, traitées pendant toute la durée de la gestation, ont des portées normales; les ratons produits se développent normalement.

Examens anatomopathologiques. — L'autopsie des souris et des rats ayant succombé au cours des intoxications ne révèle rien d'anormal. Les examens microscopiques des animaux intoxiqués par injections intrapéritonéales réitérées découvrent des plages de nécrose disséminées sur tous les organes intrapéritonéaux et des lésions de néphrite tubulaire; une dégénérescence des cellules hépatiques s'ajoute aux signes de néphrite pour les

sujets traités par voie œsophagienne. Les animaux ayant succombé à des agressions uniques, mais massives, ou sacrifiés après ces agressions, ne présentent aucune lésion microscopique (les examens ont porté sur : foie, rein, pancréas, rate, myocarde, poumon).

Toxicité pour le Lapin et pour le Chien. — La perfusion, intraveineuse, lente et continue de solutions aqueuses isotoniques, de DMSO à 40 et 50 % à des lapins vigils (13 sujets) de $2,8 \pm 0,2$ kg détermine la mort à doses de 12 à 14 g/kg en 90 ± 10 mn; le chien chloralosé, de 6 à 12 kg (12 sujets), résiste encore mieux : la mort ne survient qu'après administration de l'ordre de 30 à 40 g/kg.

La symptomatologie, identique pour les deux espèces, se caractérise par une accélération respiratoire, avec augmentation de l'amplitude, qui s'établit précocement, après administration de 4 à 5 g/kg environ, suivie d'une chute progressive de la tension sanguine, qui n'apparaît qu'après administration de la moitié de la dose toxique.

Tests pharmacodynamiques. — De nombreux tests sur organes isolés n'ont donné de réponses significatives qu'à des concentrations élevées, les observations n'ayant d'ailleurs révélé aucune réponse spécifique. Seul le poumon isolé de cobaye, éprouvé dans la cage thoracique expérimentale de M. C. Heymans, a manifesté une constriction durable et significative sur l'influence d'un aérosol micronique obtenu grâce au générateur D 31 de M. Dautrebande, avec une solution aqueuse de DMSO à 1 %; M. Pham-Huu-Chanh a observé qu'un aérosol d'atropine ne pouvait lever la pneumoconstriction ainsi établie. Le cas particulier du cœur de rat a été étudié par ailleurs (³).

(*) Séance du 10 février 1964.

(¹) *Notice technique S. N. P. A.* (*Diméthylsulfoxyde,* 1962).

(²) L. Marson, *Boll. chim. farm. ital.*, 102, 1963, p. 103.

(³) Andjus et coll., *J. Physiol.*, 54, 1962, p. 272.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités C. N. R. S., Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE MICROBIENNE. — *Sur l'action inductrice du rayonnement ultraviolet après conjugaison chez* Escherichia coli K 12. Note (*) de M. **Raymond Devoret** et Mme **Jacqueline George**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'effet inducteur de l'irradiation ultraviolette peut être transféré par conjugaison, croisement d'une bactérie donatrice non lysogène F^{+} $(\lambda)^{-}$ irradiée et d'une bactérie réceptrice lysogène F^{-} $(\lambda)^{+}$ non irradiée. Cette induction par conjugaison est très semblable à l'induction par irradiation directe de la bactérie lysogène. L'ultraviolet agit sans atteinte directe du prophage ni du répresseur cytoplasmique, produit du gène régulateur de celui-ci.

Lors de la division d'une bactérie lysogène, le DNA du prophage est reproduit en synchronie avec le DNA bactérien. Cet équilibre peut être rompu par l'irradiation ultraviolette ([1]) lorsque le prophage possède une structure génétique sensible à l'action de ce rayonnement ([2]). Sous l'effet de l'irradiation la synthèse du phage à l'état végétatif se déclenche, c'est l'induction lysogénique ([3]).

Borek et Ryan ([4]) ont montré chez *E. coli* K 12, qu'une bactérie réceptrice F^{-} lysogène pour le phage λ, $F^{-}(\lambda)^{+}$, est induite après conjugaison avec une bactérie donatrice F^{+} non lysogène, $F^{+}(\lambda)^{-}$, préalablement irradiée. (Nous appellerons ce phénomène *induction ultraviolette par conjugaison, l'induction directe* correspondant à l'irradiation de la bactérie lysogène elle-même.) L'induction ultraviolette par conjugaison ne résulte pas du transfert du prophage au cours du croisement, et se différencie donc de l'induction zygotique ([5]).

Nous rapportons dans cette Note, les premiers résultats d'une comparaison quantitative de l'induction par conjugaison à l'induction directe.

1° On a déterminé l'efficacité de l'induction par conjugaison, par la dose d'ultraviolet de longueur d'onde 2 537 Å qui donne l'induction directe optimale (800 erg.mm^{-2}) en confrontant les résultats de trois croisements effectués simultanément. (Les cultures irradiées préalablement aux croisements sont indiquées par un astérisque.) Croisement A : $F^{+}(\lambda)^{-*} \times F^{-}(\lambda)^{+}$; croisement B : $F^{+}(\lambda)^{-} \times F^{-}(\lambda)^{+*}$; croisement C : $F^{+}(\lambda)^{-} \times F^{-}(\lambda)^{+}$. Ces trois croisements donnent respectivement les taux de l'induction par conjugaison, de l'induction directe et de la production spontanée de phages dans des conditions expérimentales comparables. Si l'on désigne par a, b et c les fréquences des centres infectieux produits par les bactéries réceptrices $F^{-}(\lambda)^{+}$ au cours des croisements A, B et C et par p la fréquence des bactéries femelles ayant conjugué, on calcule l'efficacité R de l'induction par conjugaison relativement à l'induction directe par le rapport $R = [(a - c)/(b - c)]\,(1/p)$. Dans nos conditions la valeur de p correspond à celle qu'on déduit d'une distribution de Poisson

dont la moyenne est donnée par le rapport du nombre des bactéries donatrices au nombre des bactéries réceptrices.

Sept expériences indépendantes ont donné pour R une valeur moyenne proche de 50 %, les valeurs extrêmes étant respectivement 23 et 100 %. Les variations de la valeur de R dépendent des conditions de la conjugaison et de l'état physiologique des bactéries en présence.

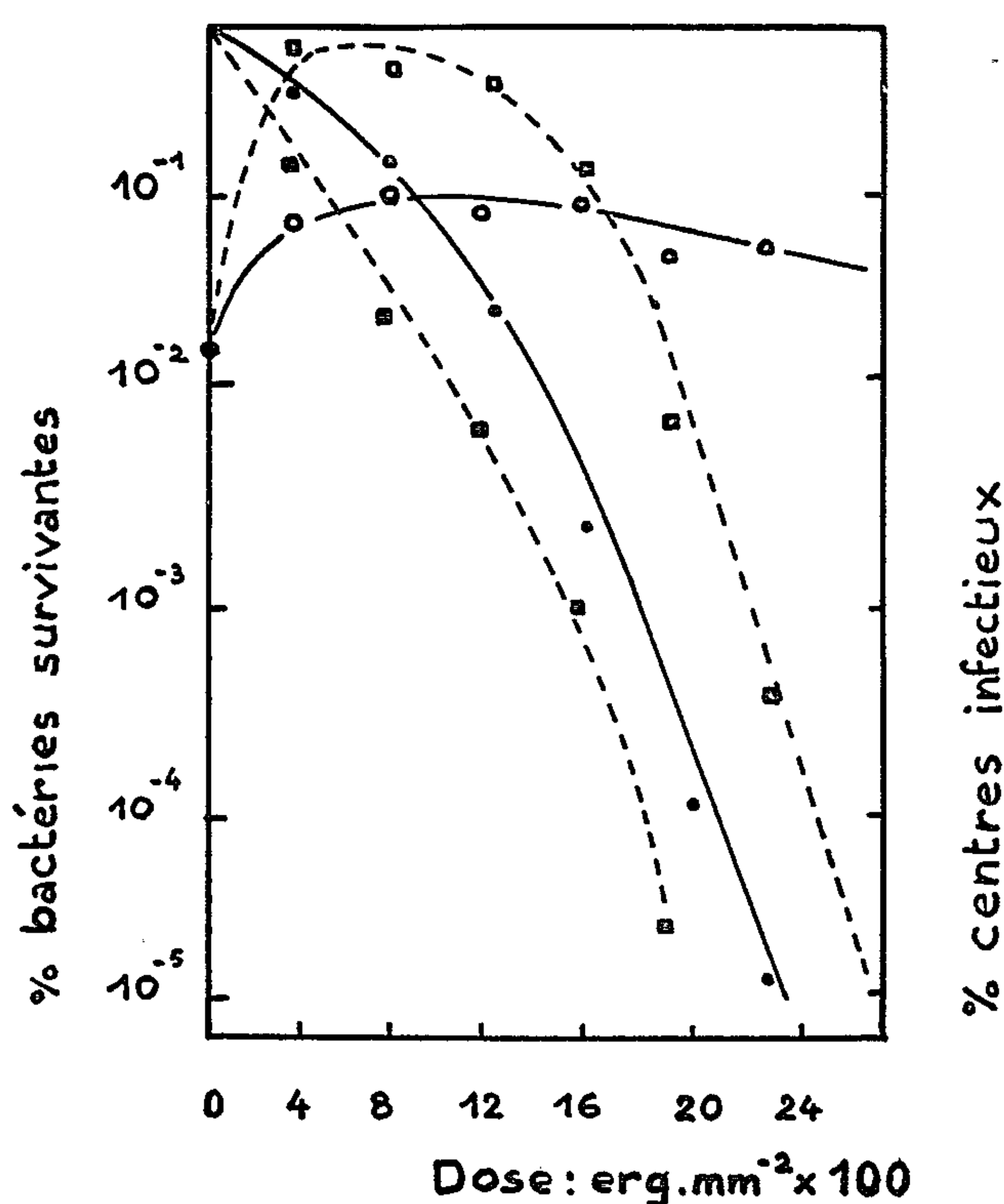


Fig. 1. — Des cultures exponentielles en bouillon de bactéries $F^+C^-H^-(\lambda)^-\lambda^R$ et $F^-T^-L^-B_1^-(\lambda)^+\lambda^R Sm^S$ ayant atteint une concentration égale à 2.10^8 b/ml sont centrifugées à 4°C, reprises en tampon, puis irradiées à doses croissantes. Les échantillons irradiés et témoins sont centrifugés à nouveau et remis en suspension dans du bouillon frais. A $t = 0$, on effectue les croisements A et B en mélangeant 2 ml des cultures des types sexuels opposés, chaque mélange est agité 40 mn à 37°. On prélève alors des échantillons et l'on étale : 1, sur milieu minéral pour dénombrer les bactéries irradiées formant une colonie (croisement A : ■; croisement B : ●); 2, sur milieu complet en présence de bactéries indicatrices streptomycino-résistantes. Les boîtes de Pétri sont maintenues entrouvertes 100 mn à 37°, puis on pulvérise de la streptomycine sur la gélose pour dénombrer les bactéries formant des plages (croisement A : □; croisement B : ○).

2° On a étudié, comme cela a été fait pour l'induction directe [(6), (7)], la relation entre la dose de rayonnement et le taux d'induction pour l'induction ultraviolette par conjugaison. Dans ce dernier cas, l'induction semble moins radiosensible, car le processus de conjugaison intervient vraisemblablement en diminuant l'efficacité de l'irradiation. En revanche, la « capacité » des bactéries induites après conjugaison n'est pratiquement pas atteinte, car les structures cellulaires impliquées dans la reproduction du phage végétatif n'ont pas été touchées par le rayonnement (*fig.* 1).

Par une méthode dérivée de celle de Marcovich [7], on a établi la forme de la partie ascendante de la courbe d'induction ultraviolette par conjugaison à des doses comprises entre 32 et 400 ergs.mm^{-2} (*fig.* 2). Comme dans l'induction directe [7] la relation dose-effet ainsi déterminée implique que l'effet inducteur est dû à la survenue de deux événements d'égale probabilité (courbe à deux coups), ce type de relation étant spécifique de l'induction par les ultraviolets. Bien que la lésion primaire de l'irra-

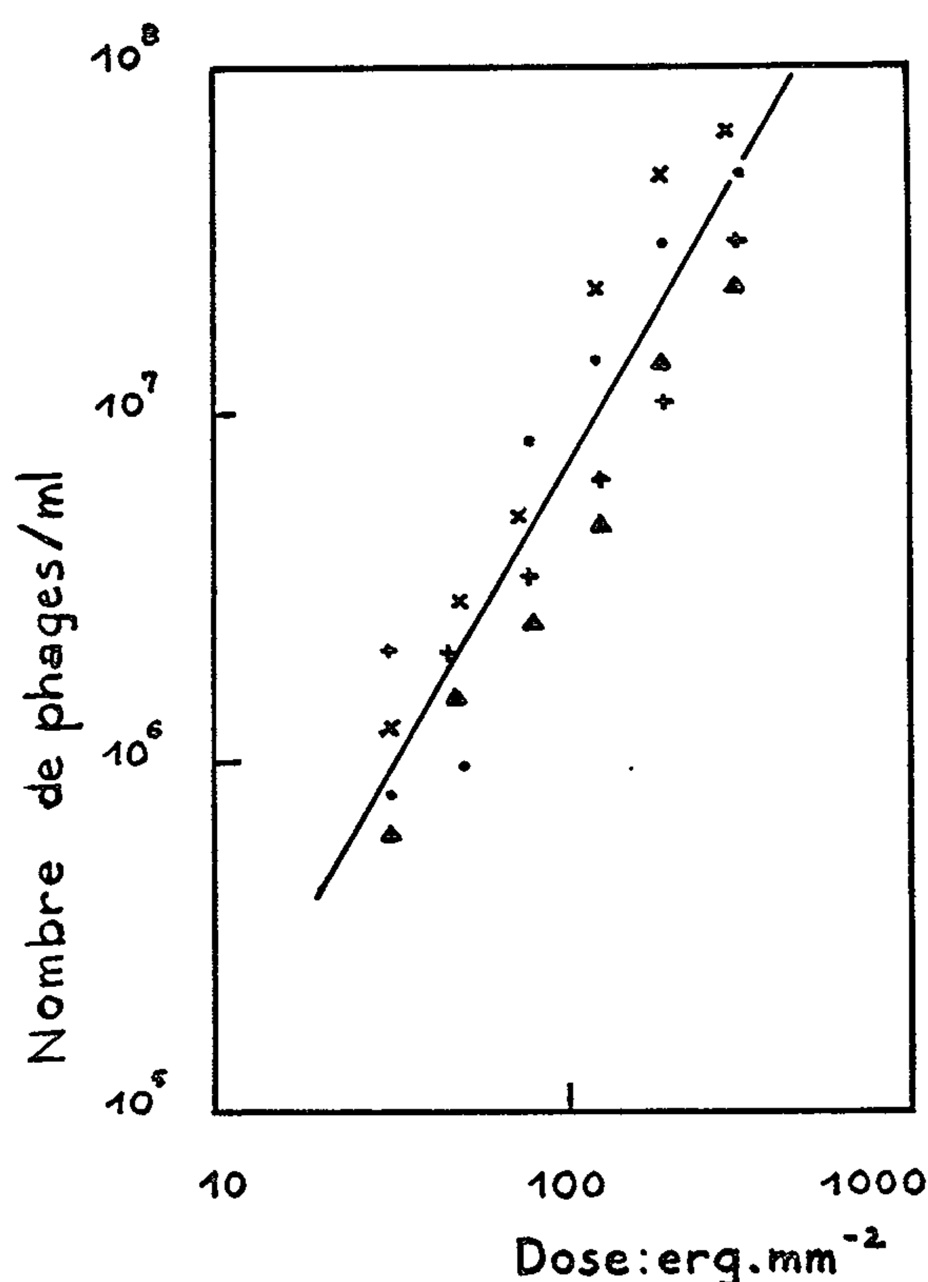


Fig. 2. — On effectue le croisement A dans les mêmes conditions que celles de la légende de la figure 1. La souche donatrice F^+ prototrophe $(\lambda)^- \lambda^S Sm^S$ a été irradiée par des doses comprises entre 32 et 400 erg.mm^{-2}. On ajoute à $t = 30$ mn de la streptomycine (100 γ/ml) au mélange, la souche réceptrice $F^- T^- L^- B_1^- (\lambda)^+ \lambda^R$ étant streptomycino-résistante. A $t = 140$ mn, on dénombre dans le surnageant les phages produits par lyse des bactéries $F^- \lambda^+$ induites, au cours de quatre séries de croisements indépendants (×, ●, ▲, +).

diation affecte la bactérie mâle, on observe que le processus de conjugaison ne modifie pas la nature de la relation dose-effet pour l'induction du prophage. Cela suggère que l'événement inducteur qui survient chez la bactérie femelle $F^- (\lambda)^+$ est semblable dans les deux modes d'induction par les ultraviolets.

3° Pour confirmer cette similitude on a effectué le croisement D : $F^+ (\lambda)^{-\star}$ (800 ergs.mm^{-2}) × $F^- (\lambda)^{+\star}$ (50 ou 100 ergs.mm^{-2}). On observe, dans ces conditions, un taux d'induction très supérieur à la somme de ceux

qu'on obtient dans les croisements A : $F^+ (\lambda)^{-*}$ (800 ergs.mm^{-2}) $\times F^- (\lambda)^+$ et B : $F^+ (\lambda)^- \times F^- (\lambda)^{+*}$ (50 ou 100 ergs.mm^{-2}). On en déduit que lorsque, dans la même cellule $F^- (\lambda)^+$, on déclenche simultanément la synthèse du phage végétatif par les deux processus d'induction directe et par conjugaison, ceux-ci se comportent comme deux événements synergiques et non pas indépendants.

En conclusion, lorsqu'on croise une cellule bactérienne non lysogène préalablement exposée aux ultraviolets avec une bactérie réceptrice lysogène, l'induction du prophage se produit d'une manière similaire à celle qui résulte d'une irradiation directe. On en déduit que l'action inductrice du rayonnement ultraviolet s'exerce indépendamment de l'atteinte directe du prophage ou du répresseur cytoplasmique produit par celui-ci (8).

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) A. Lwoff, N. Kjeldgaard et L. Siminovitch, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 190.
(2) F. Jacob, *Harvey Lectures*, 54, 1958, p. 1.
(3) A. Lwoff, *Bacteriol. Rev.*, 17, 1953, p. 269.
(4) E. Borek et A. Ryan, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 67.
(5) F. Jacob et E. Wollman, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 455.
(6) F. Jacob, *Les bactéries lysogènes et la notion de provirus* (*Thèse*, Masson, Paris, 1954).
(7) H. Marcovich, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 511.
(8) Ce travail a bénéficié de fonds de l'Euratom sous le contrat n° 030-63-3 BIAS.

(*Laboratoire des Faibles Radioactivités, C. N. R. S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

VIROLOGIE. — *Étude de l'hybridation des acides désoxyribonucléiques isolés de Tabacs sains et de Tabacs infectés par le virus de la mosaïque du Tabac.* Note (*) de Mme **Suzanne Astier-Manifacier** et M. **Pierre Cornuet** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

On montre que les DNA isolés d'une plante supérieure telle que le Tabac donnent lieu au phénomène de renaturation et d'hybridation, on a pu ainsi étudier les relations entre les divers polynucléotides isolés de plantes saines et infectées, en particulier on constate qu'il n'y a pas de correspondance directe entre l'information portée par le RNA du virus de la mosaïque du Tabac et le DNA de son hôte.

Par dénaturation à la chaleur, l'acide désoxyribonucléique (DNA) à deux brins, se dissocie, s'il est ensuite soumis à un refroidissement lent, la structure primitive se reconstitue; cette renaturation correspond à la mise en présence des séquences de bases complémentaires entre les deux brins. Lorsque deux DNA d'origine différente, ou un DNA et un acide ribonucléique (RNA) sont mélangés au moment de la renaturation, ils peuvent former des hybrides plus ou moins partiels. La réalisation de tels hybrides implique de même une certaine similitude d'information entre les deux polynucléotides éprouvés. De telles études sont aujourd'hui classiques pour les acides nucléiques des bactéries, elles ont rarement été tentées avec des organismes supérieurs en raison de la difficulté de renaturation. Notre but est de voir s'il est possible de mettre en évidence des relations mutuelles entre les DNA isolés de plantes saines et infectées, entre ces DNA et le RNA viral, enfin entre DNA et RNA total; la question du DNA isolé de chloroplastes a aussi été envisagée.

Techniques d'obtention des polynucléotides. — Les tabacs sains et infectés avec le virus de la mosaïque du Tabac sont marqués pendant 8 jours au phosphore 32 par la méthode de Reddi [2]. Le virus est purifié par 5 cycles d'ultracentrifugation. Le RNA viral marqué ^{32}P ainsi que le RNA total de plantes saines et infectées sont isolés par la méthode au phénol avec adjonction de bentonite et précipitation à l'alcool [3]. Les DNA sont isolés et purifiés par une technique voisine de celle de Marmur [4], le DNA de chloroplastes est isolé par la méthode de Kirk [5], suivi de la purification de Marmur. La concentration nécessaire pour fixer 100 μg/ml, en gélose, est de l'ordre de 1 mg/ml. Chaque incubation contient environ 70 μg fixé dans la gélose.

La technique d'hybridation est celle de Mac Carthy [6] : elle consiste à fixer dans la gélose à 3 % un des DNA non marqué, immédiatement après complète dénaturation (10 mn à 109°C). Pour l'hybridation, la gélose est placée en incubation à 60° avec le DNA à éprouver marqué au ^{32}P et venant de subir une dénaturation thermique, ou avec un RNA ^{32}P. Après 15 h d'incubation, on élimine la fraction non hybridée avec une

solution : 0,3 M Na Cl, 0,03 M citrate de sodium jusqu'à l'obtention d'une activité inférieure à 3 coups/mn.ml. Puis on élue la fraction hybridée du polynucléotide marqué au ^{32}P avec une solution de force ionique 200 fois plus faible et en élevant la température à 75°C. Des parties aliquotes de six éluats successifs sont mises sur coupelles et comptées avec un compteur à très faible mouvement propre.

Origine du DNA fixé dans la gélose.	Polynucléotide à hybrider (µg).		Lavage dernière fraction (coups/mn).	Fractions d'élution (coups/mn) n° 1.	n° 2.	n° 3.	n° 4.	n° 5.	n° 6.	µg hybridé.
(S)..........	DNA (S)	84	20	2345	880	240	80	120	50	15
(MT)........	» (MT)	85	30	230	115	65	30	50	10	1,8
(MT)........	» (S)	84	5	630	635	240	75	75	65	6,9
(S)..........	» (MT)	105	15	1025	325	100	75	45	5	5,6
(S)..........	RNA total (S)	42	15	25	65	25	20	0	20	0,2
(MT)........	» » (MT)	56	20	5	25	20	25	15	15	0,1
(S)..........	» » (MT)	54	20	0	15	30	0	45	5	0,1
(S) Chlorop...	» » (MT)	128	20	33	9	7	14	12	6	0,3
(MT)........	» » (MT)	27	5	35	35	15	15	0	5	0,2
(S)..........	» viral (MT)	148	20	55	15	10	5	0	0	0,1

(S), = Tabacs sains (fraction nucléaire, sauf précision contraire).
(MT), = Tabacs infectés par le virus de la mosaïque du Tabac.

Les résultats portés sur le tableau amènent les observations suivantes :

1° Le DNA d'un organisme supérieur tel que le Tabac peut donner lieu à une renaturation et à une hybridation avec un DNA homologue; le phénomène peut atteindre une amplitude (18 %) comparable à celle des DNA de microorganismes;

2° Les DNA isolés de plantes saines et de plantes infectées se sont hybridés mutuellement, mais apparemment à des taux différents. En fait, ces différences ne sont dues qu'à une moindre capacité de renaturation des échantillons de DNA isolés de plantes infectées.

3° Les RNA totaux se sont très faiblement hybridés avec le DNA : la fraction du RNA total dont la séquence est complémentaire de celle du DNA extrait de plantes saines est très faible, ici inférieure à 1 %. On peut cependant voir que le RNA total extrait de Tabacs sains contient plus de RNA messager que le RNA total extrait de plantes infectées, ce qui implique une forte perturbation dans le transfert de l'information chez la plante infectée.

4° Une hybridation qui concerne très approximativement 4 % du RNA viral s'est réalisée avec les divers DNA, y compris le DNA extrait de chloroplastes. Bien que de très faible amplitude, la signification de cette relation mérite d'être éclaircie par l'étude avec des DNA de plants de sensibilités variables à l'infection. De toute façon, il n'existe pas de correspondance directe entre la majorité des séquences des bases du RNA du virus de la mosaïque du Tabac et le DNA de son hôte, le Tabac.

En conclusion, la mise en évidence des possibilités de renaturation du DNA isolé de Tabac permet de montrer qu'il n'y a pas de relation directe entre RNA viral et DNA de l'hôte; ce dernier ne joue donc pas un rôle directeur essentiel dans la replication du RNA du virus de la mosaïque du Tabac.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) Avec la collaboration technique de MM. Guy Macquaire et Gilbert Molin.

(2) K. K. REDDI, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 50, 1963, p. 419-425.

(3) A. GIERER et G. SCHRAMM, *Nature*, 177, 1956, p. 702.

(4) J. MARMUR, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 208-218.

(5) J. T. O. KIRK, *Biochim. Biophs. Acta*, 76, 1963, p. 417-424.

(6) B. J. MC CARTHY et E. T. BOLTON, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 50, 1963, p. 156-164.

(*Station Centrale de Pathologie Végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

IMMUNOLOGIE. — *Nature anticorps de l'anti-Gm.* Note (*) de M. **Roger Audran**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

La recherche des activités anti-Gm (*a*), anti-Gm (*b*) et anti-Gm (*x*) chez trente sujets adultes polytransfusés fournit des résultats en faveur d'une nature anticorps de l'activité anti-Gm.

Les sérums normaux doués d'activité anti-Gm [5] permettent la détermination sérologique des groupes sériques de γ-globulines composés actuellement de plusieurs facteurs [4]. Ces sérums normaux anti-Gm sont toujours dépourvus du facteur qu'ils permettent de mettre en évidence. De plus, le système Gm/anti-Gm, par la spécificité de l'agglutination et de l'inhibition de l'agglutination, évoque un système antigène-anticorps. Enfin, la fraction β_2 M (19 S), où nous avons localisé l'activité anti-Gm [3], est connue pour renfermer de nombreux anticorps, cette fraction constituant en effet avec les γ-globulines 7 S et la β_2 A-globuline le groupe des immunoglobulines.

Nous avons étudié le problème de la nature anticorps de l'anti-Gm en recherchant si celui-ci pouvait apparaître chez l'Homme par immunisation. Il s'agit donc d'observer si des injections répétées de sérum Gm (+) à des sujets Gm (—) vont déterminer chez ces derniers, par immunisation, l'apparition d'un anticorps anti-Gm dirigé contre un facteur Gm dont ils sont dépourvus.

Matériel et technique. — Les sérums susceptibles de présenter l'immunisation anti-Gm étaient constitués par 30 sérums de sujets polytransfusés ayant reçu un nombre de transfusions sanguines variant de 20 à 40. Pour que l'immunisation précédente soit possible, les sérums examinés devaient présenter un certain nombre de phénotypes Gm (—). Rappelons que les sérums comportant simultanément dans leur phénotype les trois facteurs Gm (*a*), Gm (*b*) et Gm (*x*) ne représentent que 11,92 % [2] de la population de race blanche examinée. Nous nous sommes assurés par la détermination des phénotypes des sérums de polytransfusés que ces derniers présentaient la proportion attendue de Gm (*a* —), de Gm (*b* —) de Gm (*x* —).

Les activités anti-Gm (*a*), anti-Gm (*b*) et anti-Gm (*x*) étaient recherchées en mettant en contact sur plaque d'opaline les sérums à examiner avec des globules rouges humains de groupe O Rh positif sensibilisés par le sérum anti-D convenable pour l'activité recherchée. Quand le sérum présentait un pouvoir agglutinant la spécificité de l'agglutination était déterminée en recherchant l'inhibition de cette agglutination par cinquante sérums Gm (*a* +) et sa non-inhibition par cinquante sérums Gm (*a* —).

Résultats. — Parmi les trente sérums de sujets polytransfusés examinés, dix sérums présentaient un pouvoir agglutinant vis-à-vis des globules rouges sensibilisés, mais le titre agglutinant de ces sérums était très faible (1/1 ou 1/2). Ces faibles taux d'agglutination rendaient très difficile la détermination de la nature spécifique de l'agglutination à l'aide des épreuves d'inhibition et de non-inhibition par les sérums témoins.

Parmi les sérums agglutinants précédents, celui qui, par son pouvoir agglutinant le plus net (titre voisin de 1/4), se prêtait à une recherche correcte de l'inhibition spécifique s'est révélé doué d'activité anti-Gm (*a*).

Discussion. — L'expérience acquise au cours de la recherche de l'activité anti-Gm sur 13 000 sérums normaux ([2]) nous permet de présumer que, parmi les sérums agglutinants de polytransfusés, figure un certain nombre (environ 50 %) de sérums anti-Gm que nous sommes dans l'impossibilité d'authentifier en raison de leur faible titre agglutinant.

Les résultats précédents sont en faveur d'une nature anticorps de l'anti-Gm. Ils sont en conformité avec les travaux récents d'Allen et Kunkel ([1]) qui, effectuant l'étude précédente sur des sérums non plus d'adultes mais de 24 enfants polytransfusés, ont pu constater la nature anticorps de l'anti-Gm.

Dans le cas des sujets n'ayant pas reçu de transfusion, la nature anticorps de l'anti-Gm a été également démontrée ([6]), le fœtus et le nouveau-né Gm (*a* —) étant alors immunisés par les γ-globulines acquises d'une mère Gm (*a* +).

(*) Séance du 27 janvier 1964.

([1]) J. Allen et H. Kunkel, *Science*, 139, 1963, p. 418.
([2]) R. Audran, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1963.
([3]) R. Audran et J.-M. Fine, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 199.
([4]) R. Grubb, *Nature*, 189, 1961, p. 845.
([5]) L. Ropartz, P. Rousseau, Y. Hemet et L. Rivat, *Nature*, 188, 1960, p. 112.
([6]) G. Steinberg et J. Wilson, *Science*, 140, 1963, p. 303.

(Centre National de Transfusion Sanguine, 6, rue Alexandre-Cabanel, Paris, 15e.)

IMMUNOLOGIE. — *Loi dose-effet de l'antigène antiaphteux sur souris consanguine.* Note (*) de M. **Georges Gayot**, Mme **Léone Dhennin** et M. **Louis Dhennin**, présentée par M. Clément Bressou.

La réaction de souris C_{57} Bl/6 préalablement immunisées contre le virus aphteux puis éprouvées par un virus murinisé présente, étudiée par probits, une zone de linéarité qui permet d'établir une loi dose-effet dont la précision des divers paramètres peut être estimée. La moyenne de cette loi dose-effet est la dose vaccinale 50 % pour la souris.

Le potentiel antigénique des vaccins antiaphteux inactivés est généralement estimé sur bovins par des méthodes où n'apparaissent pas les calculs de variance. La détermination de cette donnée indispensable à la précision nous a conduits à rechercher chez la Souris une information abondante et peu onéreuse susceptible de fournir les éléments d'une loi dose-effet, chaque sujet en expérience ne pouvant fournir qu'une information, et une seule, utilisable en méthodologie statistique.

L'exceptionnelle sensibilité au virus aphteux de la lignée consanguine C_{57}Bl/6 était un élément favorable pour cette étude qui devait, dans un premier temps, s'assurer que ces animaux pouvaient s'immuniser contre le virus aphteux, puis dans un second temps, mesurer l'immunité induite pour la rapporter à la dose de vaccin.

Dans les deux temps de la démarche, des C_{57}Bl/6 provenant du Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C. N. R. S. ont été utilisées. Lors de l'expérimentation relatée ces souris étaient à leur 66e génération en consanguinité et au moment de leur vaccination elles étaient âgées de 12 semaines ± 3 jours. Les lots d'animaux en expérience ont été constitués par randomisation sans qu'il soit tenu compte du sexe, mâles et femelles restant néanmoins séparés. Les vaccinations ont été effectuées par voie sous-cutanée et c'est 15 jours après l'injection vaccinale que s'est située l'inoculation d'épreuve faite par voie intrapéritonéale au moyen d'un virus murinisé, l'action léthale de celui-ci étant notée lors d'observations quotidiennes s'étendant sur une douzaine de jours. Les animaux ayant succombé ou présenté au cours de cette période des troubles graves imputables sans conteste à la maladie virale ont été, dans le cadre d'une interprétation en tout ou rien, classés dans le même type de réaction positive.

Le premier temps, d'expérimentation qualitative, a porté sur trois protocoles groupant neuf lots d'animaux vaccinés par quatre antigènes utilisés à des doses différentes selon le protocole. Les résultats interprétés par un χ^2, permettant de comparer les proportions de survie chez les animaux « traités » aux proportions de survie des animaux témoins dans chaque groupe sont rapportés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Étude qualitative de l'immunisation.

	Nombre d'animaux.	Dose de vaccin.	Lot de vaccin.	Proportion de survie.	χ^2 de comparaison aux témoins.		
I.	32.....	0,10	I	8/32	2,58	Non significatif	NS
	33.....	0,10	II	15/33	9,92	$0{,}01 > p > 0{,}001$	TS
	30.....	Témoins	-	3/30			
II.	41.....	0,20	III	35/41	32,85	$p \simeq 10^{-7}$	HS
	26.....	0,20	IV	15/26	9,00	$0{,}01 > p > 0{,}001$	TS
	38.....	Témoins	-	8,38			
III.	24.....	0,40	III	24/24	33,22	$p \simeq 10^{-7}$	HS
	21.....	0,40	IV	16/21	14,64	$0{,}001 > p > 0{,}0001$	TS
	34.....	Témoins	-	8,34			

A l'exception de l'antigène I du protocole I qui par ailleurs s'était révélé mauvais pour le bovin et pour lequel le χ^2 n'est pas significatif, tous les autres χ^2 sont significatifs ou même hautement significatifs, on peut donc en conclure que les souris C_{57} étaient à même de pouvoir s'immuniser contre le virus aphteux. Sans que toutefois il soit possible, à partir de ces résultats, de conclure à la proportionnalité de la réaction d'immunisation, l'augmentation de la proportion de survie en fonction de la dose était une indication encourageante vers la recherche d'une zone de réaction linéaire.

Le second temps, d'expérimentation quantitative, a porté sur quatre groupes d'animaux randomisés qui ont été vaccinés par voie sous-cutanée, à doses croissantes, logarithmiquement équidistantes, chaque expérience utilisant trois doses différentes du même vaccin. Les espacements logarithmiques interdoses explorés ont été de 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5, centrés aux environs de 1,0. L'inoculation d'épreuve destinée à éprouver la solidité de l'immunisation a consisté en une inoculation intrapéritonéale de virus aphteux murinisé qui en était à son 97e passage sur souris jeunes adultes. L'inoculum a été uniformément de 0,50 ml d'une dilution à 1 ‰ de tissu musculaire, dilué, après broyage, en tampon phosphaté de pH 7,6.

Les résultats expérimentaux ainsi que l'analyse qui en a été faite par la méthode des probits de travail sont rassemblés au tableau II.

On peut y voir que les χ^2 de linéarité, à un degré liberté pour chacune des expériences, ne sont pas significatifs, il s'ensuit donc que, en l'absence d'éléments contraires, rien ne s'oppose à ce que soit tracée une droite par les points expérimentaux; l'ajustement linéaire est justifié. La linéarité ainsi démontrée a pour conséquence la possibilité de calculer une loi dose-effet dont l'estimation de chacun des paramètres peut être assortie de l'écart-type.

La loi dose-effet ainsi calculée a toute sa valeur dans la zone de linéarité démontrée. Les résultats du protocole III avec le vaccin III utilisé à la dose de 0,40 ml (*voir* tableau I) qui montrent une survie de 100 %, ainsi

que deux autres expériences où à la même dose de vaccin le taux de survie était également de 100 % donnent à penser que la loi dose-effet est également valable au-delà de la zone de linéarité avec l'accroissement des doses de vaccin. Il n'en est vraisemblablement pas de même dans l'autre sens lorsque la dose de vaccin tend vers zéro, puisqu'il semble que la dose de virus utilisée ne paraît pas toujours entraîner 100 % de mortalité à la dose 0 de vaccin.

La moyenne de cette loi, à probit 5, étant par définition la dose à laquelle il y a 50 % de mortalité et 50 % de survie est en fait la dose vaccinale 50 % (DV_{50}) pour la souris et l'on remarquera à ce sujet, dans le tableau II, que les écarts-type de la moyenne sont peu importants indiquant une assez bonne précision.

TABLEAU II.

Étude quantitative de l'immunisation.

Dose vaccin.	Log. dose.	Survie.	χ^2 linéarite.	$m = DV_{50}$.	S_m.	S_s.	S_b.
6,3	0,8	4/16					
10,0	1,0	9/16	0,03	0,968	0,050	0,015	0,247
15,9	1,2	13/16					
3,0	0,5	6/31					
6,3	0,8	17/32	0.19	0.806	0,052	0,025	0,176
12,5	1,1	25/33					
4,0	0,6	8/22					
10,0	1,0	12/22	0,39	0,851	0,096	0,070	0.211
25,0	1,4	18/21					
3,0	0,5	3/29					
10,0	1,0	15/28	1,18	1,055	0,078	0,053	0,204
30,0	1,5	21/27					

A partir de ces résultats il est permis d'envisager l'évaluation routinière du potentiel antigénique des vaccins antiaphteux par rapport à un standard, le décalement des droites, sous réserve de significativité permettant de juger de leurs puissances relatives, les comparaisons n'étant valables qu'à jour donné.

Sur le plan biologique la méthode proposée présente deux écueils. Le premier est la persistance, dans l'antigène utilisé, de traces de virus non inactivé en quantité telle qu'il serait au-dessous du seuil de révélation par la souris mais qui en renforçant l'immunité induite par l'antigène vaccinal fausserait la réaction à l'épreuve virulente. Les tests d'innocuité sur langue de bovin tels qu'ils sont actuellement pratiqués doivent permettre de pallier ce danger. Par ailleurs il n'est pas déraisonnable d'envisager la possibilité d'un phénomène d'interférence entre le virus aphteux d'épreuve et un autre virus encore à connaître, au moment de l'inoculation. La stricte surveillance des effectifs, une très bonne hygiène

et la connaissance à tout instant de l'état sanitaire des animaux doivent permettre dans une très large mesure d'échapper à cette menace.

Conclusion. — Il est proposé une méthode d'appréciation des antigènes vaccinaux antiaphteux qui, présentant le double avantage d'être d'un maniement facile et d'aboutir à une détermination quantitative, doit permettre l'étude de la valeur relative et du mode d'action des différents constituants du vaccin.

(*) Séance du 10 février 1964.

(Laboratoire Central de Recherches vétérinaires, Alfort.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 FÉVRIER 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. **MARCEL NICOLET** à Bruxelles, élu Correspondant pour la Section d'Astronomie, adresse ses remerciements à l'Académie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **LOUIS DE BROGLIE** offre en hommage à l'Académie un Ouvrage du Centre d'études mathématiques en vue des applications dont il est le Directeur, intitulé : B. *Méthodes de calcul. Transformation de Fourier des pseudo-fonctions avec tables de nouvelles transformées*, par JEAN LAVOINE.

M. **ROBERT COURRIER** dépose sur le bureau de l'Académie, de la part des auteurs, le Tome I, fascicule premier du *Précis de physiologie* rédigé en collaboration par M. HENRI HERMANN, doyen honoraire de la Faculté de Médecine de Lyon, Correspondant de l'Académie et par M. JEAN-FRANÇOIS CIER, doyen de la Faculté de Médecine de Lyon. Ce Précis tient compte de la réforme actuelle des études médicales, il sera utile aux futurs Médecins car la Physiologie est l'antichambre de la Pathologie.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

par M. **LOUIS DE BROGLIE**, un *Précis de relativité restreinte* de M. OLIVIER COSTA DE BEAUREGARD;

par M. **MAURICE FONTAINE**, un volume intitulé : *Acoustic behaviour of animals*, publié sous la direction de M. RENÉ-GUY BUSNEL pour l' « International Committee of bio-acoustics »;

par M. **RAYMOND POISSON**, un mémoire intitulé : *Recherches sur l'uricolyse chez les insectes*, de M. PIERRE RAZET (Thèse, Rennes).

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Préparation de β-dicétones cyclaniques.* I. — *Obtention d'α-amino (alkylidène et arylidène)-2 cyclanones;* II. — *Obtention d'Alcanoyl-2 et d'aroyl-2 cyclanones. Action de l'hydrazine et de l'hydroxylamine sur les*

β-dicétones, par Olivier Riobé, Maurice Lamant et François Bussière. [Complément d'une Note parue dans les *Comptes rendus* (1).]

2° Commissariat à l'énergie atomique : Rapport C. E. A. n° 2.299. *Étude au moyen de circuits électroniques de certaines fluctuations aléatoires dans les mesures de radioactivité à bas niveau*, par Djamchid Moghimi (Thèse, Paris). Rapport n° 2.304. *Contribution à l'étude théorique des phénomènes d'ordre dans les propriétés électriques des alliages*, par Marie-Thérèse Beal (Thèse, Paris). Rapport n° 2.306. *Contribution à l'étude des réactions* $\pi^{\pm} + p \rightarrow \pi^{\pm} + p + \pi^{0}$ *entre* 0,5 *et* 1,5 Ge V/c, par Bernard Thevenet (Thèse, Paris). Rapport n° 2.334. *Comportement électrochimique du platine en solution d'eau oxygénée*, par Gérard-Hilaire Prost (Thèse, Grenoble). Rapport n° 2.362. *Production d'un champ magnétique de* 1600 000 At/m *dans un milieu non magnétique dont le volume est de* 0,5 dm^3. *Enroulement refroidi à l'hydrogène liquide*, par Paul Garin (Mémoire, Paris).

3° *L'expérience. Intention et information efficace*, par André Cailleux.

4° Les Cahiers techniques du Centre National de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. X. *Les méthodes chimiques de dosage des oligoéléments à usages biologiques*, par Didier Bertrand.

5° *En Torno al ingeniero Canario don Agustin de Bethencourt y Molina*, par Antonio Ruiz Alvarez.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre libre en remplacement de M. *Camille Gutton*, décédé.

Le nombre des présents étant 69, le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour
Nombre de votants.....	68	69
	Nombre de suffrages.	
M. Bernard Halpern...........	33	50
M. Maurice Letort.............	15	14
M. Jean Vernes...............	7	3
M. Jean-Albert Gautier........	5	1
M. André Cailleux.............	4	
M. André Blanc-Lapierre.......	2	
M. Jean-André Thomas........	1	
M. Guillaume Valette..........	1	
M. Auguste Loubatières........		1

(1) t. 256, 1963, p. 4026, séance du 6 mai 1963.

M. **Bernard Halpern**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

DÉLÉGATIONS, DÉSIGNATIONS.

M. **Antoine Lacassagne** est désigné pour représenter l'Académie au **Symposium on the assessment of radioactive body burdens in man** qui aura lieu à Heidelberg en Allemagne du 11 au 16 mai 1964.

M. **Albert Caquot** est désigné à nouveau pour faire partie du Conseil d'administration du Palais de la Découverte pour une nouvelle période triennale.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Physique générale, par l'organe de son doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Gustave Ribaud* :

En première ligne.......... M. **Alfred Kastler**

En deuxième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*.. MM. **René Lucas**, **Jacques Yvon**

En troisième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*.. MM. **Anatole Abragam**, **Bernard Gregory**, **Yves Le Grand**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 5 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sur la profondeur des modules de type fini.*

Note (*) de M. **Jean-Pierre Jouanolou**, présentée par M. René Garnier.

Minorations de la profondeur des modules de type fini sur un anneau nœthérien; applications aux modules sans torsion et à l'étude différentielle des intersections complètes.

1. Soit A un anneau local nœthérien d'idéal maximal $\mathfrak{m}$. Si M est un A-module de type fini, on sait que la profondeur de M [notée $\text{prof}_A(M)$] peut s'interpréter comme le plus petit entier k positif ou nul tel que : $\text{Ext}_A^k(A_{\mathfrak{m}}, M) \neq 0$ (on convient que la profondeur d'un module nul est infinie). On en déduit la

Proposition 1. — *Soient* A *un anneau local nœthérien et* $0 \to M \to N \to P \to 0$ *une suite exacte de* A-*modules de type fini. Alors on a les inégalités suivantes* :

(i) $\text{prof}_A(N) \geqq \inf(\text{prof}_A(M), \text{prof}_A(P))$;

(ii) $\text{prof}_A(M) \geqq \inf(\text{prof}_A(N), \text{prof}_A(P) + 1)$;

(iii) $\text{prof}_A(P) \geqq \inf(\text{prof}_A(N), \text{prof}_A(M) - 1)$.

En particulier, si la suite exacte est scindée,

$$\text{prof}_A(N) = \inf(\text{prof}_A(M), \text{prof}_A(P)).$$

La proposition 1 a comme corollaires les énoncés suivants qui sont des généralisations de résultats de [2] :

Corollaire 1. — *Soit* A *un anneau local nœthérien. Si* M *et* N *sont deux* A-*modules de type fini*

$$\text{prof}_A(\text{Hom}_A(M, N)) \geqq \inf(\text{prof}_A(N), 2).$$

Corollaire 2. — *Soit* A *un anneau local nœthérien. Si* M *et* N *sont deux* A-*modules de type fini,*

$$\text{prof}_A(\text{Ext}_A^1(M, N)) \geqq \inf(2, \text{prof}_A(N) - 1, \text{prof}_A(\text{Hom}_A(M, N)) - 2).$$

Proposition 2. — *Soient* A *un anneau local nœthérien,* M *et* N *deux* A-*modules de type fini. Si* :

(i) $M_{\mathfrak{p}}$ *est libre pour tout* $\mathfrak{p}$ *de* spec (A) *tel que* $h(\mathfrak{p}) \leqq 2$;

(ii) $\text{prof}_{A_{\mathfrak{p}}}(N_{\mathfrak{p}}) \geqq 2$ *dès que* $h(\mathfrak{p}) \geqq 3$;

(iii) $\text{prof}_{A_{\mathfrak{p}}}(\text{Hom}_{A_{\mathfrak{p}}}(M_{\mathfrak{p}}, N_{\mathfrak{p}})) \geqq \inf(3, h(\mathfrak{p}))$,

alors $\text{Ext}_A^1(M, N) = 0$.

Corollaire. — *Soit* A *un anneau local de Macaulay régulier en codimension* 2. *Si* M *et* N *sont deux* A-*modules réflexifs de type fini tels que* $\text{Hom}_A(M, N)$ *soit libre,* $\text{Ext}_A^1(M, N) = 0$.

2. La proposition 1 permet de généraliser certains résultats classiques concernant les modules réflexifs :

PROPOSITION 3. — *Soient* A *un anneau nœthérien intègre et* M *un* A-*module de type fini et sans torsion vérifiant*

$$\mathrm{prof}_{A_\mathfrak{p}}(M_\mathfrak{p}) \geqq 2 \qquad \textit{lorsque} \quad h(\mathfrak{p}) \geqq r \qquad (r \textit{ entier} \geqq 2).$$

Alors

$$M = \bigcap_{h(\mathfrak{p})=r-1} M_\mathfrak{p}.$$

COROLLAIRE. — *Soit* A *un anneau nœthérien intègre et intégralement clos (resp. intègre et de Macaulay). Si* M *est un* A-*module de type fini sans torsion et de dimension homologique r finie,*

$$M = \bigcap_{h(\mathfrak{p})=r+1} M_\mathfrak{p}.$$

3. L'énoncé suivant généralise la proposition 3.4 de [1] :

PROPOSITION 4. — *Soient* A *un anneau nœthérien intègre et* $O \to M \to N \to P \to O$ *une suite exacte de* A-*modules de type fini. Si* :

(i) *il existe un entier r supérieur ou égal à* 2 *tel* $\mathrm{prof}(A_\mathfrak{p}) \geqq 2$ *dès que* $h(\mathfrak{p})$ *est supérieur ou égal à r*;

(ii) N *est sans torsion*;

(iii) M *est un dual*,

alors tout idéal premier associé à P *est de hauteur inférieure ou égale à* $r - 1$.

COROLLAIRE 1. — *Si, de plus,* P *est de torsion, les idéaux premiers associés à* A/ann (P) *sont de hauteur inférieure ou égale à* $r - 1$.

COROLLAIRE 2. — *Pour qu'un anneau nœthérien intègre* A *soit factoriel, il faut et il suffit que tout* A-*module de type fini et de dimension homologique inférieure ou égale à* 1 *ait un annulateur principal.*

Compte tenu du théorème A de [3], on en déduit :

COROLLAIRE 3. — *Soit* A *un anneau local nœthérien factoriel. Si* E *est un* A-*module de type fini et tel que* $dh_A(\Lambda_A(E)) \leqq 1$, *alors* E *est une somme directe de* A-*modules monogènes.*

4. APPLICATION A L'ÉTUDE DIFFÉRENTIELLE DES INTERSECTIONS COMPLÈTES. — Pour simplifier, on supposera donnés dans ce paragraphe deux localités A et B sur un corps k et un monomorphisme $u : A \to B$. A et B seront intègres et le corps des fractions de B sera séparable sur celui de A.

PROPOSITION 5. — *Si* A *est régulière et si* B *est une intersection complète normale sur k, alors les idéaux premiers associés au module de différentielles* $D_A(B)$ *sont de hauteur inférieure ou égale à* 1.

PROPOSITION 6. — *Si* :

(i) A *est une intersection complète sur k régulière en codimension* 2;

(ii) B *est une intersection complète normale sur k*;

(iii) B *est plat sur* A, *alors les idéaux premiers associés à* $D_A(B)$ *sont de hauteur inférieure ou égale à* 1.

Remarques. — 1° La démonstration des propositions 5 et 6 utilise le fait que le module de différentielles absolu d'une intersection complète réduite sur un corps k est de dimension homologique inférieure ou égale à 1.

2° Les propositions précédentes sont à rapprocher du théorème de pureté de Nagata [5] qu'elles entraînent dans des cas particuliers.

On peut enfin interpréter la proposition 2 lorsque M est le module de différentielles d'une localité intègre intersection complète et régulière en codimension 2.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) M. Auslander et D. Buchsbaum, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 81, 1959, p. 749-765.
(2) M. Auslander et O. Goldman, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 97, 1960, p. 1-24.
(3) M. Auslander et D. Buchsbaum, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 104, 1962, p. 517-522.
(4) H. Bass, *Math. Z.*, 82, 1963, p. 8-28.
(5) M. Nagata, *Ill. J. Math.*, 3, 1959, p. 328-333.
(6) P. Samuel, *Modules réflexifs et anneaux factoriels* (*Séminaire Dubreil*, 1964).

(7, *rue Chernoviz, Paris*, 16e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Interpolation pour les opérateurs compacts et pour les opérateurs continus.* Note (*) de M. **Charles Goulaouic**, présentée par M. Jean Leray.

Sous certaines hypothèses fréquemment vérifiables, un espace de Banach réflexif et accessible qui a la propriété d'interpolation pour les opérateurs compacts, relativement à un couple (A_0, A_1) d'espaces de Banach réflexifs et accessibles, a aussi la propriété d'interpolation pour les opérateurs continus, relativement à (A_0, A_1).

On se donne des espaces de Banach A_0, A_1 et des injections continues j_0 et j_1 de A_0 et A_1 respectivement dans un espace $\mathcal{A}$ localement convexe séparé.

On désigne par $A_0 \cap A_1$ le noyau de l'application $(j_1 - j_2)$ de $A_0 \times A_1$ dans $\mathcal{A}$, muni de la topologie induite par $A_0 \times A_1$. On supposera que l'injection de $A_0 \cap A_1$ dans A_i est dense, ce qu'on écrira

$$A_0 \cap A_1 \subsetneqq A_i \qquad (i = 0, 1).$$

D'une façon générale, E et F étant deux espaces de Banach, on notera :

$\mathcal{L}(E, F) = \{$ opérateurs continus de E dans F $\}$;

$L^1(E, F) = \{$ opérateurs nucléaires de E dans F $\}$;

$K(E, F) = \{$ opérateurs compacts de E dans F $\}$

[ou encore, respectivement, $\mathcal{L}(E)$, $L^1(E)$, $K(E)$ lorsque $E = F$]. Ces espaces sont des espaces de Banach respectivement pour : la norme des opérateurs, la norme trace, la norme des opérateurs.

Les espaces $K(A_0)$, $K(A_1)$, $\mathcal{L}(A_0)$, $\mathcal{L}(A_1)$ peuvent être injectés continûment dans $\mathcal{L}_b(A_0 \cap A_1, \mathcal{A})$, espace des opérateurs continus de $A_0 \cap A_1$ dans $\mathcal{A}$, muni de la topologie de la convergence uniforme sur les parties bornées de $A_0 \cap A_1$.

On sait donc définir $K(A_0) \cap K(A_1)$ et $\mathcal{L}(A_0) \cap \mathcal{L}(A_1)$, qui sont aussi :

$$K(A_0) \cap K(A_1) = \{ u = (f_0, f_1) \in K(A_0) \times K(A_1) ; f_0(x) = f_1(x) \text{ pour tout } x \in A_0 \cap A_1 \},$$
$$\mathcal{L}(A_0) \cap \mathcal{L}(A_1) = \{ v = (g_0, g_1) \in \mathcal{L}(A_0) \times \mathcal{L}(A_1) ; g_0(x) = g_1(x) \text{ pour tout } x \in A_0 \cap A_1 \}.$$

On a un plongement continu φ_i de $K(A_0) \cap K(A_1)$ dans $K(A_i)$: $\varphi_i(f_0, f_1) = f_i$ et l'on identifiera parfois $K(A_0) \cap K(A_1)$ avec son image par φ_i $(i = 0, 1)$.

On dira qu'un espace de Banach A a la propriété d'interpolation pour les opérateurs compacts (resp. pour les opérateurs continus) relativement au couple (A_0, A_1) si :

1° $A_0 \cap A_1 \subsetneqq A$;

2° Tout opérateur de $A_0 \cap A_1$ compact (resp. continu) pour les topologies induites par A_0 et A_1, est aussi compact (resp. continu) pour la topologie induite par A.

On dit qu'un espace E est accessible si l'application identique de E dans E peut être approchée uniformément sur tout compact par des opérateurs de rang fini ([1]).

On sait que si E est un espace de Banach réflexif et accessible,

$$K(E) = E' \hat{\otimes}_\varepsilon E \quad \text{et} \quad L^1(E) = E' \hat{\otimes}_\pi E$$

(qui sont respectivement les produits tensoriels complétés injectif et projectif de E avec son dual E'); et alors le dual de K (E) (muni de la norme des opérateurs) est $L^1(E)$ (muni de la norme trace) et le bidual est $\mathcal{L}$ (E) (muni de la norme des opérateurs) ([1]).

On dira que le couple (A_0, A_1) vérifie l'hypothèse (H) d'équiapproximation compacte si : $\forall \varepsilon > 0$, $\forall K_0$ compact de A_0, $\forall K_1$ compact de A_1, on peut trouver un opérateur

$$P(\varepsilon, K_0, K_1) \in K(A_0) \cap K(A_1)$$

tel que

$$\|P(x) - x\|_{A_i} \leq \varepsilon \quad \text{pour} \quad \forall x \in K_i \quad (i = 0, 1).$$

Cette hypothèse (H) est facilement vérifiée dans la plupart des cas; et l'on peut voir que dans le cas $A_0 \subsetneq A_1$, A_0 et A_1 étant toujours des espaces de Banach accessibles, l'hypothèse (H) est une conséquence d'une hypothèse déjà fréquemment rencontrée dans l'étude de l'interpolation, à savoir : Il existe une suite $(P_n)_{n \in \mathbb{N}}$ d'opérateurs de $\mathcal{L}(A_1, A_0)$ qui converge simplement vers l'identité dans A_0 et dans A_1.

THÉORÈME 1. — *Soient* A_0, A_1 *des espaces de Banach réflexifs et accessibles, tels que* $A_0 \cap A_1 \subsetneq A_i$ $(i = 0, 1)$, *et vérifiant l'hypothèse* (H).

Alors tout espace de Banach A *réflexif et accessible qui, relativement au couple* (A_0, A_1), *a la propriété d'interpolation pour les opérateurs compacts, a aussi la propriété d'interpolation pour les opérateurs continus.*

La démonstration repose sur les lemmes suivants :

LEMME 1. — *Sous les hypothèses du théorème* 1, $\mathcal{L}(A_0) \cap \mathcal{L}(A_1)$ *est adhérent à* $K(A_0) \cap K(A_1)$ *dans l'espace* $\mathcal{L}(A_0) \times \mathcal{L}(A_1)$ *muni de la topologie affaiblie correspondant à la dualité*

$$\langle \mathcal{L}(A_0) \times \mathcal{L}(A_1), L^1(A_0) \times L^1(A_1) \rangle.$$

LEMME 2. — *Si* A *est un espace de Banach ayant la propriété d'interpolation pour les opérateurs compacts relativement au couple* (A_0, A_1), *on a une application continue* φ *de* $K(A_0) \cap K(A_1)$ *dans* K (A) *définie par*

$$\varphi(f_0, f_1) = f \in K(A),$$

telle que

$$f(x) = f_0(x) = f_1(x) \quad \text{pour} \quad \forall x \in A_0 \cap A_1.$$

LEMME 3. — *Sous les hypothèses du théorème* 1, *l'application* ${}^{tt}\varphi$, *bitransposée de l'application* φ, *envoie* $\mathcal{L}(A_0) \cap \mathcal{L}(A_1)$ *dans* $\mathcal{L}(A)$ *et est telle que*

$${}^{tt}\varphi(g_0, g_1) = g \in \mathcal{L}(A),$$

avec

$$g(x) = g_0(x) = g_1(x) \quad \textit{pour} \quad \forall x \in A_0 \cap A_1.$$

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) A. GROTHENDIECK, *Produits tensoriels topologiques et espaces nucléaires* (*Memoirs of the Amer. Math. Soc.*, 16), chap. 4 et 5.

(7, *rue Rataud, Paris* 5e).

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espaces de Finsler complets.*

Note (*) de Mlle **M. Fatma Moalla**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Le théorème de Hopf-Rinow s'applique aux espaces de Finsler : la démonstration est analogue à celle faite par G. de Rham (1) dans le cas riemannien.

1. Propriétés des géodésiques d'un espace de Finsler. — Sur le fibré tangent à une variété différentiable F de dimension n on définit une fonction $\mathcal{L}(x\dot{x})$, où $x=(x^1, \ldots, x^n)$ est l'origine du vecteur $\dot{x}=(\dot{x}^1, \ldots, \dot{x}^n)$ tangent en x à F, et vérifiant les propriétés :

P_1. $\mathcal{L}(x, k\dot{x}) = |k| \mathcal{L}(x\dot{x})$ (k, constante réelle);

P_2. $\mathcal{L}(x, \dot{x}) > 0$ pour $\dot{x} \neq 0$ et nulle si et seulement si $\dot{x} = 0$;

P_3. $\mathcal{L}(x, \dot{x})$ est de classe C^3;

P_4. La forme quadratique $g_{ij}(x\dot{x})\,\xi^i\xi^j$, où

$$g_{ij}(x\dot{x}) = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \mathcal{L}^2(x\dot{x})}{\partial\dot{x}^i\partial\dot{x}^j} \qquad \text{et} \qquad \dot{x}\neq 0,$$

est définie positive.

La longueur d'un arc de classe C^1 $t \to x(t) \in F$, $t \in [ab]$, est définie par

$$\int_a^b \mathcal{L}\left(x\frac{dx}{dt}\right)dt,$$

et la distance d entre deux points par la borne inférieure des longueurs des arcs les joignant.

Les équations différentielles des extrémales sont

$$\frac{d^2x^l}{ds^2} = \frac{1}{2}g^{il}\left(\frac{\partial g_{jk}}{\partial x^k} + \frac{\partial g_{kl}}{\partial x^j} - \frac{\partial g_{jk}}{\partial x^l}\right)\frac{dx^j}{ds}\frac{dx^k}{ds} \qquad (s = \text{longueur d'arc}).$$

On adoptera pour géométrie différentielle des espaces de Finsler la théorie de Cartan : Les géodésiques coïncident avec les extrémales et elles se développent sur l'espace euclidien selon des droites.

L'équation différentielle des géodésiques étant une équation différentielle du second ordre, nous avons les résultats suivants (2) :

(1) $\exists$ une région C_A contenant un point A donné tel que tout point dans C_A puisse être relié à A par un arc géodésique et un seul contenu dans C_A. C_A est l'ensemble des points B tels que $d(AB) \leq s(A)$, $s(A)$ étant une fonction continue positive de A sur F.

(2) En appliquant le calcul des variations au cas où l'on passe d'un arc de géodésique AB de longueur $r(xy)$ à un arc de géodésique infiniment voisin AB', on trouve que les géodésiques issues de A sont orthogonales (3) dans C_A aux surfaces $r(xy) = \text{Cte} > 0$ (x fixé). Ces surfaces qui généralisent les sphères géodésiques ont une équation de la forme $\mathcal{L}^2(x, \dot{x}) = \text{Cte} > 0$.

P_4 entraîne que cette surface est convexe. De plus, on a le lemme suivant :

Lemme 1. — *Dans* R^n, *l'ensemble des* $\dot{x}$ *tels que* $\mathcal{L}^2(x, \dot{x}) = \text{Cte} > 0$ (x fixé), *est borné.*

Ce lemme se démontre très simplement ([4]) en utilisant P_1 et P_2.

(1) et P_4 expriment des conditions suffisantes pour prouver que l'arc géodésique joignant x à y dans C_A est le plus court chemin de x à y dans C_A. D'où la conclusion.

(3) $\exists$ une fonction continue $s(x) > 0$ telle que si $d(xy) \leqq s(x)$, y est l'extrémité d'un arc géodésique d'origine x et de longueur $d(xy)$ qui est le seul chemin de longueur $d(xy)$ joignant ces deux points. Il en résulte qu'un chemin de longueur $d(xz)$ joignant deux points x et z quelconques est un arc de géodésique.

(4) Soient $x_h(t)$ et $x(t)$ deux solutions de l'équation différentielle des géodésiques correspondant aux conditions initiales

$$x_h(0) = a, \qquad \left(\frac{dx_h(t)}{dt}\right)_0 = u_h, \qquad x(0) = a, \qquad \left(\frac{dx(t)}{dt}\right)_0 = u.$$

Si $u_h \to u$, en raison de la continuité des solutions relativement aux valeurs initiales et de la continuité de $\mathcal{L}(x, \dot{x})$ il en résulte que dans F, $d(x_h(t)\, x(t)) \to 0$.

(5) Considérons un arc de géodésique AB et supposons qu'il soit possible de le prolonger. Comme l'équation différentielle des géodésiques est une équation différentielle du second ordre sans singularités, cela ne sera possible que d'une seule façon.

2. Le théorème de Hopf-Rinow. — Considérons les quatre propriétés suivantes d'un espace de Finsler connexe F, muni de la distance d :

(*a*) toutes les géodésiques sont infinies dans les deux sens ou fermées;

(*b*) toute suite de points de F qui est une suite de Cauchy est convergente;

(*c*) tout ensemble de points de F qui est borné est relativement compact;

(*d*) deux points quelconques de F peuvent être joints par un arc de géodésique de longueur égale à leur distance.

(*a*) exprime que tout arc de géodésique peut être indéfiniment prolongé, c'est-à-dire que l'espace est géodésiquement complet;

(*b*) exprime que l'espace est métriquement complet;

(*c*) est le théorème de Wierstrass-Bolzano pour l'espace F, et ce théorème est plus restrictif que b dans les espaces métriques;

(*d*) exprime la convexité de l'espace métrique F.

Le théorème de Hopf-Rinow affirme que, de ces quatre propriétés, chacune des trois premières entraîne toutes les autres, lorsqu'il s'agit d'un espace de Rieman connexe.

Ce théorème est encore valable pour un espace de Finsler connexe muni de la distance d.

Démonstration :

$(c) \rightarrow (b)$: Soit (x_n) une suite de Cauchy dans F. La fermeture de (x_n) est bornée, donc compacte d'après (c). D'où il existe une sous-suite de (x_n) convergente. Comme (x_n) est une suite de Cauchy, elle converge elle-même.

$(b) \rightarrow (a)$: Car toute géodésique qui n'est ni fermée, ni infinie dans les deux sens, contient des suites de Cauchy divergentes.

Il suffit donc de prouver que :

$(a) \rightarrow (c)$ et (d) : Appelons vecteur initial d'un arc géodésique le vecteur tangent à cet arc à son origine et ayant le même sens et la longueur. [Dans la théorie de Cartan, la longueur d'un vecteur de composantes $\dot{x}$ tangent en x à une géodésique est $\mathcal{L}(x, \dot{x})$]. (a) entraîne que tout vecteur tangent en un point donné a de F, quelle que soit sa longueur est le vecteur initial d'un arc géodésique unique. (Car les équations différentielles des géodésiques sont du second ordre.) Cet arc peut éventuellement se couper lui-même ou se recouvrir en partie s'il est porté par une géodésique fermée.

Soit S_r l'ensemble des points x de F dont la distance à a est $\leqq r$, et soit E_r l'ensemble des points x de S_r qui peuvent être joints à a par un arc de géodésique de longueur égale à $d(xa)$.

Soit x_h $(h = 1, 2, \ldots)$ une suite de points de E_r et soit T_h le vecteur initial d'un arc de géodésique de longueur $d(ax_h)$ joignant a à x_h. La suite des T_h est une suite de points $\dot{x}_h$ dans l'espace R^n engendré par les dx^h, tels que $\mathcal{L}(a, \dot{x}_h) \leqq r$.

LEMME 2. — *Dans* R^n *l'ensemble des* $\dot{x}$ *tels que* $\mathcal{L}(x, \dot{x}) \leqq r$ *est borné.* (La démonstration est analogue à celle du lemme 1.)

Il en résulte, d'après le théorème de Weierstrass-Bolzano dans R^n, que la suite des T_h admettra au moins un vecteur d'accumulation T. D'après (a), T est le vecteur initial d'un arc géodésique dont l'extrémité x, qui a pu être jointe à a par un arc de géodésique de longueur $d(xa)$ appartient à E_r. D'après (4), x est point d'accumulation de la suite des x_h. E_r est donc un ensemble *compact*.

En vue d'établir la propriété (c), démontrons que $E_r = S_r$.

Cette relation est vraie pour $r = 0$; et si elle est réalisée pour $r > R$, elle est évidemment réalisée pour $r < R$.

Supposons $E_r = S_r$ réalisée pour tout $r < R$.

Tout point x de S_R étant la limite d'une suite de points dont la distance à a est $< R$, ces points appartiennent alors à E_R. Or E_R est fermé $\Rightarrow$ la limite x appartient à E_R. Doù si $E_r = S_r$ est réalisée pour tout $r < R$, elle est réalisée pour $r = R$.

Donc pour démontrer que $E_r = S_r$ dans toute sa généralité, il suffira de montrer que si elle a lieu pour $r = R$, alors l'égalité a encore lieu pour $r = R + s$ $(s > 0)$.

Démontrons d'abord que pour *tout* y *tel que* $d(ay) > R$, *on peut trouver* x *tel que* $d(ax) = R$ *et* $d(ay) = R + d(yx)$ (propriété de convexité).

Quel que soit l'entier h, on peut joindre a à y par une ligne de longueur $< d(ay) + h^{-1}$. Si x_h est le dernier point de la ligne appartenant à $E_R = S_R$ on a $d(ax_h) = R$

$$\widehat{x_h y} = \widehat{ay} - \widehat{ax_h}, \quad \text{or} \quad \widehat{ay} < d(ay) + h^{-1} \quad \text{et} \quad \widehat{ax_h} \geqq R,$$

d'où

$$d(x_h y) < d(ay) + h^{-1} - R.$$

Pour $h \to \infty$, la suite des x_h étant une suite infinie dans le compact E_R, admet au moins un point d'accumulation x et ce point sera tel que

$$d(ax) = R \quad \text{et} \quad d(ay) = R + d(yx).$$

Soit $x \in E_R$. $s(x)$ ([5]) a sur E_R un minimum $s > 0$ (fonction continue définie sur un compact).

Supposons $S_r = E_r$ vraie pour $r = R$, et soit $y \in F$ tel que

$$R < d(ay) \leqq R + s.$$

Comme $d(ay) > R$, $\exists x$ tel que

$$d(ax) = R \quad \text{et} \quad d(ay) = R + d(yx),$$

d'où

$$d(xy) = d(ay) - R,$$
$$d(xy) \leqq s,$$

$d(ax) = R \Rightarrow x \in S_R = E_R$, donc $\exists$ un arc géodésique L′ de longueur $d(ax)$ joignant a à x;

$d(xy) \leqq s \Rightarrow$ d'après (3), $\exists$ un arc géodésique L″ de longueur $d(xy)$ joignant x à y.

La ligne formée par L′ et L″ joint a à y. Comme sa longueur est $d(ay)$, d'après (3), c'est un arc de géodésique.

On a

$$d(ay) \leqq R + s \quad \Rightarrow \quad y \in S_{R+s}.$$

Mais y a pu être joint à a par un arc de géodésique de longueur

$$d(ay) \quad \Rightarrow \quad y \in E_{R+s}, \qquad \text{d'où} \qquad S_{R+s} = E_{R+s}.$$

Un ensemble S_r *borné de* F *est donc compact* (quel que soit r).

Comme $S_r = E_r \Rightarrow$ *deux points quelconques de* F *peuvent être joints par un arc de géodésique de longueur égale à leur distance.*

(*) Séance du 17 février 1964.

([1]) G. DE RHAM, *Comment. Math. Helv.*, 26, 1952.

([2]) Ces propriétés se démontrent par une méthode analogue à celle de De Rham (*Variétés différentiables*, p. 133-134).

([3]) Il s'agit de l'orthogonalité définie dans la théorie de Cartan.

([4]) YANO, *Lie derivatives*, p. 179.

([5]) $s(x)$ définie dans (3).

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Méthodes variationnelles de résolution des équations fonctionnelles. Exemple des systèmes linéaires d'équations intégrales de Fredholm.* Note (*) de M. **Roger Leroy**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Pour une classe assez étendue d'équations fonctionnelles, classe contenant, entre autres, les systèmes linéaires d'équations intégrales de Fredholm, les procédés de discrétisation conduisent à des calculs d'un volume prohibitif.
Les méthodes variationnelles exposées ci-dessous semblent plus économiques.

Dans ce qui suit, nous nous limitons aux équations fonctionnelles de la forme $ay = b$, a étant un élément régulier de $\mathcal{L}$ (E, E), les éléments de l'espace vectoriel E étant des applications de R^p dans R^q, b élément donné de E, on cherche $y \in E$ satisfaisant à l'équation.

E sera supposé muni d'un produit scalaire. On notera $\langle y, z \rangle$ le produit scalaire des éléments y, z de E.

On démontre aisément les résultats suivants :

Si y extrémise la fonctionnelle $\langle ay - b, ay - b \rangle$, alors y est solution de $ay = b$. Dans ce cas, l'extrémum de la fonctionnelle est un minimum et il est nul.

Si a est autoadjoint, c'est-à-dire si $\forall y, \forall z \in E \langle y, az \rangle = \langle z, ay \rangle$ et si y extrémise la fonctionnelle $\langle y, ay - 2b \rangle$ alors y est solution de $ay = b$. Pour chercher le y_M extrémisant l'une de ces deux fonctionnelles on pourra utiliser l'une des deux méthodes suivantes.

Méthode de Ritz-Galerkin. — Elle s'applique chaque fois que le y_M extrémisant la fonctionnelle F peut être approché au sens de la norme de E par une suite de combinaisons linéaires finies d'éléments connus z_i de E, $i = 1, 2, \ldots$, soit

$$y_M = \lim_{n \to \infty} y_n, \qquad \text{avec} \quad y_n = \sum_{i=1}^{i=n} u_i z_i, \quad u_i \in R \ \forall i.$$

Les u_i sont les solutions, s'il en existe, du système $\partial F(y_n)/\partial u_i = 0 \ \forall i$.

Le choix des z_i est arbitraire. Il y aurait pratiquement intérêt à pouvoir choisir parmi les suites z_i possibles, celle rendant la suite y_n aussi rapidement convergente que possible vers y_M.

La méthode de la plus rapide descente permet de construire une telle suite z_i. — Étant donné $y \in E$, on cherche $u \in R$ et z normé $\in E$ tels que $F(y + uz)$ soit extrémum. La méthode s'applique toutes les fois que $F(y + uz)$ est un polynome du deuxième degré en u :

$$F(y + uz) = F(y) + 2uf_1(y, z) + u^2 f_2(y, z)$$

c'est, en particulier le cas des fonctionnelles $\langle ay - b, ay - b \rangle$ et $\langle y, ay - 2b \rangle$. On donne à z une valeur z_0 extrémisant f_1, y étant fixé,

puis à u la valeur $f_1(y, z_0(y))/f_2(y, z_0(y))$ pour laquelle le polynome du deuxième degré en u :

$$F(y) + 2uf_1(y, z_0(y)) + u^2 f_2(y, z_0(y))$$

prend la valeur extrémale $F(y) - (f_1^2(y, z_0(y))/f_2(y, z_0(y)))$. Pour améliorer la précision, on pourra itérer le procédé, soit définir une suite y_n par la relation de récurrence

$$y_{n+1} = y_n - \frac{f_1(y_n, z_0(y_n))}{f_2(y_n, z_0(y_n))} z_0(y_n).$$

Des conditions suffisantes de convergence de cette suite vers un y_M extrémisant F s'écrivent formellement comme dans le cas $p = 1$, $q = 1$ traité dans les travaux cités.

Application de la méthode de Ritz-Galerkin à la fonctionnelle

$$F(y) = \langle ay - b, ay - b \rangle :$$

$$F\left(\sum_i u_i z_i\right) = \sum_{ij} u_i u_j \langle az_i, az_j \rangle - 2\sum_i u_i \langle b, az_i \rangle + \langle b, b \rangle,$$

$$\frac{1}{2}\frac{\partial F}{\partial u_i} = \sum_j \langle az_i, az_j \rangle u_j - \langle b, az_i \rangle \quad \forall i.$$

Désignons par U la colonne des u_i, par B celle des $\langle b, az_i \rangle$, par A la matrice dont l'élément appartenant simultanément à la $i^{\text{ième}}$ ligne et à la $j^{\text{ième}}$ colonne est $A_{ij} = \langle az_i, az_j \rangle$.

A est symétrique :

Si $\det A \neq 0 \Rightarrow \exists A^{-1}$ et les u_i extrémisant $F\left(\sum_i u_i z_i\right)$ sont donnés par $U = A^{-1} B$.

Remarque. — Avec ces notations, on peut écrire

$$F\left(\sum_i u_i z_i\right) = U^*(AU - 2B) + \langle b, b \rangle,$$

U^* désignant la transposée matricielle de U. Si $\det A \neq 0$, on peut écrire

$$F\left(\sum_i u_i z_i\right) = (U - A^{-1}B)^* A (U - A^{-1}B) - B^* A^{-1} B + \langle b, b \rangle,$$

A étant symétrique, définie, positive, cette écriture montre que l'extrémum de $F\left(\sum_i u_i z_i\right)$ est un minimum valant $\langle b, b \rangle - B^* A^{-1} B$. F étant toujours $\geqq 0$, ce minimum est $\geqq 0 \Rightarrow \langle b, b \rangle \geqq B^* A^{-1} B$. Or, si y extrémise $\langle ay - b, ay - b \rangle$, l'extrémum est un minimum et il est nul. C'est vrai en particulier si y admet un développement de la forme

$$\sum_i u_i z_i \Rightarrow \langle b, b \rangle = B^* A^{-1} B.$$

- - - - - - - - - -

La non-nullité de $\langle b, b \rangle - B^* A^{-1} B$ indique que y n'est pas combinaison linéaire de l'ensemble des z_i choisis. Il faut donc, dans ce cas, changer cet ensemble.

Application de la méthode de Ritz-Galerkin à la fonctionnelle

$$F(y) = \langle y, ay - 2b \rangle$$

(a autoadjoint). — L'étude est analogue à celle qui précède :

$$F\left(\sum_i u_i z_i\right) = \sum_{ij} u_i u_j \langle z_i, az_j \rangle - 2\sum_i u_i \langle z_i, b \rangle,$$

$$\frac{1}{2}\frac{\partial F}{\partial u_i} = \sum_j \langle z_i, az_j \rangle u_j - \langle b, z_i \rangle \quad \forall i.$$

On désigne par B la colonne des $\langle b, z_i \rangle$, par A la matrice dont l'élément appartenant simultanément à la $i^{\text{ième}}$ ligne et à la $j^{\text{ième}}$ colonne est $A_{ij} = \langle z_i, az_i \rangle$. a étant autoadjoint, A est symétrique. Si $\det A \neq 0$, les u_i extrémisant $F\left(\sum_i u_i z_i\right)$ sont donnés par $U = A^{-1} B$. Avec ces notations, on peut écrire

$$F\left(\sum_i u_i z_i\right) = U^* (AU - 2B)$$

et si $\det A \neq 0$,

$$F\left(\sum_i u_i z_i\right) = (U - A^{-1}B)^* A (U - A^{-1}B) - B^* A^{-1} B,$$

ce qui montre que si A est définie positive, l'extrémum de $F\left(\sum_i u_i z_i\right)$ est un minimum valant $-B^* A^{-1} B$.

Application de la méthode de la plus rapide descente à la fonctionnelle $F(y) = \langle ay - b, ay - b \rangle$. — Ici

$$f_1 = \langle az, ay - b \rangle, \qquad f_2 = \langle az, az \rangle,$$

on donne à z une valeur z_0 extrémisant $\langle az, ay - b \rangle$, y étant fixé, la suite extrémisante est définie par la relation de récurrence

$$y_{n+1} = y_n - \frac{\langle az_0(y_n), ay_n - b \rangle}{\langle az_0(y_n), az_0(y_n) \rangle} z_0(y_n).$$

Application de la méthode de la plus rapide descente à la fonctionnelle $F(y) = \langle y, ay - 2b \rangle$ (a autoadjoint). — Ici

$$f_1 = \langle z, ay - b \rangle, \qquad f_2 = \langle z, az \rangle.$$

D'après l'inégalité de Schwarz-Bouniakovsky, $\langle z, ay - b \rangle$ est extrémum pour $z = (ay - b)/\| ay - b \|$. La suite extrémisante sera définie par la relation de recurrence :

$$y_{n+1} = y_n - \frac{\langle ay_n - b, ay_n - b \rangle}{\langle ay_n - b, a(ay_n - b) \rangle}(ay_n - b).$$

EXEMPLE DES SYSTÈMES LINÉAIRES D'ÉQUATIONS INTÉGRALES DE FREDHOLM. — Les résultats précédents s'appliquent en particulier si a est l'opérateur défini par

$$ay \equiv y(x) - \int_D K(x, \tilde{x})\, y(\tilde{x})\, d\tilde{x}, \quad \forall y \in E,$$

x étant une colonne de p éléments $x_i \in R$, $i = 1, 2, \ldots, p$, indépendants entre eux;

$\tilde{x}$ étant une colonne de p éléments $\tilde{x}_i \in R$, $i = 1, 2, \ldots, p$, indépendants entre eux et indépendants des x_i;

$y(x)$, une colonne de q éléments dont chacun est une fonction de x à valeurs dans R;

D, un compact de R^p;

dx sera une notation abrégée pour $dx_1\, dx_2 \ldots dx_p$, de même $d\tilde{x}$ pour $d\tilde{x}_1\, d\tilde{x}_2 \ldots d\tilde{x}_p$;

K une matrice de q lignes et q colonnes dont chaque élément $K_{ij}(x, \tilde{x})$, avec $i, j = 1, 2, \ldots, q$ est une fonction de x et $\tilde{x}$ à valeurs dans R;

$y^\star(x)$ désignant la transposée matricielle de $y(x)$, on vérifie sans peine que $\int_D y^\star(x)\, \tilde{y}(x)\, dx$ est un produit scalaire qu'on notera $\langle y, \tilde{y} \rangle$;

a est visiblement linéaire.

On démontre aisément que a autoadjoint $\Leftrightarrow K(x, \tilde{x}) = K^\star(\tilde{x}, x)$, $\forall x$, $\forall \tilde{x} \in R^p$.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) A. O. BOOTH, *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, 2, 1949, p. 460.
(2) J. B. CROCKET et H. CHERNOFF, *Pacific J. Math.*, 5, 1955, p. 33.
(3) H. B. CURRY, *Quart. Appl. Math.*, 2, 1944, p. 258.
(4) L. V. KANTOROVITCH, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 48, 1945, p. 483.
(5) L. V. KANTOROVITCH, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 56, 1947, p. 233.
(6) L. V. KANTOROVITCH, *Uspehi Mat. Nauk. (N. S.)*, 3, 1948, n° 6, (28), p. 89.
(7) P. I. KATCHOUROVSKY, *Moskov. obl. Ped. Inst. im N. K. Krupskoï Outch. Zap.*, 77, 1959, p. 203.
(8) T. C. KOOPMANS, H. RUBIN et R. B. LEIPNIK, *Statistical interference in dynamic economic models*, p. 53-237, Wiley, N. Y., 1950.
(9) KWAN CHAO CHIH, *Acta Math. Sinica*, 6, 1956, p. 638.
(10) M. M. VAINBERG, *Variacionnye metody issledovaniya nelineinyh speratorov, Gosudarstr., Izdat. Techn. Teor. Lit.*, Moscou, 1956.
(11) M. M. VAINBERG, *Soviet Math.*, 1, 1960, p. 1-4.
(12) YOU LUMISTE, *Tartu Gos. Univ. Trudy Extest. Math. Fak.*, 37, 1955, p. 106.

*(Université de Montpellier,
Laboratoire d'Analyse Numérique de la Faculté des Sciences.)*

ASTROPHYSIQUE. — *Photométrie photoélectrique en trois couleurs (U. B. V.) de galaxies elliptiques et spirales.* Note (*) de M. **Joseph-Henri Bigay**, transmise par M. Jean Dufay.

On a mesuré les magnitudes visuelles V et les indices de couleur U-B et B-V d'une cinquantaine de galaxies des classes E, SO et S. L'utilisation de diaphragmes de diamètres croissants a permis d'obtenir la magnitude totale. La relation entre U-B et B-V est donnée par l'équation : (U-B) = — 1,70 (B-V) — 1,08. On a trouvé que les magnitudes visuelles moyennes par minute carrée avaient les valeurs suivantes : 13,35 pour les elliptiques; 13,28 pour les SO et les SB O et 14,23 pour les spirales.

1. Nous avons effectué au foyer Cassegrain (F = 1220 cm) du télescope de 80 cm de l'Observatoire de Haute Provence, les mesures photoélectriques U, B, V, d'une cinquantaine de galaxies des classes elliptique, SO et spirales et appartenant au champ général ou à l'amas *Virgo*. Le photomètre et l'équipement électronique ainsi que les filtres utilisés ont déjà été décrits [1]. Le passage du système photoélectrique au système photométrique U. B. V. est effectué au moyen d'équations linéaires de raccordement établies par l'observation, au cours des meilleures nuits, d'étoiles standard des Pléiades ou de M 39.

Pour isoler la lumière de la galaxie étudiée, on utilise des diaphragmes circulaires interchangeables situés dans le plan focal du télescope et dont les diamètres angulaires sont compris entre 1′ et 5′ environ. Nous avons jugé nécessaire d'effectuer chaque mesure avec toute une série de diaphragmes de diamètres croissants : généralement 4 ou 5, parfois 7 ou 8, pour chaque galaxie. De cette manière, le nombre des objets étudiés a été considérablement réduit, mais il a été possible de suivre avec précision la variation de la magnitude globale en fonction du diamètre apparent et d'obtenir presque toujours la magnitude totale (*fig.* 1).

2. Les résultats de ces mesures seront donnés dans une publication ultérieure plus détaillée. Nous avons fait une étude approfondie des causes d'erreur d'observation susceptibles d'intervenir sur la précision des mesures photoélectriques des galaxies. Elles ont pour origine la correction d'absorption atmosphérique, le manque de précision dans la mise en place de l'image de la nébuleuse au centre du diaphragme, mais surtout la très forte correction due à la luminance du ciel nocturne et la présence toujours possible d'étoiles faibles généralement invisibles et plus ou moins régulièrement réparties dans les aires délimitées par les diaphragmes. Les écarts quadratiques moyens sont très différents suivant la brillance et la magnitude de la galaxie observée. Nous avons trouvé que ces écarts étaient compris entre ± 0,06 et ± 0,01 pour la magnitude V; ± 0,05 et ± 0,01 pour B-V et ± 0,09 et ±0,02 pour U-B.

La comparaison de nos résultats à ceux de G. de Vaucouleurs ([2]) pour quelques nébuleuses communes étudiées avec des diaphragmes de même diamètre angulaire révèle un accord excellent sur les magnitudes et sur les indices de couleur (écarts de quelques centièmes de magnitude seulement et sans aucun caractère systématique). Il semble bien que

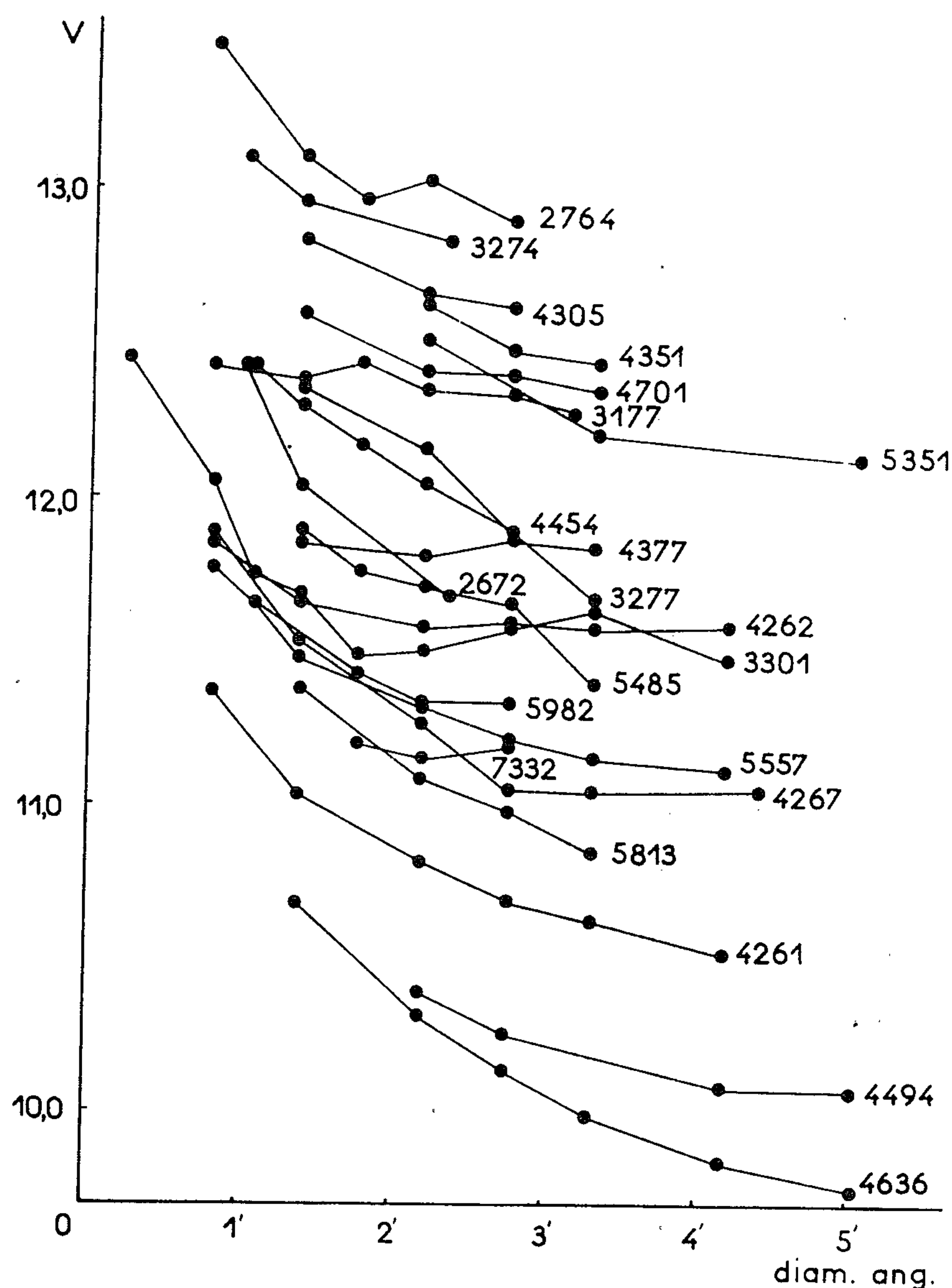


Fig. 1.

malgré la difficulté de ces mesures et les nombreuses causes d'erreur parfois difficiles à éliminer, la précision actuellement atteinte en photométrie globale des galaxies est devenue très satisfaisante. Pour les objets suffisamment brillants, elle atteint presque la précision de la photométrie stellaire, mais ces mesures exigent beaucoup plus de temps.

L'accord de nos résultats avec ceux de E. Pettit ([3]) est sensiblement moins satisfaisant. La comparaison des indices de couleur C. I. de Pettit avec nos indices B-V donne la droite d'équation

$$(\text{C. I.})_{\text{P}} = 1{,}14\,(\text{B-V})_{\text{B}} - 0{,}06, \qquad \text{e. m.} = \pm\, 0{,}05,$$

qui fait apparaître une petite erreur systématique jointe à une dispersion assez grande des points. Il est probable que ces écarts sont dus au fait que le filtre bleu utilisé par Pettit (filtre Schott BG 1 de 1 mm d'épaisseur)

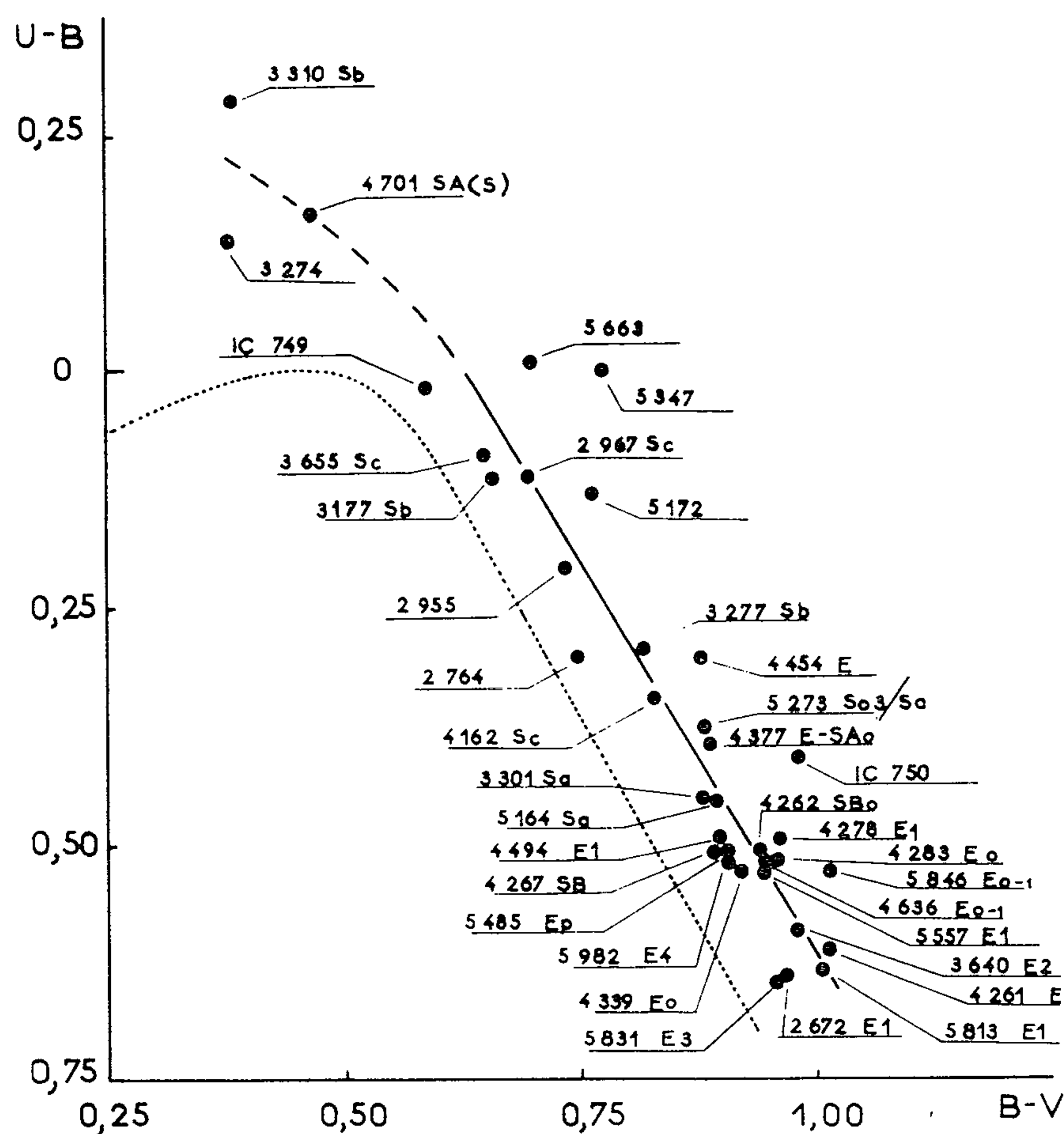


Fig. 2.

a une bande passante beaucoup trop étendue du côté des courtes longueurs d'onde où elle atteint presque la limite de transparence de l'atmosphère. Les inconvénients d'un filtre bleu laissant passer aussi les radiations ultraviolettes ont été nettement mis en évidence par H. L. Johnson ([4]).

3. Le diagramme U-B en fonction de B-V a été établi pour 36 galaxies mesurées dans les trois couleurs (*fig.* 2). La droite tracée à travers les points, par les moindres carrés a pour équation

$$(\text{U-B}) = -1{,}70\,(\text{B-V}) - 1{,}08, \qquad \text{e. m.} = \pm\, 0{,}06,$$

elle est en excellent accord avec celles trouvées par Johnson ([5]) puis par de Vaucouleurs ([2]).

Les galaxies elliptiques les plus rouges se groupent vers le bas du diagramme et les spirales plus bleues garnissent les parties intermédiaires et supérieures. Il serait sans doute possible d'établir une classification cohérente basée sur la position des galaxies dans le diagramme (U-B)/(B-V).

Malgré le nombre élevé de diaphragmes utilisés dans chaque mesure, il n'a pas été possible de déceler de variation sensible des indices U-B ou B-V en fonction du diamètre. Des diaphragmes plus petits, intéressant les parties centrales de la nébuleuse auraient sans doute été nécessaires pour cela.

4. Nous avons calculé la magnitude visuelle moyenne μ_v par minute carrée pour chaque galaxie étudiée, à partir du diamètre angulaire total et de la magnitude visuelle V correspondante. Les valeurs trouvées sont : 13,35 pour les elliptiques, 13,28 pour les SO et SB O et 14, 23 pour les spirales. La luminance moyenne des galaxies elliptiques et SO est donc du même ordre de grandeur que celle du ciel nocturne, celle des spirales, plus de deux fois plus faible.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) *Journal des Observateurs*, 46, 1963, p. 319.

(2) *Lowell Observatory Bulletin*, 4, 1959, p. 105 et *Astroph. J.*, Supplement Series, 5, 1961, p. 233.

(3) *Astroph. J.*, 120, 1954, p. 413.

(4) *Astroph. J.*, 116, 1952, p. 272.

(5) *Lowell Observatory Bulletin*, 4, 1959, p. 115.

(*Observatoires de Lyon et de Haute Provence.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Mécanique de phase : l'atome d'hélium excité.* Note (*) de M. **Jean-Paul Auffray**, présentée par M. Louis de Broglie.

Poursuivant notre étude de l'application de la Mécanique de phase à la description des atomes ([1]), nous présentons aujourd'hui une équation simplifiée applicable aux états excités (1*s*) (*ns*) de l'atome d'hélium.

Notre équation s'écrit, en unités atomiques,

$$(1a)\qquad -\frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_1(r)}{a_1(r)}-\frac{2}{r}-\left\langle\frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_n(r)}{a_n(r)}\right\rangle_n-\left\langle\frac{2}{r}\right\rangle_n+g_n(r)=\mathrm{E},$$

pour l'électron 1*s* et

$$(1b)\qquad -\frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_n(r)}{a_n(r)}-\frac{2}{r}-\left\langle\frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_1(r)}{a_1(r)}\right\rangle_1-\left\langle\frac{2}{r}\right\rangle_1+g_1(r)=\mathrm{E},$$

pour l'électron *ns*, respectivement ([2]). Dans ces équations, où E est l'énergie électronique totale et *r* la distance radiale au noyau, les deux premiers termes représentent, respectivement, le potentiel quantique et le potentiel classique extérieurs agissant sur l'un des électrons; les deux termes suivants représentent les moyennes de ces potentiels pour l'autre électron; le dernier terme, enfin, représente l'interaction des deux électrons et est de la forme

$$(2)\qquad g_m(r)=u_m(r)+w_m(r),$$

où $u_m(r)$ est le potentiel d'interaction classique et $w_m(r)$ le potentiel d'interaction quantique. Nous avons posé

$$(3)\qquad \begin{cases} u_m(r)=v_{mm}(r),\\ w_m(r)=\pm\dfrac{c_{m'}a_m(r)}{c_m a_{m'}(r)}[v_{mm'}(r)-\varepsilon_{mm'}] \qquad (m\neq m'),\end{cases}$$

et

$$(4)\qquad \begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty a_m(r)\,a_{m'}(r)\,r^2\,dr=c_m c_{m'}\,\delta_{mm'},\\ \displaystyle\int_0^\infty \frac{a_m(r')\,a_{m'}(r')}{r_>}\,r'^2\,dr'=c_m c_{m'}v_{mm'}(r),\\ \displaystyle\int_0^\infty a_m^2(r)\,x(r)\,r^2\,dr=c_m^2\langle x(r)\rangle_m,\end{cases}$$

où $r_>$ est le plus grand de r et r' et $m, m'=1, n$. Dans l'expression (3), $\varepsilon_{mm'}=\varepsilon_{m'm}$ est une constante dont la valeur propre s'obtient aisément ([3]). Le signe + d'autre part, correspond aux états singulets, le signe — aux triplets. Ce fait est d'un intérêt particulier. Il révèle, en effet, que le potentiel d'interaction quantique *dépend des spins.*

On notera par ailleurs que, d'après la description fournie par l'équation (1*a*), l'électron 1*s* est *localisé* et l'électron *ns* *fluctuant,* tandis que, d'après l'équation (1*b*), c'est le contraire. Ceci montre clairement que, du

point de vue de la Mécanique de phase, les deux électrons fluctuent, dans l'espace physique, *indépendamment l'un de l'autre*, et nous paraît justifier, physiquement, le rapprochement que nous avons fait entre notre hypothèse et l'hypothèse des fluctuations aléatoires de Bohm-Vigier (4).

Multiplions l'équation (1a) par $a_1^2(r)$ et intégrons. Il vient

$$(5)\qquad -\left\langle \frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_1(r)}{a_1(r)}\right\rangle_1 - \left\langle \frac{2}{r}\right\rangle_1 - \left\langle \frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_n(r)}{a_n(r)}\right\rangle_n - \left\langle \frac{2}{r}\right\rangle_n + \langle g_n(r)\rangle_1 = \mathrm{E}.$$

Nous avons résolu les équations (1) approximativement et obtenu, à partir de l'équation (5), l'énergie des quatre états (1s) (*ns*) les plus bas. Nous présentons les résultats (en unités atomiques) de ces calculs préliminaires, à titre illustratif, dans le tableau suivant (5) :

	Triplets		Singulets	
	E.	Exact (*).	E.	Exact (*).
(1s) (2s)	−2,172	−2,175	−2,157	−2,146
(1s) (3s)	−2,068	−2,069	−2,062	−2,061
(1s) (4s)	−2,036	−2,037	−2,032	−2,034
(1s) (5s)	−2,021	−2,023	−2,019	−2,021

(*) C. L. PEKERIS, *Phys. Rev.* 127, 1962, p. 509.

On voit que notre équation simplifiée permet de calculer l'énergie des états (1s) (*ns*) avec une précision de l'ordre de 0,1 %. Ce résultat confirme que la Mécanique de phase, en ce qui concerne l'atome d'hélium en tout cas, est une méthode puissante et d'application immédiate (6).

Nous donnerons l'équation exacte, décrivant les états excités (*nl*) (*nl'*), à l'occasion d'une publication prochaine.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) J. P. AUFFRAY et M. SOBOL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1589, 1678 et 4143.

(2) Les équations (1 *a*) et (1 *b*) sont couplées et doivent, bien entendu, être satisfaites simultanément.

(3) Par exemple en multipliant les équations (1) par $a_1(r)a_n(r)$ et intégrant.

(4) *Voir* (1), *passim*.

(5) Ces calculs ont été effectués à l'aide de la calculatrice électronique I. B. M. 7094 de l'Institut Courant des Sciences mathématiques.

(6) Ceci n'est pas surprenant car la Mécanique de phase s'efforce de décrire l'atome d'hélium d'une manière *naturelle*, c'est-à-dire en accord avec la représentation spectroscopique de ses états stationnaires. Nous reviendrons sur ce point.

(*Courant Institute of Mathematical Sciences, New York University, New York, U. S. A.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Détermination de la diffusivité thermique du plutonium.* Note (*) de MM. **Antoine Radenac** et **Bernard Hocheid**, présentée par M. Francis Perrin.

Après avoir rappelé le principe de la méthode utilisée pour la détermination de la diffusivité thermique (méthode du signal périodique entretenu), nous donnons les premiers résultats de mesures de cette caractéristique pour le plutonium non allié, à température voisine de l'ambiante.

La valeur moyenne est de 0,02 cm²/s à 4 % près.

La connaissance des propriétés thermiques du plutonium présente un intérêt théorique et pratique pour l'étude de certains problèmes.

C'est pourquoi nous avons entrepris de mesurer la diffusivité thermique du plutonium à température ambiante par la méthode du signal périodique entretenu dont la mise en œuvre est simple et qui, sous certaines conditions, donne une précision très acceptable.

Rappel du principe de mesure. — Lors de la propagation d'une onde thermique dans une barre supposée infiniment longue, la température θ en un point quelconque de celle-ci est donnée par l'équation

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{c\rho}{\lambda}\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{hp}{\lambda s}\theta$$

(h, coefficient de déperdition latérale; p et s, périmètre et aire d'une section droite; λ, conductivité; $c\rho$, chaleur spécifique par unité de volume; x, coordonnée d'espace comptée suivant l'axe de la barre; t le temps).

La température ambiante est supposée constante; elle est prise pour origine des températures. Si la barre est suffisamment longue, la condition aux limites $\theta = 0$ pour $x = L$ peut être obtenue, avec L, longueur de la barre. La recherche des solutions consiste à réaliser à l'origine $x = 0$ un signal périodique (signal émis). Il en résulte en une section droite d'abscisse $x = l$ un signal également périodique (signal reçu) amorti et déphasé.

En désignant par τ la période, on peut écrire que

$$\theta = A_0 e^{-m_0 x} + A_1 e^{-m_1 x} \sin\left(2\pi\frac{t}{\tau} - \mu_1 x\right),$$

m_1 et μ_1 représentant les coefficients d'amortissement et de déphasage.

On obtient par identification les relations suivantes :

$$m_1^2 - \mu_1^2 = m_0^2 = \frac{hp}{\lambda s}, \qquad m_1 \mu_1 = \frac{\pi c\rho}{\lambda \tau};$$

d'où

h/λ, rapport du coefficient de déperdition latérale à la conductivité (sans dimension);

$\lambda/c\rho$, diffusivité thermique en cm².s⁻¹ en unités C. G. S.

Mode opératoire. — La mesure est effectuée dans une enceinte étanche remplie d'argon.

La barre de plutonium brute de coulée a pour longueur 175 mm, pour diamètre 9,5 mm. Deux thermocouples chromel-alumel sous gaine métallique, de diamètre 0,5 mm, coulissent à frottement doux dans deux trous de profondeur 2 mm placés sur la même génératrice du cylindre et distants de 20 mm.

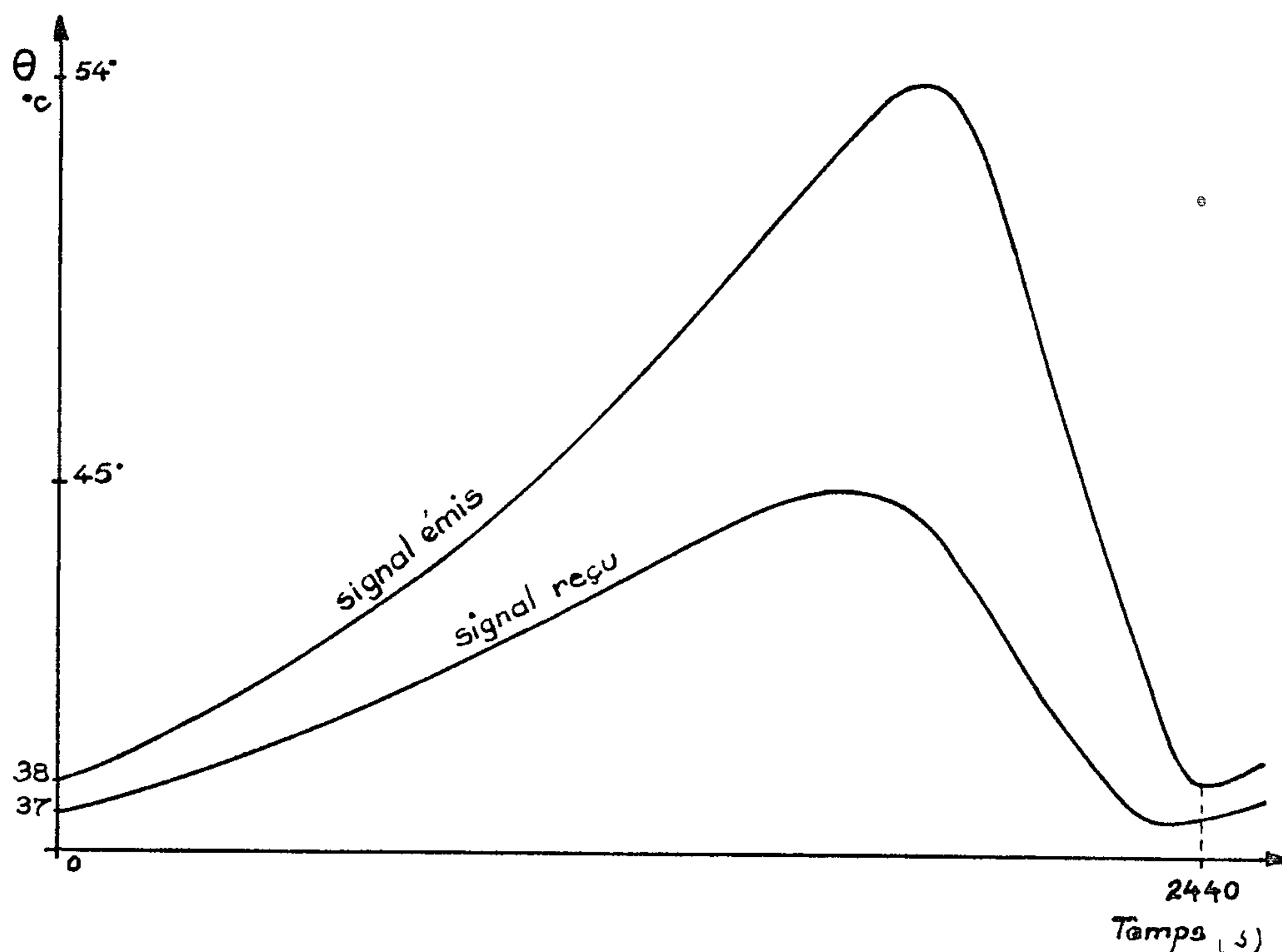


Fig. 1. — Signaux thermiques périodiques sur la barre de plutonium.

La résistance tubulaire chauffante, fixée à l'une des extrémités de la barre, allumée et éteinte selon une loi qui se reproduit périodiquement dans le temps, provoque une perturbation (périodique) en deux points P_1 (signal émis) et P_2 (signal reçu) distants de l.

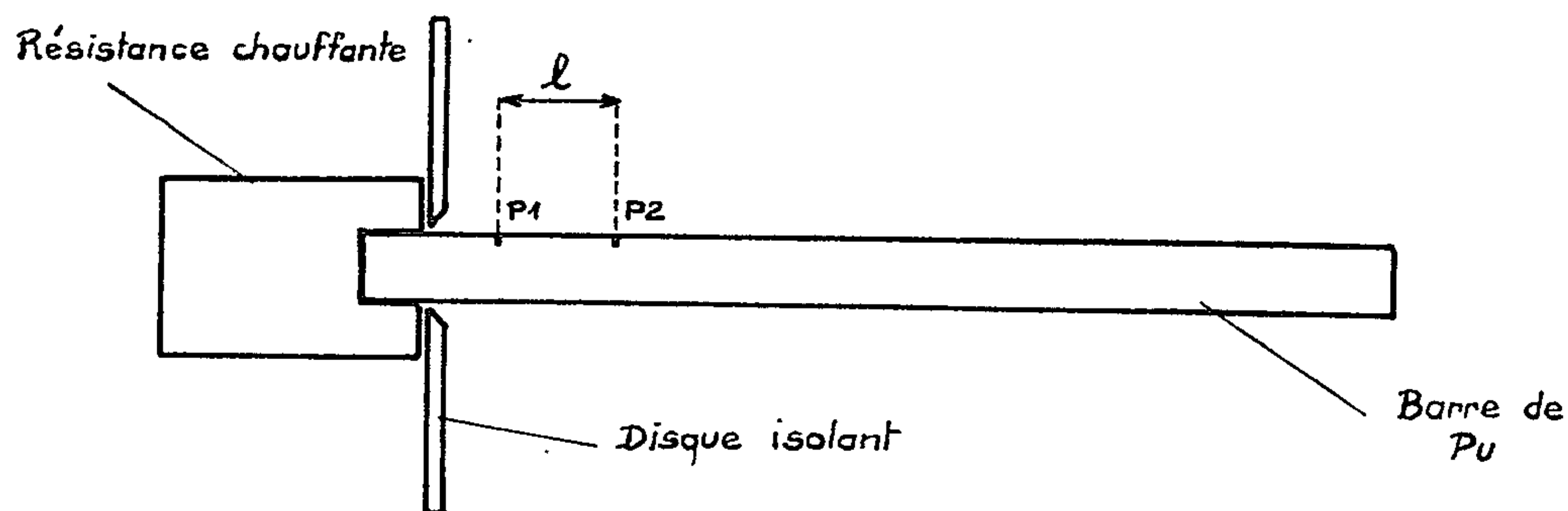


Fig. 2. — Emplacement des thermocouples sur la barre.

Résultats expérimentaux. — Le tableau ci-dessous donne les valeurs expérimentales de la diffusivité thermique du plutonium.

Période τ (s)....................	3390	2520	3210	2440	3030	3490
Diffusivité thermique $\frac{\lambda}{c\rho}$ cm²/s.....	0,0202	0,0203	0,0195	0,0197	0,0203	0,0197

Les températures de la barre à l'extrémité non chauffée ainsi que de l'enceinte sous argon n'ont pratiquement pas accusé de variations.

Les amplitudes des signaux sont comprises entre 10 et 20°C afin d'assurer l'homogénéité des grandeurs physiques et géométriques.

Les résultats expérimentaux sont dans l'ensemble concordants et montrent le bien-fondé de la méthode.

La précision (4 % environ) pourrait être améliorée avec un détecteur et un potentiomètre plus sensibles.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) J. MARTINET, *Contribution à l'étude de la thermocinétique : les méthodes transitoires et leurs applications* (*Thèse Docteur ès sciences*, Paris, 1962).

(2) P. VERNNOTTE, *Thermocinétique* (*Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 224).

ÉLECTRICITÉ. — *Rigidité diélectrique des gaz de combustion d'une flamme air-propane.* Note (*) de M. **Alexandre Pozwolski**, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié le potentiel disruptif dans les gaz de combustion et dans la zone de chimi-ionisation d'une flamme air-propane. Les résultats obtenus s'interprètent par l'émission secondaire à la cathode (théorie de Townsend) et les phénomènes d'excitation cumulatifs au sein du gaz (théorie de claquage par propagation de courant ou " Streamer Theory ").

Le potentiel disruptif V_0 des gaz chauds est considérablement inférieur à celui observé dans les conditions normales [1].

On sait que le claquage d'un gaz obéit à la loi de Paschen d'après laquelle la tension disruptive V_0 est une fonction du produit pd; p, pression du gaz; d, distance des électrodes. Il est évident que V_0 dépend aussi de la nature du gaz et de celle des électrodes.

La théorie de Paschen a été complétée par une théorie qualitative dite « théorie du claquage par propagation de courant » (Streamer Theory) imaginée par Loeb et Meek; cette théorie fait intervenir les phénomènes d'excitation au sein du gaz et rend compte d'anomalies inexplicables par la théorie de Paschen tel que l'effet couronne positif où la cathode n'intervient pas.

Les résultats ci-dessous ont été obtenus à l'aide d'un brûleur fournissant une flamme de prémélange laminaire. Les électrodes sont des disques en acier inoxydable à écartement variable, auxquelles on applique une tension alternative (50 Hz) comprise entre 0 et 5 000 V.

La tension V aux bornes des électrodes et le courant I sont appliqués aux bornes d'un oscilloscope. Il est ainsi possible d'avoir la relation

$$I = f(V) \quad (\textit{fig. } 1).$$

On observe que, sur la figure 1, la caractéristique volt-ampère a une pente négative caractéristique du régime d'arc (I : vertical, 10,5 mA/cm V : horizontal, 1020 V/cm).

La richesse de la flamme a varié entre les limites 0,9 et 1,2.

On a procédé à deux types d'essais :

1. *Électrodes dans la colonne de gaz chauds en aval de la zone de réaction.* — L'influence de la richesse est peu marquée; on observe néanmoins une légère diminution de potentiel disruptif quand la richesse augmente. La variation du potentiel disruptif avec la distance est donnée par la courbe B de la figure 2 [2], tracée pour la richesse unité.

En refroidissant énergiquement par circulation d'eau l'une des électrodes, on a obtenu la courbe A de la figure 2 où l'on remarque une élévation considérable de la tension disruptive. L'effet redresseur correspondant

est bien visible sur l'oscillogramme de la figure 3 (horizontal : temps, 2 ms/cm; vertical : courant, 10,5 mA/cm; tension-pic inférieur : 870 V/cm).

2. *Électrodes dans la zone de chimi-ionisation.* — Des potentiels disruptifs de 1100 V ont été observés pour un espace interélectrode de 1 cm.

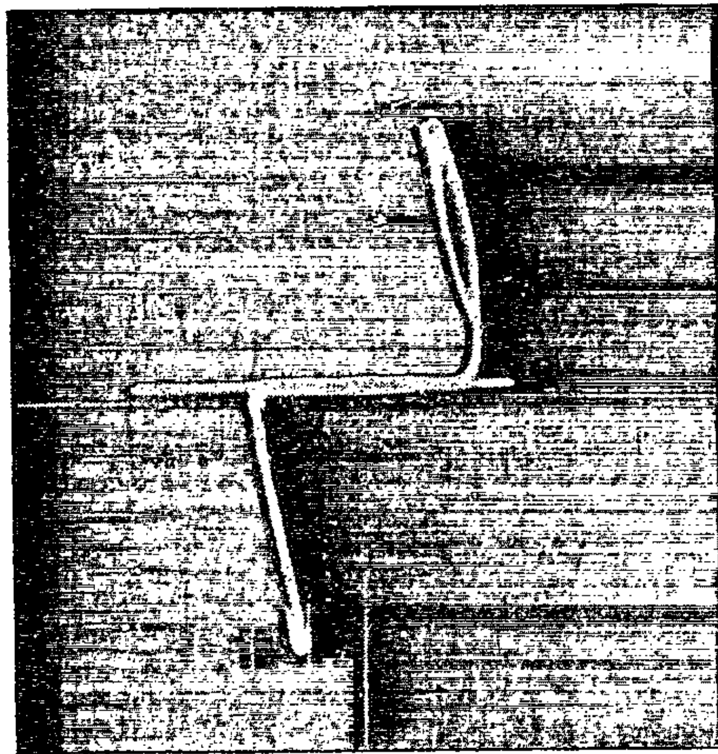


Fig. 1.

La diminution de la densité du gaz consécutive à l'élévation de température ne suffit pas à rendre compte des faibles valeurs du potentiel disruptif mesurées, car elle conduirait à des potentiels disruptifs de 5 kV alors que les potentiels observés varient entre 3 et 1 kV suivant que l'on est en dehors ou dans la zone de chimi-ionisation.

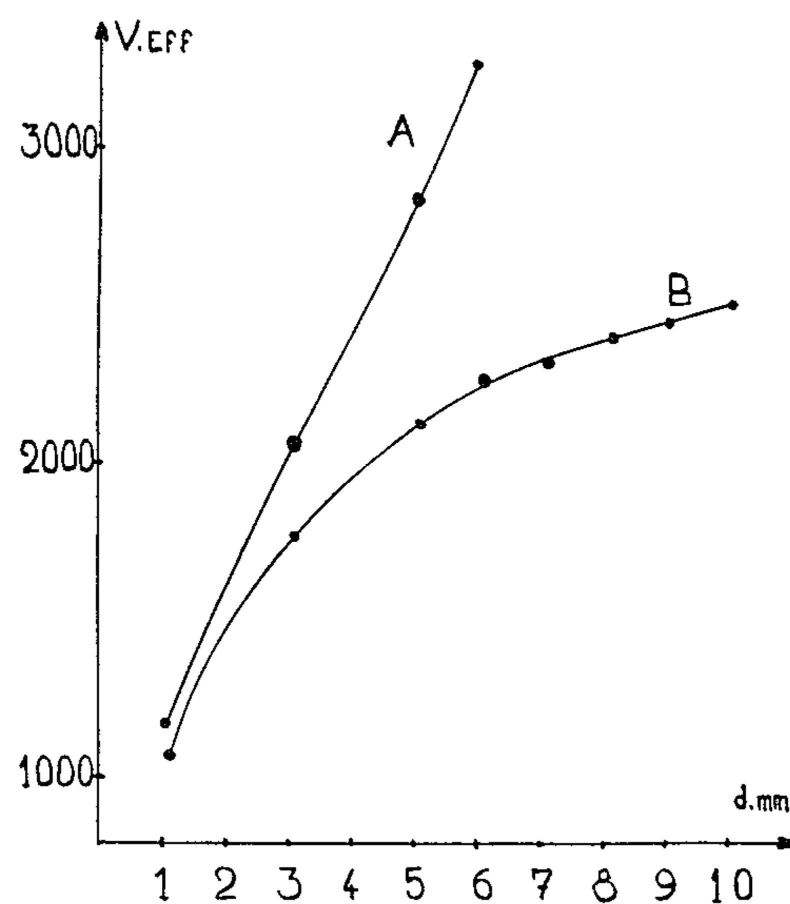


Fig. 2.

La théorie classique de Townsend semble pouvoir s'appliquer à ces essais, en particulier les figures 2 et 3 mettent en évidence l'effet important de la cathode.

Mais, d'autre part, certaines études expérimentales [(3), (4)] montrent que la densité électronique atteint 10^9 électrons/cm^3 dans les gaz de combustion (cette densité pouvant s'élever jusqu'à 10^{12} électrons/cm^3

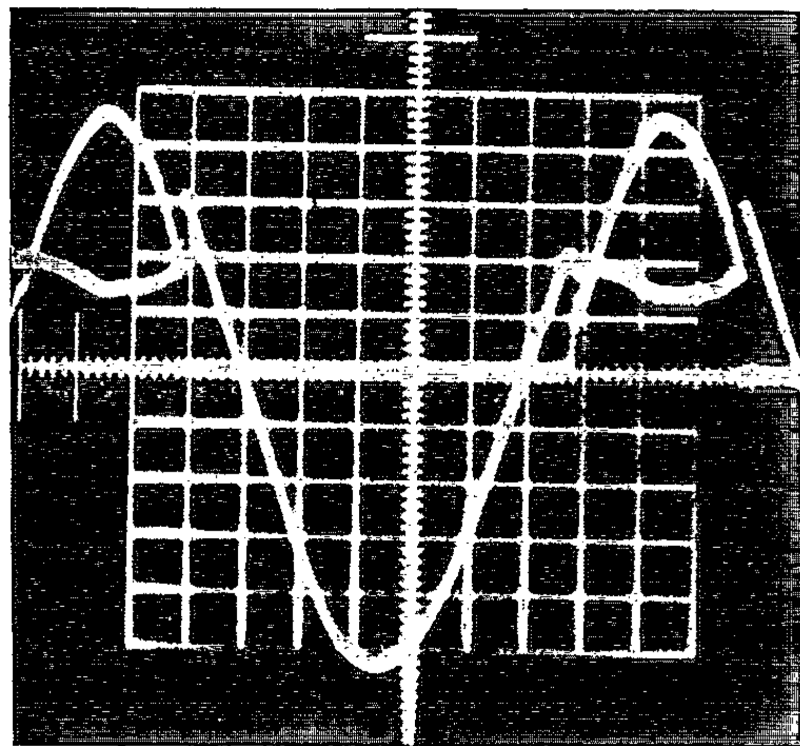


Fig. 3.

dans la zone de chimi-ionisation) où il existe bien davantage de molécules excitées qu'à la température ambiante, aussi, les mécanismes décrits à propos de la " Streamer Theory " doivent jouer un rôle important.

On se trouve vraisemblablement dans une zone de transition où les phénomènes d'émission secondaire à la cathode et d'ionisation en volume jouent simultanément.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) D. W. GEORGE et H. K. MESSERLE, *Nature*, 195, 1962, p. 276-277.

(2) La température de la flamme, mesurée par la méthode du renversement des raies de sodium, était de 1900°C pour le mélange stœchiométrique.

(3) J. PONCELET, R. BERENDSEN et A. VAN TIGGELEN, 4e *Symposium en combustion*, 1953, p. 256-262.

(4) H. F. CALCOLTE et I. R. KING, 5e *Symposium en combustion*, 1955, p. 423.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise, Groupe d'Études M. H. D., C. E. A.-I. F. P.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Réalisation d'un transformateur à enroulements supraconducteurs.* Note (*) de MM. **Alain Mailfert** et **Gérard Fournet**, présentée par M. Jean Wyart.

Après avoir indiqué comment il convient de concevoir un transformateur à enroulements supraconducteurs, nous montrons que le principal avantage de ce type d'appareil semble être l'amélioration de la puissance spécifique par un facteur de l'ordre de 200. Nous décrivons ensuite un transformateur que nous avons réalisé.

La présente Note décrit un transformateur à enroulements supraconducteurs; Mac Fee a déjà étudié [(1), (2)] dans ses grandes lignes les possibilités de réalisation d'un appareil de ce type. Pour montrer comment nous avons été conduits à notre réalisation nous allons analyser successivement la puissance spécifique et les pertes d'un transformateur à enroulements supraconducteurs.

1. Puissance spécifique. — 1.1. *Formules de base.* — La puissance d'un transformateur est proportionnelle à l'induction magnétique à laquelle travaille le noyau. Par analogie avec l'utilisation des supraconducteurs en ce qui concerne les électroaimants, on pourrait penser à supprimer le circuit magnétique, et à réaliser un transformateur fonctionnant par couplage dans l'air de deux enroulements; on pourrait donc avoir une induction dans le « noyau » deux ou trois fois plus grande que pour un transformateur classique. Des considérations non reproduites montrent que cette solution est à rejeter pour la plupart des cas usuels.

Afin d'examiner la manière dont interviennent les différents paramètres régissant la conception d'un transformateur à enroulements supraconducteurs, nous considérons donc un transformateur comportant un circuit magnétique dont la fenêtre, de dimensions données, est entièrement occupée par deux enroulements, l'un primaire et l'autre secondaire, échangeant une puissance apparente de valeur moyenne S et parcourus par des courants de pulsation ω et de même densité J. Dans la suite, les notations employées pour la densité de courant, le champ et l'induction magnétique désigneront les valeurs de crête des grandeurs alternatives sinusoïdales.

En tout point de l'enroulement il existe un champ magnétique, proportionnel à la densité de courant J. Ce champ atteint sa valeur maximale

$$H_{max} = k_1 J, \qquad (1)$$

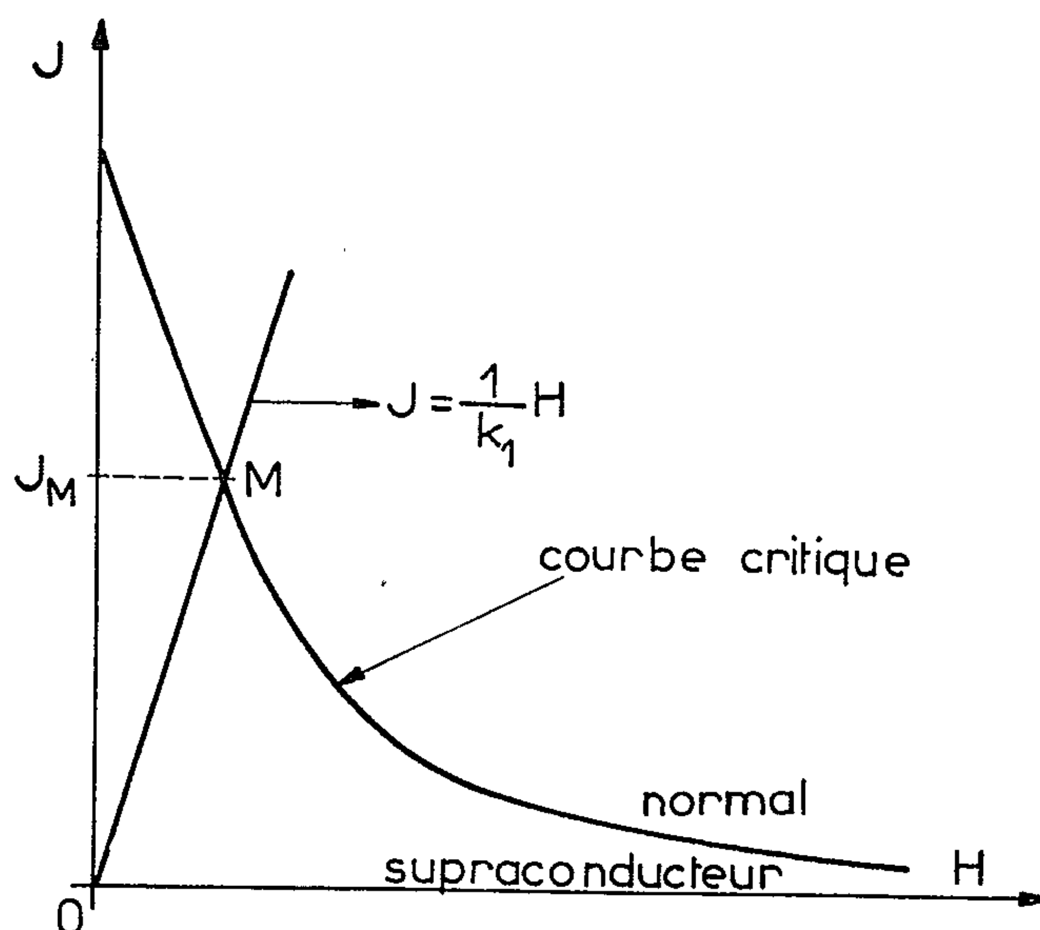
en un point qui dépend de la géométrie des enroulements (par exemple dans les têtes de bobines).

Il est possible de montrer par ailleurs que la puissance apparente spécifique du transformateur, de volume V, peut s'exprimer par

$$\left(\frac{S}{V}\right) = k_2 B_N J \omega, \qquad (2)$$

où k_2 est un paramètre géométrique et B_N l'induction dans le noyau.

1.2. *Utilisation d'enroulements supraconducteurs.* — 1.2.1. *Point de fonctionnement.* — Une substance susceptible d'être supraconductrice ne peut l'être effectivement qu'en dessous d'une température critique (18°K au maximum). Pour un fil d'une bonne substance, maintenu à une température convenable, les états supraconducteurs ne peuvent être observés qu'en deçà d'une courbe limite reliant l'intensité du courant parcourant le fil au champ magnétique auquel il est soumis. Des expériences en champ magnétique et courant sinusoïdaux ont été réalisées ([3]); l'allure générale des courbes correspondantes est représentée sur la figure 1.



Nous pouvons maintenant définir le point de fonctionnement critique M d'un transformateur à enroulements supraconducteurs par l'intersection de la courbe critique avec la droite définie par l'équation (1); la densité de courant dans les enroulements devra au cours du fonctionnement être maintenue inférieure à la densité de courant critique J_M (*figure*).

La puissance spécifique maximale est alors

$$\left(\frac{S}{V}\right)_{max} = k_2 B_N J_M \omega.$$

1.2.2. *Amélioration de la puissance spécifique.* — Dans le cas d'utilisation d'un noyau magnétique, B_N a une valeur maximale fixée par le matériau ferromagnétique. L'obtention d'une grande puissance spécifique

est donc liée à une grande valeur de J_M. La figure 1 montre ainsi qu'il faut réaliser un bobinage correspondant à une petite valeur du paramètre k_1, ce qui oblige à se limiter aux faibles valeurs du champ magnétique.

Le facteur k_1 peut être réduit en utilisant des bobinages entrelacés, c'est-à-dire constitués alternativement de sections d'enroulements primaires et secondaires. On est limité dans cet entrelacement par les distances d'isolement électrique nécessaires entre les sections primaires et secondaires. Il existe en réalité un optimum qui est une fonction de la tension d'utilisation du transformateur.

Les considérations précédentes montrent également qu'il est avantageux d'utiliser pour réaliser les enroulements du transformateur un matériau supraconducteur caractérisé par une grande densité de courant critique aux faibles champs magnétiques. Le niobium et les alliages de niobium-zirconium semblent convenables car ils permettent d'obtenir des densités de courant supérieures à 10^5 A.cm^{-2}. Rappelons que les densités de courant admises dans les transformateurs classiques sont de l'ordre de 500 A.cm^{-2}. En n'envisageant que cet aspect du problème, on voit qu'il est possible d'espérer un gain de 200 dans la puissance spécifique d'un transformateur à enroulements supraconducteurs, par rapport aux transformateurs classiques.

2. PERTES. — Le problème des pertes dans un transformateur à enroulements supraconducteurs se pose sous un aspect particulier : les enroulements doivent être maintenus à une température de quelques degrés Kelvin et seront, dans une réalisation pratique, immergés dans un bain d'hélium liquide à 4,2°K.

2.1. *Pertes dans les enroulements.* — Il existe dans les matériaux supraconducteurs soumis à un champ magnétique alternatif des pertes liées au mode de pénétration du champ magnétique dans le matériau. H. London [4] puis B. B. Goodman [5] ont montré que ces pertes suffiraient à enlever tout intérêt à un transformateur fonctionnant sans circuit magnétique, et avec un champ intense.

Néanmoins, lorsque le champ magnétique est suffisamment faible, c'est-à-dire inférieur à quelques centaines d'œrsteds pour les matériaux supraconducteurs qui nous intéressent, le champ ne pénètre pas et les pertes se réduisent à des pertes de surface, pratiquement négligeables dans notre cas [6].

Ces considérations ne font que renforcer la validité du choix de la zone de fonctionnement définie précédemment.

2.2. *Pertes du dispositif cryostatique.* — Les pertes dans le cryostat sont de deux types : pertes « classiques » par convection, rayonnement, conduction et pertes dues aux traversées de courant. Les techniques de

métallisation des parois, d'enceintes vidées et d'écrans à températures intermédiaires permettent de réduire les pertes classiques.

Les pertes dues aux traversées de courant peuvent elles aussi être ramenées à des valeurs très faibles, par optimisation des traversées et en utilisant l'échange thermique avec l'hélium gazeux [(7), (8)].

3. Réalisation. — Nous avons réalisé, à partir des considérations précédentes, un transformateur de petite puissance à basse tension. Le circuit magnétique de ce transformateur est plongé dans un bain d'azote liquide, les enroulements en alliage de niobium-zirconium (masse totale : 86 g) sont disposés dans un bain d'hélium liquide.

La densité de courant dans les fils est supérieure à 2.10^4 A.cm^{-2} pour la puissance apparente maximale transmise qui est de 2,5 kVA. Le rendement électrique pour une puissance transmise de 2 kW est supérieur à 0,99 et la puissance introduite dans le bain d'hélium liquide (pertes cryogéniques) est alors de 0,4 W. Ces résultats ont été obtenus pour la première fois le 6 novembre 1963.

4. Conclusions. — Notre étude et notre première réalisation montrent la grande amélioration de puissance spécifique qu'on peut attendre des transformateurs à enroulements supraconducteurs par rapport aux transformateurs classiques, et ceci en conservant un bon rendement.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) R. Mac Fee, *Electrical Engineering*, 80, 1961, p. 754.
(2) R. Mac Fee, *Electrical Engineering*, 81, 1962, p. 122.
(3) A. Mailfert, G. Fournet et J. Huret, *Phys. Lett.*, 7, n° 4, 1963, p. 227.
(4) H. London, *Phys. Lett.*, 6, 1962, p. 162.
(5) B. B. Goodman, Communication personnelle (29 janvier 1964).
(6) T. A. Buchold, *Cryogenics*, 3, n° 3, 1963, p. 141.
(7) G. Fournet et A. Mailfert, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4153.
(8) G. Fournet et A. Mailfert, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 103.

(*Laboratoire Central des Industries électriques,
33, avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses.*)

MAGNÉTISME. — *Étude de la dispersion des ondes de spin dans les films minces ferromagnétiques.* Note (*) de MM. **Hubert Pascard** et **André-Jean Berteaud**, transmise par M. Louis Néel.

Après avoir rendu compte d'une étude systématique de l'apparition des ondes de spin stationnaires en fonction de l'épaisseur, les auteurs proposent une explication de la perturbation de la loi de dispersion $\omega \sim k^2$ par l'action du couple électromagnétique. Cette théorie explique bien qualitativement les diverses observations expérimentales.

Nous avons étudié les résonances d'ondes de spin sur 22 films de permalloy (83 % Ni-17 % Fe) évaporés dans un vide de 10^{-5} torr et déposés sur support de verre chauffé à 300°C. Après un recuit de plusieurs heures à 450°C les spectres sont relevés à 9 365 MHz, à la température ambiante. L'épaisseur des films est mesurée par un dispositif interférométrique.

Résultats obtenus. — A. *Modes excités en fonction de l'épaisseur du film* (600 à 6 000 Å). — La loi de dispersion $\omega(k)$ s'écrit, en première approximation $\omega_n = \omega_0 - (2A\gamma k_n^2)/M$ avec $k_n = n\pi/d$ ou, pour ω donné, sous la forme

$$n = d\sqrt{\frac{M(H_0 - H_n)}{2\pi^2 A}}, \qquad (1)$$

H_n valant au minimum $4\pi M$ (champ démagnétisant). L'expression (1) indique le nombre de modes n maximal que peut présenter un film d'épaisseur d : on obtient une droite théorique $n_{max}(d)$ au-dessus de laquelle on ne peut trouver de points expérimentaux (*fig.* 1). Cette droite définit une épaisseur critique d_c en dessous de laquelle il ne peut s'établir d'ondes de spin stationnaires (avec $n = 1$, $A \simeq 10^{-6}$ erg/cm, $4\pi M \simeq 10^4$ gauss, on trouve $d_c \simeq 250$ Å). Expérimentalement, l'épaisseur critique a été trouvée de l'ordre de 600 Å. La figure 1 confirme que le nombre n de modes excités croît avec l'épaisseur d.

B. *Loi de dispersion* $\omega(k)$ *pour les* 10 *premiers films* (600 *à* 3 000 Å). — En utilisant la loi $\omega(k)$ quadratique ([1]), soit $\omega_n = \omega_0 - (2A\gamma k_n^2)/M$, nous avons calculé les indices n des nombres d'onde k_n des différents modes de ces 10 films (tableau I).

On voit que, d'une part, les modes pairs sont aussi bien excités que les modes impairs et que, d'autre part, la loi $\omega \sim k^2$ est parfois perturbée (n non entier). La présence des modes pairs peut s'expliquer par une inhomogénéité des films et par l'existence d'un gradient de champ magnétique H. F. La perturbation de la loi $\omega \sim k^2$ est très importante et nous en avons fait une étude approfondie. Expérimentalement, la perturbation affecte une partie du spectre des films de $d \geq 2\,000$ Å. De plus, pour une épaisseur donnée (supérieure à 2 000 Å), les modes perturbés correspondent à des nombres n croissant avec d. Nous proposons une théorie qui rend compte de ces divers phénomènes.

TABLEAU I.

Épaisseur (Å)	600.	900.	1100.	1250.	1350.			1500.	
$(H_0 - H_n)$ (Oe)	580	250	810	620	1120	540	200	450	130
n calculé	0,92	0,90	1,98	1,97	2,86	1,99	1,21	2,01	1,08

Épaisseur (Å)	1700.			2150.				
$(H_0 - H_n)$ (Oe)	1470	790	370	1400	900	600	390	210
n calculé	4,11	3,03	2,07	5,09	4,08	3,33	2,68	1,97

Épaisseur (Å)	2250.						
$(H_0 - H_n)$ (Oe)	1780	1220	850	560	350	210	100
n calculé	6,01	4,99	4,13	3,36	2,65	2,06	1,41

Épaisseur (Å)	2450.							
$(H_0 - H_n)$ (Oe)	2100	1540	1160	850	610	430	310	150
n calculé	7,06	6,05	5,25	4,50	3,81	3,21	2,72	1,89

Interprétation de la loi de dispersion $\omega(k)$ *observée.* — En tenant compte de la propagation des ondes électromagnétiques dans un ferromagnétique de $\sigma \neq 0$, la loi de dispersion s'écrit [2] :

$$H_n = H_0 - \frac{2Ak_n^2}{M} - \frac{8\pi M}{2 + j\delta^2 k_n^2}, \qquad (2)$$

avec

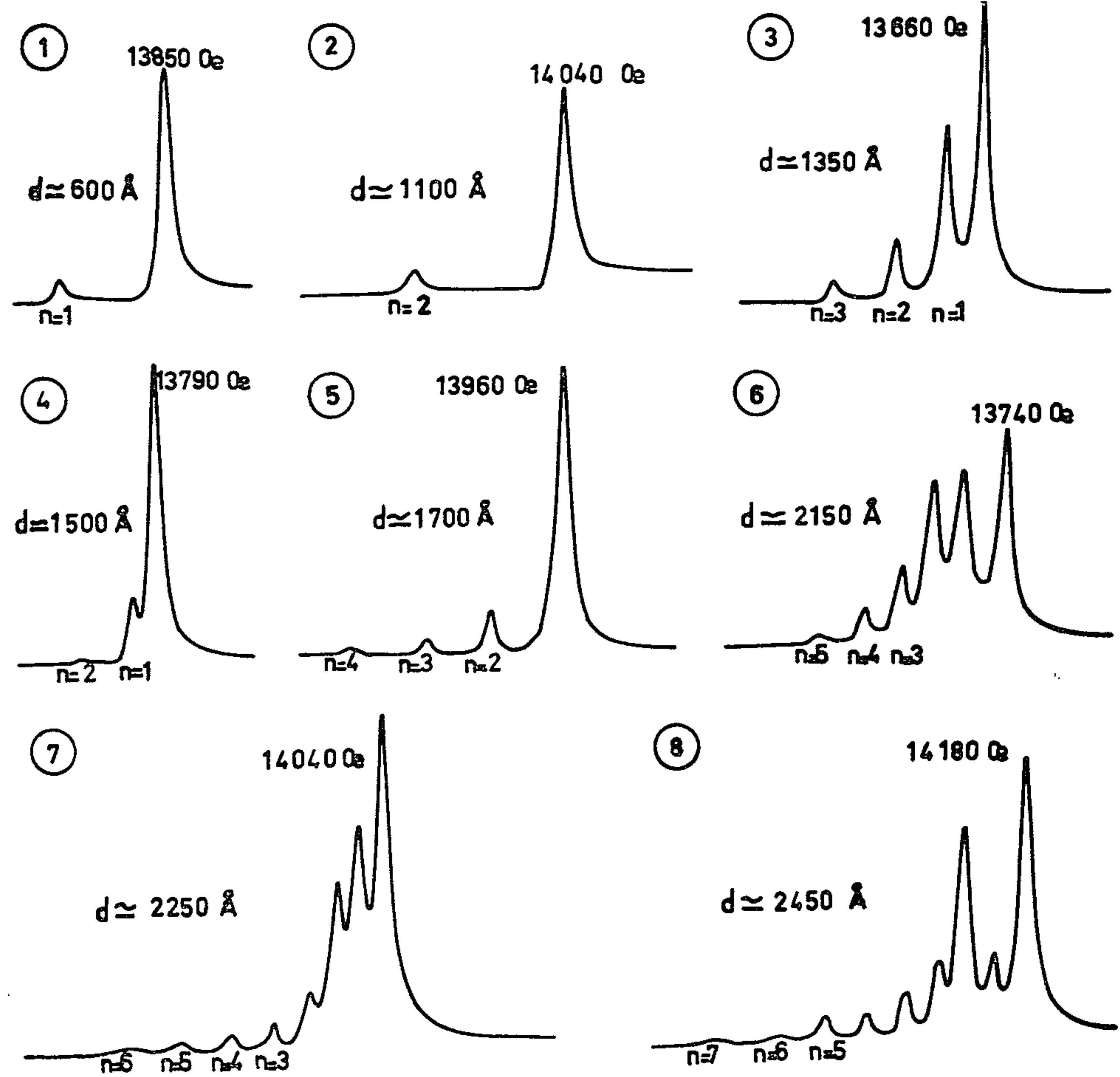
$$\delta = 1\sqrt{\pi\mu\sigma f} \quad \text{(profondeur de pénétration)}.$$

Mais δ, dépendant de μ varie avec le champ continu polarisant H, ce qui modifie grandement les résultats puisque δ peut varier de quelques milliers d'angstroms (hors résonance) à quelques centaines d'angströms (à la résonance) pour un film donné.

Le champ H. F. dans le film est de la forme $h = h_0 \exp[(1 + j)z/\delta]$.

Donc, d'une part son amplitude décroît de h_0 à h_0/e entre $z = 0$ et $z = \delta$, d'autre part, sa phase varie de 0 à 2π lorsque z varie de 0 à $2\pi\delta$: on peut lui associer une pseudo-longueur d'onde $\lambda_{\text{ém}} = 2\pi\delta$. En l'absence de champ h ou dans un champ h pratiquement uniforme, les conditions de précession des spins seraient les suivantes : amplitude nulle à $z = 0$ et $z = d$ [forte anisotropie de surface [3], [4]] et aux nœuds de vibration des modes propres. Bien que non parallèles entre eux, les spins restent dans un même plan à chaque instant (exemple : mode $n = 1$, *fig.* 2). La décroissance de h_0 ne modifie pas notablement ces oscillations propres du film. Par contre, la variation de phase de h induit un déphasage des spins (*fig.* 3) : ceux-ci ne restent plus dans un même plan. L'addition au couple d'échange de ce couple électromagnétique de phase variable avec z produit un mode d'oscillation qui est une combinaison d'un mode d'oscillation propre et d'un mode d'oscillation forcée de longueur d'onde $\lambda_{\text{ém}}$

variable avec le champ polarisant H. Le couple électromagnétique a une intensité faible devant celle du couple d'échange mais les directions d'application étant perpendiculaires, son effet peut être néanmoins très



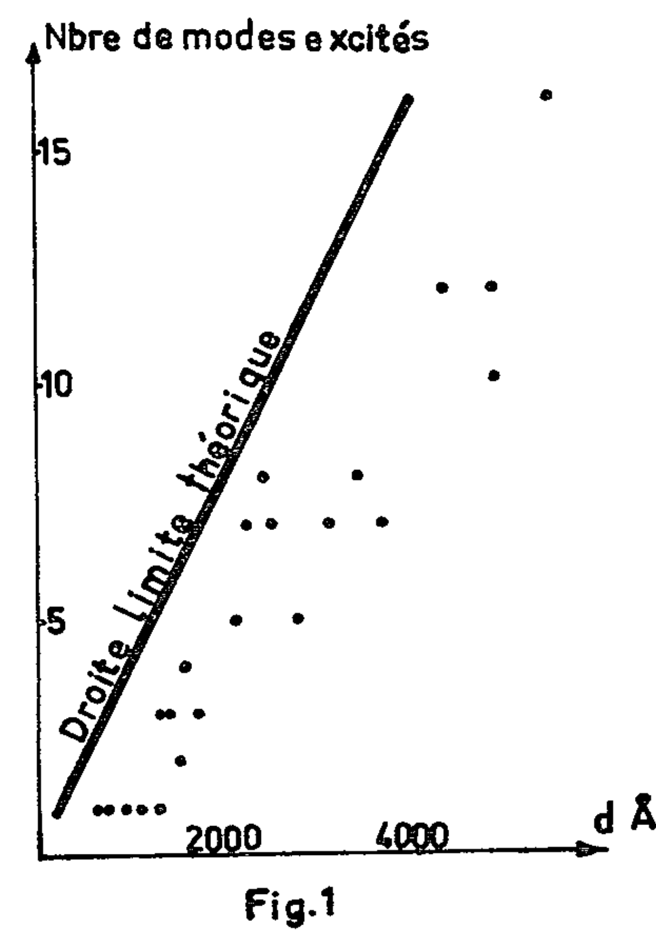


Fig. 1

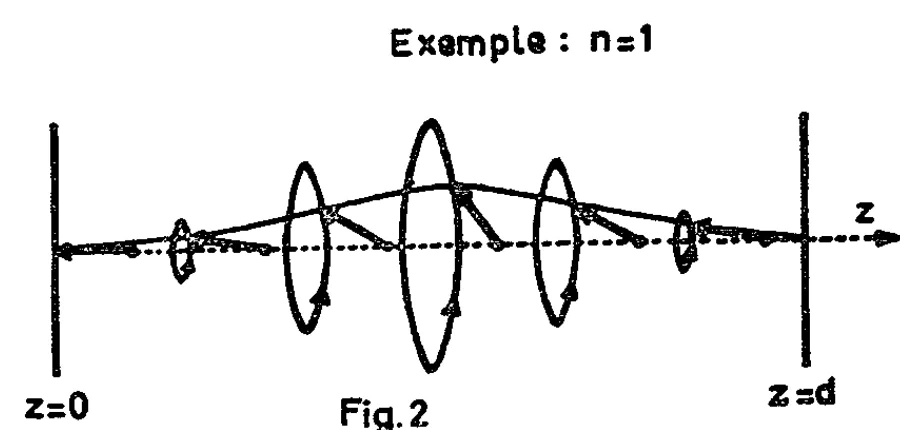


Fig. 2

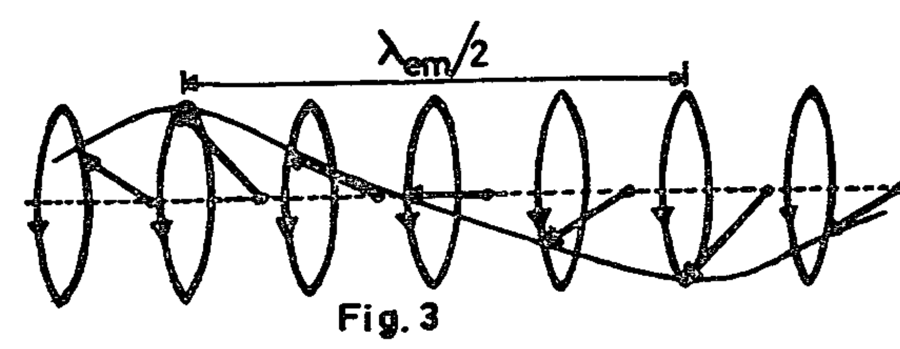


Fig. 3

important. Les conditions aux limites de surface étant fixes, cela doit entraîner une variation des pulsations propres ω_n du film.

On observe habituellement pour un film d'épaisseur moyenne (2 000 à 3 000 Å) une perturbation de la position des raies pour les modes voisins de la résonance [(5), (6)]. La présence du couple électromagnétique de phase variable explique que seuls certains modes soient affectés. En effet, pour un film assez mince, d'épaisseur comprise entre d_{crit} et une valeur de d encore petite devant δ à la résonance ($d_c < d < \delta_{\text{rés}}$), cet effet est négligeable et le spectre ne doit pas être perturbé, ce qui est confirmé par les spectres 1 à 5. Pour un film dont d est comprise entre δ à la résonance et δ loin de la résonance ($\delta_{\text{rés}} < d < \delta_{\text{hors rés}}$), seuls les premiers modes sont perturbés, puisque $\lambda_{\text{ém}}$ à la résonance étant du même ordre de grandeur que d, les modes affectés seront ceux dont le λ_n n'est pas très petit devant $\lambda_{\text{ém}}$. Loin de la résonance, $\lambda_{\text{ém}}$ devient grand devant d et le spectre n'est plus perturbé, ce que confirment les spectres 6 et 7. Lorsque d croît, le nombre de modes perturbés augmente (spectre 8 : modes perturbés jusqu'à $n = 5$).

En conclusion, la perturbation de $\omega \sim k^2$ est essentiellement fonction de l'épaisseur du film par rapport à la profondeur de pénétration et n'est pas exclusivement fonction du voisinage immédiat de la résonance, comme l'ont pensé la plupart des auteurs.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) P. E. TANNENWALD, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1962, B-I suppl., p. 592-599.
(2) P. PINCUS, *Phys. Rev.* 118, n° 3, 1960, p. 658-664.
(3) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 15, n° 4, 1954, p. 225-239.
(4) C. KITTEL, *Phys. Rev.*, 110, n° 6, 1958, p. 1295-1297.
(5) M. H. SEAVEY et P. E. TANNENWALD, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 4, 1959, p. 227 S-228 S.
(6) A. VAN ITTERBEEK et J. WITTERS, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 315-318.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Coefficient d'atténuation d'une onde progressive* T.M$_{01}$ *se propageant dans un guide cylindrique.* Note (*) de M. **Gérard Zepp**, présentée par M. Louis de Broglie.

On se propose d'étudier les modifications qu'il y a lieu d'apporter à l'expression classique de l'atténuation d'une onde progressive de mode T.M$_{01}$ se propageant dans un guide cylindrique conducteur indéfini, d'une part aux fréquences très élevées et, d'autre part, au voisinage de la fréquence de coupure.

Nous cherchons l'atténuation d'une onde progressive de mode T.M$_{01}$ se propageant dans un guide cylindrique indéfini de rayon a, dont la permittivité est ε_0, la perméabilité μ_0, et la conductivité σ. En utilisant un système de coordonnées cylindriques (r, φ, z) l'onde est de la forme $e^{i(\omega t - \gamma z)} f(r, \varphi)$ (l'axe du cylindre est la direction de propagation). Nous recherchons une solution T.M, c'est-à-dire avec $H_z = 0$, d'où, en écrivant les équations de Maxwell dans le vide (intérieur du guide) et dans le métal, et en exprimant la continuité des composantes tangentielles des champs pour $r = a$:

$$\chi \frac{J_0(\chi a)}{J_1(\chi a)} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \chi' \frac{H_0^{(2)}(\chi' a)}{H_1^{(2)}(\chi' a)}$$

avec

$$k^2 = \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0, \qquad k'^2 = \omega^2 \varepsilon \mu_0, \qquad \varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{i\sigma}{\varepsilon_0 \omega}\right)$$

et

$$\chi^2 = k^2 - \gamma^2, \qquad \chi'^2 = k'^2 - \gamma^2.$$

Si l'on pose

$$\gamma = \gamma_0 + \delta\gamma - i\alpha \qquad \text{et} \qquad \chi_0^2 = k^2 - \gamma_0^2$$

(γ_0 est la constante de propagation correspondant à une conductivité infinie), on a

$$\chi^2 = \chi_0^2 - (\delta\gamma - i\alpha)(2\gamma_0 + \delta\gamma - i\alpha) \qquad \text{et} \qquad \chi'^2 = \chi^2 - \frac{ik^2\sigma}{\varepsilon_0 \omega}.$$

La longueur d'onde critique λ_c est définie par $\gamma_0 = 0$, soit

$$k_0^2 = \chi_0^2 \qquad \text{et} \qquad \chi_0 = \frac{2{,}4048}{a}$$

[2,4048 étant la première racine de $J_0(x) = 0$]

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{k_0} = \frac{2\pi a}{2{,}4048} = K a.$$

Si $\gamma_0^2 - \gamma^2 \ll \chi_0^2$, on a

$$\chi \simeq \chi_0 \left[1 - \frac{(\delta\gamma - i\alpha)(2\gamma_0 + \delta\gamma - i\alpha)}{2\chi_0^2}\right].$$

Si γ_0 est assez grand par rapport à α et $\delta\gamma$,

$$\chi \simeq \chi_0 \left[1 - \frac{\gamma_0 (d\gamma - i\alpha)}{\chi_0^2}\right].$$

D'où

$$a\gamma_0(\delta\gamma - i\alpha) \simeq k\sqrt{\frac{\varepsilon_0\omega}{2\sigma}}(1-i) \qquad \left(\chi'^2 \simeq \frac{-k^2\sigma i}{\varepsilon_0\omega} \text{ et } |\chi'|a \gg 1\right)$$

et, en posant $y = \lambda/\lambda_c$, l'expression classique de α

$$(1) \qquad \alpha = \frac{k}{a\gamma_0}\sqrt{\frac{\varepsilon_0\omega}{2\sigma}} = \frac{1}{\sqrt{y}\sqrt{1-y^2}}\,\frac{1}{a^{\frac{3}{2}}\sqrt{\sigma}}\sqrt{\frac{\pi\varepsilon_0}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}\,\mathrm{K}}}.$$

En prenant un guide en cuivre de rayon $a = 2.10^{-2}$ m (on utilise le S.I. rationalisé) et $\varepsilon_0 = 8{,}854.10^{-12}$, $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}$, $\sigma = 6.10^7$, on obtient

$$(1') \qquad \alpha \simeq \frac{2{,}5.10^{-3}}{\sqrt{y}\sqrt{1-y^2}}.$$

L'expression de α est valable si $\alpha\gamma_0/\chi_0^2$ et $\alpha/\gamma_0 \ll 1$.
Or

$$\alpha\gamma_0 \simeq \frac{1}{5}\,\frac{10^{-4}}{y\sqrt{y}} \qquad \text{et} \qquad \frac{\alpha}{\gamma_0} \simeq \frac{10^{-4}\sqrt{y}}{5(1-y^2)}.$$

Quand y tend vers zéro ou vers un, les deux conditions ne sont plus vérifiées simultanément. On trouve finalement que l'expression de α n'est valable que si $1 - 10^{-4} \geqq y \geqq 3.10^{-3}$.

Cas où y est voisin de 1. — On peut alors écrire

$$\chi \simeq \chi_0\left[1 - \frac{(\delta\gamma - i\alpha)(2\gamma_0 + \delta\gamma - i\alpha)}{2\chi_0^2}\right] \qquad \text{et} \qquad |\chi'|a \gg 1.$$

D'où

$$\frac{a}{2}(2\gamma_0 + \delta\gamma - i\alpha)(\delta\gamma - i\alpha) = k\sqrt{\frac{\varepsilon_0\omega}{2\sigma}}(1-i)$$

et

$$\alpha^2 = \frac{-\left(2k\sqrt{\frac{\varepsilon_0\omega}{2\sigma}} + a\gamma_0^2\right) + \sqrt{\left(2k\sqrt{\frac{\varepsilon_0\omega}{2\sigma}} + a\gamma_0^2\right)^2 + \frac{4k^2\varepsilon_0\omega}{2\sigma}}}{2a}.$$

Lorsque y tend vers un, γ_0 tend vers zéro et α tend vers α_l

$$(2) \qquad \alpha_l = \sqrt{\sqrt{2}-1}\left(\frac{\varepsilon_0}{2\sigma}\right)^{\frac{1}{4}}\sqrt{\frac{2\pi}{\mathrm{K}a}\sqrt{\frac{2\pi}{\mathrm{K}a\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}}},$$

$\alpha_l = 3{,}3.10^{-4}$ Np/m avec les valeurs précédentes.

Cas où y est voisin de o. — On a

$$\chi^2 \simeq \chi_0^2 - (\delta\gamma - i\alpha)(2\gamma_0 + \delta\gamma - i\alpha).$$

Quand y tend vers zéro, γ_0 tend vers l'infini. Si $|\chi|a \gg 1$ (mais $|\chi| \ll |\chi'|$), il vient

$$\chi\frac{J_0(\chi a)}{J_1(\chi a)} \simeq \frac{-\chi}{\mathrm{tg}\left(\chi a - \frac{\pi}{4}\right)} = k\sqrt{\frac{\varepsilon_0\omega}{2\sigma}}(1-i).$$

D'où

$$\chi \simeq -k\sqrt{\frac{\varepsilon_0\omega}{2\sigma}}(1+i) = -2{,}40\frac{1}{a^{\frac{3}{2}}\sqrt{\sigma}}\sqrt{\frac{\pi\varepsilon_0}{\sqrt{\varepsilon\mu_0}}}\frac{1}{K}\frac{1}{y^{\frac{3}{2}}}(1+i).$$

Connaissant χ, on en déduit

$$\alpha = \frac{1}{y^2\sqrt{1-y^2}}\frac{1}{a^2\sigma}\frac{\varepsilon_0(2,4)^2}{2\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}. \tag{3}$$

Avec les valeurs numériques précédentes, on trouve

$$\alpha = \frac{3{,}2.10^{-7}}{y^2\sqrt{1-y^2}}. \tag{3'}$$

Cette formule n'est valable que si les conditions de l'approximation sont vérifiées

$$|\chi|a \gg 1, \qquad |\chi| \ll |\chi'| \qquad \text{et} \qquad \frac{\alpha}{\gamma_0} \ll 1.$$

On trouve que (3') est valable si

$$10^{-7} < y < \frac{10^{-3}}{2}.$$

Si $y < 10^{-7}$, il faut d'ailleurs remarquer qu'une théorie maxwellienne n'est certainement pas valable, car λ est alors de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques.

En résumé, si λ tend vers λ_c (y tend vers 1), alors que la formule classique (1) donne pour α une valeur infinie, la formule (2) donne une limite finie. Lorsque λ est voisin de 0 (y voisin de 0), la formule classique donne pour α une valeur proportionnelle à $1/(\sqrt{y}\sqrt{1-y^2})$ tandis que la valeur de α calculée avec la formule (3) est proportionnelle à $1/(y^2\sqrt{1-y^2})$.

(*) Séance du 17 février 1964.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur le principe du « transfert extrémal de l'énergie » dans les systèmes électromécaniques.* Note (*) de M. **Mathieu Marinesco**, transmise par M. Louis Néel.

Le principe dont il s'agit dans cette Note, faisant suite à une Note antérieure ([1]), régit ceux des changements d'état des électroaimants s'accompagnant d'une transformation périodique d'énergie électrique en travail mécanique.

Les principes variationnels pour les systèmes électromécaniques, couplés (systèmes non linéaires) ne constituent point une simple forme différente d'expression des lois générales régissant les phénomènes qui se passent dans ces systèmes, comme pour le cas des systèmes linéaires, mais ils sont plus riches en contenu, permettant de prévoir de nouvelles propriétés de ces systèmes.

C'est ainsi que, tandis qu'en *mécanique*, le « principe de la moindre action » est une conséquence directe des lois générales de la mécanique, et peut être employé tout aussi bien que le principe de la conservation de l'énergie, ou les principes newtoniens, pour déterminer d'une manière univoque le mouvement d'un système, en partant de certaines conditions initiales, en *électromagnétisme*, pour les systèmes complexes, non linéaires, électromécaniques, le principe de la conservation de l'énergie, seul, ne suffit pas à déterminer d'une manière univoque le changement d'état du système. Il faut le compléter par le principe du « transfert extrémal de l'énergie ». Le changement d'état d'un tel système est déterminé d'une manière univoque, comme étant celui qui, parmi l'infinité d'états possibles, compatibles avec la conservation de l'énergie, met en jeu le maximum possible d'énergie transférée.

Dans notre première Note, nous avons admis, implicitement, pour le calcul du travail des forces électromagnétiques en fonction de l'amplitude des oscillations, que le passage de l'électroaimant d'un état à celui infiniment voisin, supérieur, se fait suivant un accroissement extrémal de l'énergie — ce qui était, à cette date, une simple hypothèse — vérifiée indirectement dans ses conséquences.

Dans ce qui suit, en érigeant cette hypothèse au rang d'un principe, applicable à l'ensemble des systèmes électromécaniques couplés, nous allons l'utiliser à la prévision de nouveaux phénomènes dont ces systèmes peuvent être le siège.

A cette fin, considérons une lame élastique (*fig.* 1) encastrée à l'une de ses extrémités o dont l'autre, se déplaçant en face d'un entrefer δ, faisant partie d'un circuit magnétique M, fait varier la réluctance de ce dernier, et supposons les enroulements b alimentés en courant alternatif, redressé.

Nous nous trouvons ainsi dans des conditions toutes pareilles à celles de l'électroaimant du type à noyau plongeur faisant l'objet de notre Note précédente. Il s'ensuit que la lame, tout comme le noyau plongeur, quittera spontanément sa position centrale d'équilibre stable (dans les conditions normales) et atteindra un second état d'équilibre *dynamique* stable, caractérisé par un régime oscillatoire d'amplitude constante et de fréquence égale à la moitié de celle des impulsions du courant d'alimentation. C'est ce que l'expérience confirme pleinement.

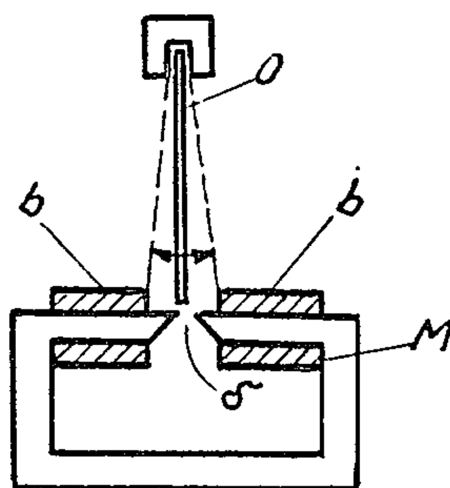


Fig. 1.

Il y a tout de même une différence (non essentielle) entre les oscillations du noyau et celles de la lame qui sont d'amplitude dépassant de beaucoup la zone le long de laquelle s'exerce l'influence des forces électromagnétiques, tandis que le noyau est sous l'influence de ces forces sur tout son parcours.

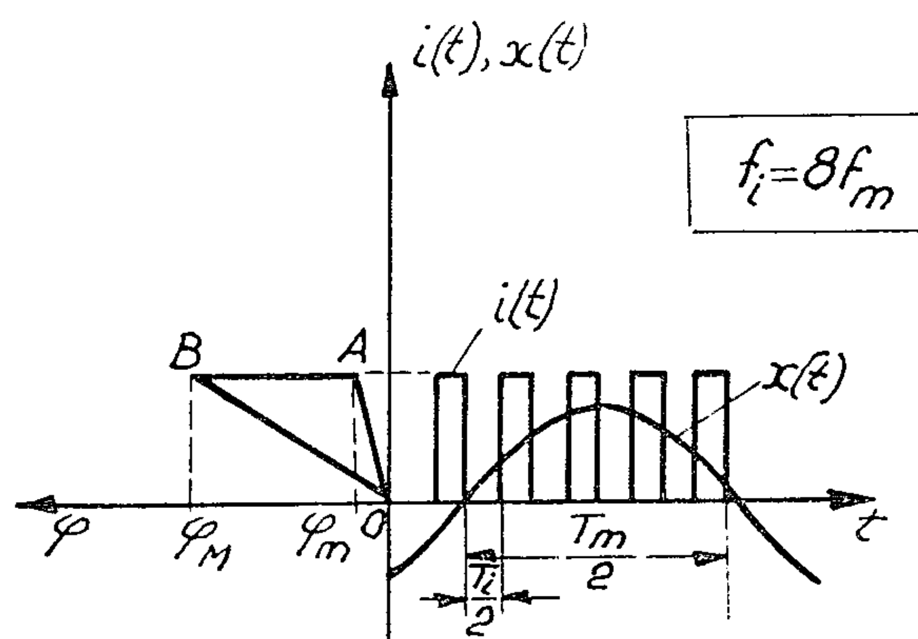


Fig. 2.

Examinons, à la lumière du nouveau principe, s'il y a lieu de considérer d'autres régimes d'oscillations possibles de ces systèmes.

Supposons en effet que la lame entre dans un régime oscillatoire tel qu'entre la fréquence des impulsions f_i et celle des oscillations f_m on ait la relation

$$f_i = 2nf_m \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

et que la disposition temporelle des deux variables $i(t)$ et $x(t)$, l'une par rapport à l'autre, soit celle illustrée sur la figure 2.

Dans ces conditions, on voit immédiatement qu'il s'agit d'un transfert extrémal de l'énergie électrique en travail mécanique, puisque d'un côté la force électromagnétique est appliquée à l'armature au moment où sa vitesse est maximale et dans le sens de cette vitesse et, d'autre part, le cycle OABO décrit conjointement, dans le plan des phases (φ, i) est un cycle extrémal. Pour tout autre rapport des fréquences et disposition temporelle de $i(t)$ et $x(t)$, le cycle s'inscrit à l'intérieur du cycle limite OABO et la force n'agit pas toujours dans le sens de la vitesse et au moment de sa valeur maximale.

L'examen du courant et du mouvement à l'oscilloscope nous a permis de vérifier la disposition temporelle illustrée dans la figure 2, dans tous les cas, n étant un entier quelconque.

Voilà donc la manière dont le principe du « transfert extrémal » nous a révélé une infinité de changements d'états nouveaux, possibles, dont l'existence a été mise en évidence expérimentalement; ce ne sont d'ailleurs pas les seuls; nous reviendrons là-dessus, par la suite.

A un examen plus approfondi, le principe que nous venons d'énoncer, vérifier et mettre en œuvre, est une expression de l'univocité de l'effet se rapportant à la cause, donc une conséquence du principe de causalité.

Supposons, en effet, une disposition temporelle de $i(t)$ par rapport à $x(t)$, obtenue par une translation à gauche ou à droite de l'une de ces variables par rapport à l'autre, à partir de la disposition extrémale (*fig.* 2).

Pour ces deux dispositions différentes (gauche ou droite), la *puissance* transférée est la même, mais plus petite que « l'extrémale ». Il s'ensuit qu'une même cause pourrait produire deux effets distincts, contrairement à l'univocité requise par le principe de causalité.

La seule possibilité d'échapper à cette contradiction est le transfert extrémal qui lui seul, réalise un effet unique.

Les changements d'état que nous venons de mettre en évidence, au moyen du principe du « transfert extrémal », ont été utilisés à la construction de nouvelles machines électriques.

(*) Séance du 17 février 1964.

[1] M. Marinesco, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3578.

(*rue Julius Fucic* 27, *Bucarest*, *Roumanie*.)

LUMINESCENCE. — *Étude dynamique de la photoluminescence d'un* ZnS, Cu, *excitée par une lumière ultraviolette modulée.* Note (*) de Mlle **Françoise Le Saos**, Mme **Janine Toupin** et M. **Pierre Thureau**, transmise par M. Léopold Escande.

L'étude du déphasage d'une émission photoluminescente, par rapport à l'excitation ultraviolette modulée en amplitude, permet de mettre en évidence le comportement des bandes élémentaires [(1), (2)]. Les extrémums des variations de l'angle de phase en fonction de la température sont en outre plus accusés que ceux de la modulation (3), offrant ainsi plus de sensibilité pour l'étude énergétique des niveaux.

Nous avons étudié principalement un sulfure de zinc hexagonal, activé au cuivre, dont l'émission photoluminescente se décompose à la température ambiante en deux bandes principales centrées respectivement à 530 et 440 mμ.

La lumière excitatrice fournie par une lampe ultraviolette alimentée à 50 Hz est modulée à 100 Hz de façon sensiblement sinusoïdale.

La lumière de photoluminescence est analysée par un spectrophotomètre équipé d'un photomultiplicateur. A la suite d'un convertisseur d'impédance, on sépare la composante alternative de la composante continue du signal, avant d'attaquer l'une des entrées d'un phasemètre, à travers un amplificateur sélectif accordé sur 100 Hz.

L'autre entrée du phasemètre est reliée à un amplificateur sélectif similaire qui reçoit la tension de modulation d'une cellule à vide excitée par la lumière ultraviolette. Un réglage de phase assure le zéro de phase.

L'angle de phase a été étudié ainsi pour diverses longueurs d'onde en fonction de la température.

Les courbes (*fig.* 1) donnent l'évolution de cet angle de phase en fonction de la longueur d'onde pour diverses températures.

On remarque nettement les paliers sur les ailes du spectre, qui correspondent à des portions quasiment isolées des bandes élémentaires. Par contre, la région de transition donne une évolution rapide qui correspond à la résultante des deux signaux des deux portions de bandes élémentaires dont les angles de phase ont même différence, mais dont le rapport des amplitudes respectives varie très vite.

Le palier est nettement souligné à haute température où ne subsiste pratiquement plus que la bande de plus grande longueur d'onde.

En ce qui concerne l'évolution de la phase avec la température pour une longueur d'onde déterminée (*fig.* 2), les extrémums qui apparaissent sont beaucoup plus marqués que ceux enregistrés sur la modulation (*fig.* 3); les températures correspondantes présentent un certain décalage, normal, car la phase de la résultante de deux grandeurs vectorielles peut varier

notablement sans que l'amplitude de la même résultante soit sensiblement modifiée.

On remarque un échelonnage des phases comme des modulations, avec la longueur d'onde, qui rend nettement compte des phosphorescences différentes des deux bandes élémentaires.

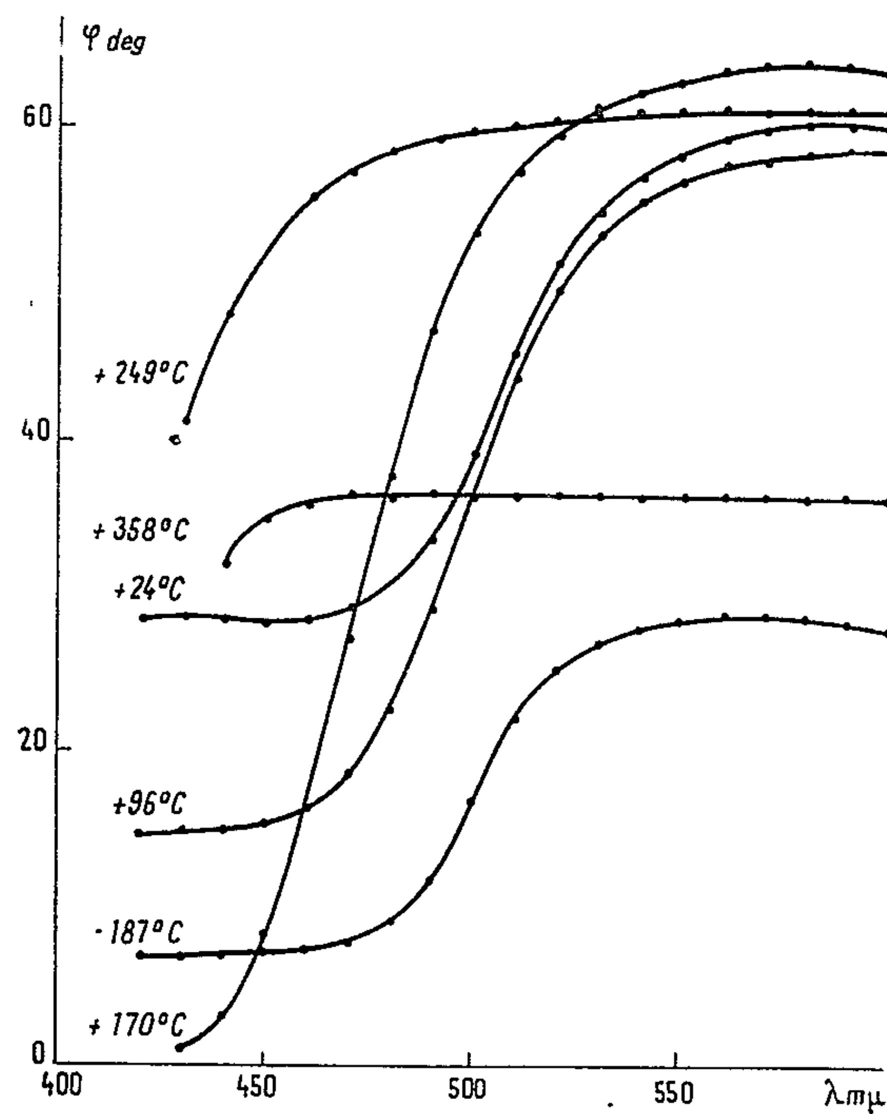


Fig. 1.

Pour obtenir un ordre de grandeur des différentes durées de vie, nous avons étudié le paramètre de modulation (amplitude maximale de la composante alternative de l'émission/amplitude moyenne de l'émission),

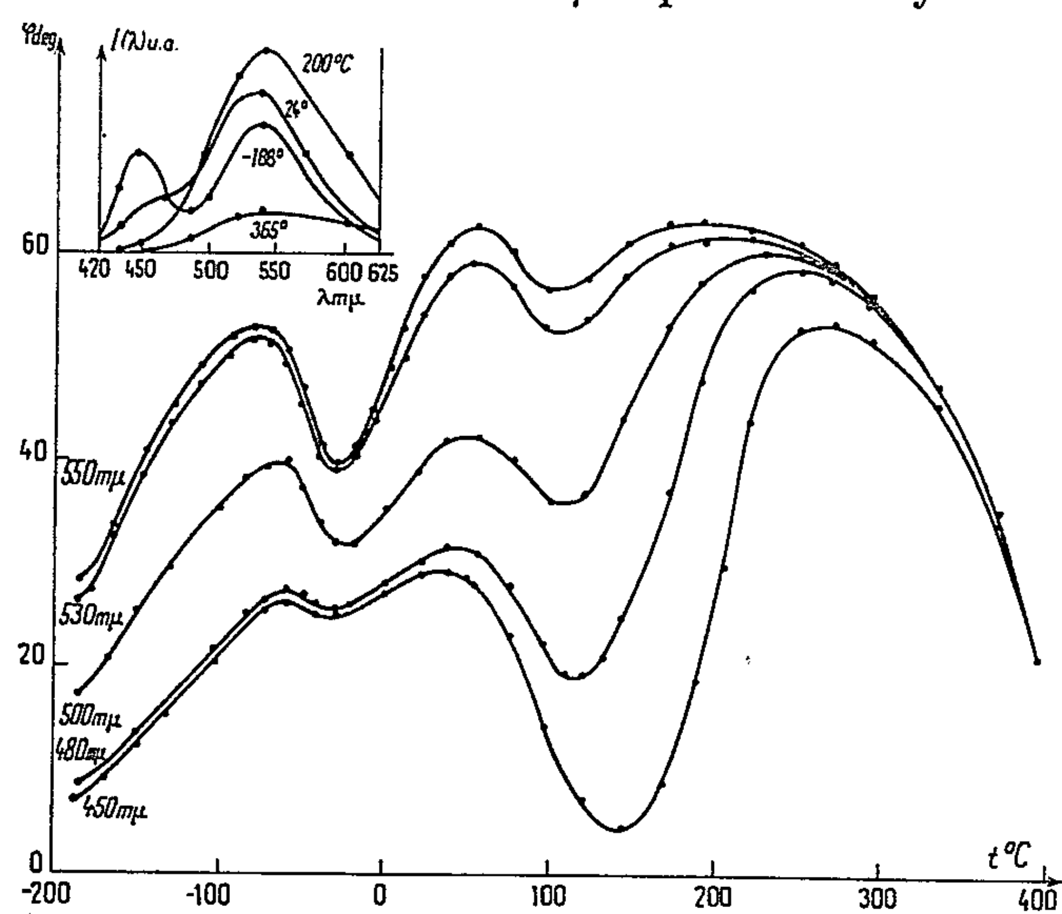


Fig. 2.

en excitant la luminescence par une lumière ultraviolette modulée, d'intensité moyenne constante, de fréquence $N = \omega/2\pi$ variable entre o et 600 Hz.

Si l'on admet que le phénomène est monomoléculaire [(4), (5)] on obtient pour le paramètre de modulation m (6) :

$$m^2 = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + \omega^2 + \dfrac{\omega^2}{\omega^2 + p^2}(\beta^2 + 2\beta\alpha + 2\alpha p)},$$

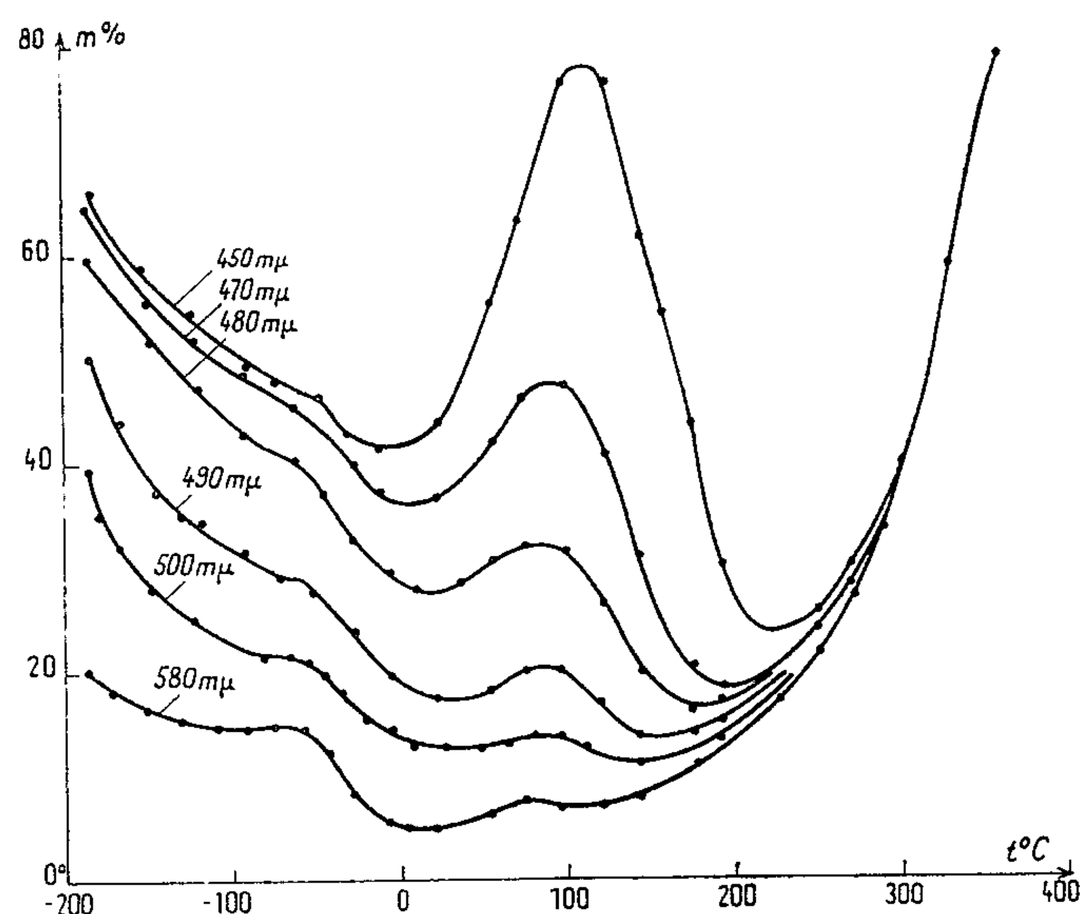


Fig. 3.

α et β représentent pour un électron excité, la probabilité de retomber respectivement sur un niveau fondamental et sur un niveau piège.

p représente la probabilité de transition d'un niveau piège sur un niveau excité.

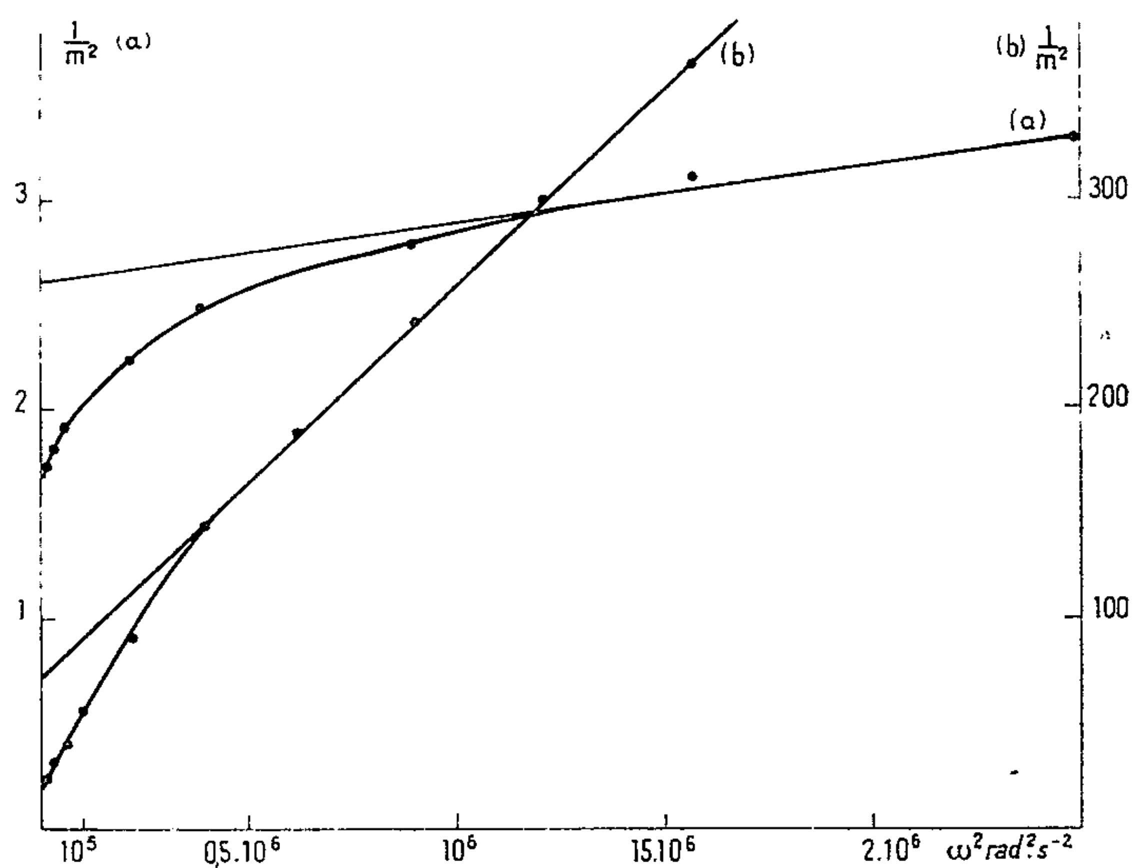


Fig. 4.

En traçant la courbe

$$\frac{1}{m^2}=f(\omega^2)$$

on fait apparaître une asymptote dont le coefficient angulaire $1/\alpha^2$ permet d'évaluer ensuite p et β.

Les résultats obtenus ainsi pour les longueurs d'onde $\lambda_1 = 420$ mμ (*fig.* 4*a*) et $\lambda_2 = 560$ mμ (*fig.* 4*b*) donnent pour valeur moyenne à la température ambiante :

	λ_1.	λ_2.
α	1 900	75
β	1 100	600
p	350	200

Ces résultats montrent nettement que pour la bande de grande longueur d'onde, les transitions sont moins actives que pour la bande de courte longueur, moins phosphorescente (7).

Résultat que confirme l'évolution de la phase en fonction de la longueur d'onde.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) M. P. LORD et A. L. G. REES, *Proc. Phys. Soc.* (London), 58, n° 327, 1956, p. 280-286.
(2) BIRKS, *J. Sc. Instrument* (Grande-Bretagne), 30, n° 7, 1961, p. 282 à 285.
(3) J. P. LEROUX, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1245.
(4) D. CURIE, *Luminescence cristalline*, Dunod, Paris, n° 24, 1960, p. 137 à 144.
(5) PERNICK, *Applied Optics* (U. S. A.), 1, n° 6, novembre 1962, p. 753 à 758.
(6) G. BRUN, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, juin 1963, p. 29 et 30.
(7) H. W. LEVERENZ, *An introduction to luminescence of solids*, John Wiley and Sons, New York, p. 255-256.

(*Laboratoire de Physique expérimentale, Université de Caen.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Détermination de la densité des électrons de conduction à l'emplacement des noyaux dans le silicium peu dopé.* Note (*) de MM. **Georges Lampel** et **Ionel Solomon**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

L'effet Overhauser, qui n'agit que sur les électrons de conduction et n'affecte pas les centres paramagnétiques fixes, nous a permis, dans le silicium, de mesurer l'effet de ces seuls électrons de conduction sur la relaxation des noyaux de silicium 29. Nous avons pu ainsi vérifier sur une très large plage (facteur 1000) la proportionnalité entre vitesse de relaxation et nombre de porteurs, établissant ainsi sans ambiguïté la valeur de la densité électronique à l'emplacement des noyaux de silicium.

Une cause de relaxation des spins nucléaires **I**, du silicium 29, dans le silicium cristallin, est l'interaction de Fermi $\mathcal{H}_F$ avec les spins **S** des électrons situés dans la bande de conduction :

$$\mathcal{H}_F = -\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_n\hbar\,\delta(r_I)\,\mathbf{I}.\mathbf{S}. \tag{1}$$

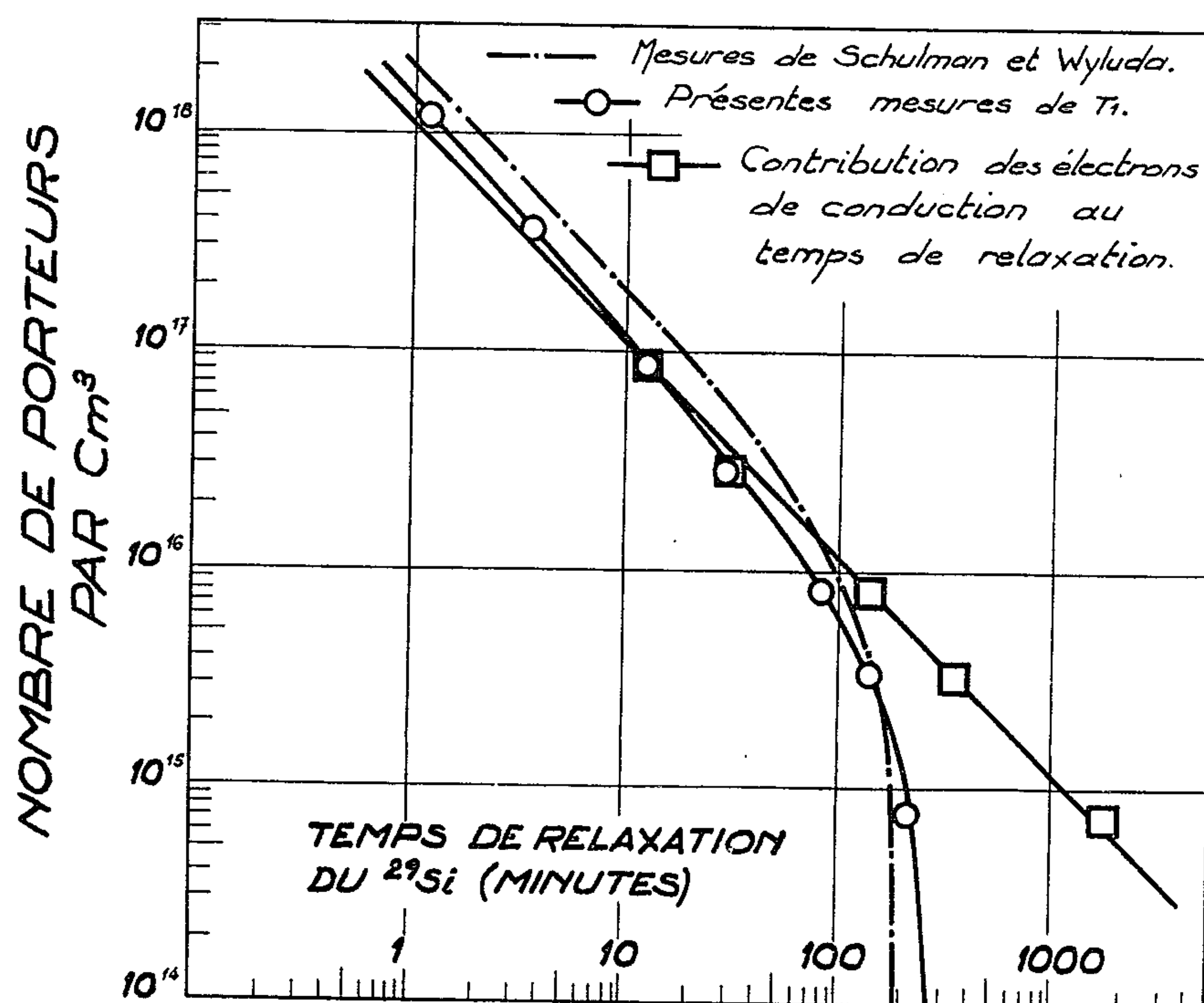
Le temps de relaxation T_{1F} correspondant a été calculé par Blœmbergen [1] :

$$\frac{1}{T_{1F}} = \frac{32}{9}\gamma_e^2\gamma_n^2 N l \eta^2 (2\pi m_1 m_2 m_3 kT)^{\frac{1}{2}}, \tag{2}$$

où l est le nombre de minimums équivalents de la bande de conduction ($l = 6$ dans le silicium), m_1, m_2 et m_3 sont les trois masses effectives principales, et N est le nombre d'électrons de conduction par centimètre cube. La quantité η, que nous cherchons à mesurer, est la valeur, supposée indépendante de l'énergie, de la densité électronique $|\Phi(0)|^2$ à l'emplacement d'un noyau de silicium. La fonction d'onde électronique Φ est normalisée dans un volume unité et η est donc une quantité sans dimensions.

Ainsi donc, si l'interaction (1) était la seule cause de relaxation, la mesure du temps de relaxation du silicium 29 dans un échantillon de silicium dont on connaît le nombre de porteurs, permettrait de déterminer la densité électronique η [2]. En fait, il existe une cause de relaxation incontrôlée : l'interaction des spins nucléaires avec les impuretés paramagnétiques fixes toujours présentes dans l'échantillon. Il s'agit d'impuretés profondes, ou de lacunes qui ne sont pas ionisées à la température ordinaire. Dans les échantillons les plus soigneusement préparés que nous ayons pu trouver, cette relaxation parasite devient de l'ordre de grandeur de la relaxation due aux électrons de conduction pour une concentration de l'ordre de $N = 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ (*fig.* 1). Par ailleurs, l'établissement de la formule (2) n'est plus correcte pour un nombre de porteurs trop important ($N > 5.10^{17}\ \text{cm}^{-3}$) à cause de la déformation de la bande de conduction par suite de l'apparition de la bande d'impureté [3], et la détermination de η à partir de (2) devient douteuse.

Nous avons donc cherché à vérifier la formule (2), et à en déduire η, pour des concentrations modérées ($N < 10^{17}$ cm^{-3}), en isolant l'effet des électrons de conduction de l'effet parasite des impuretés fixes. La méthode employée a été l'utilisation de l'effet Overhauser, qui a une action sélective sur la raie des électrons de conduction et n'agit pas sur les autres centres paramagnétiques ([4]). En effet si l'on sature (paramètre de saturation s)



Temps de relaxation du silicium 29 en fonction de la concentration en donneurs. La contribution des seuls électrons de conduction a été déterminée par effet Overhauser.

la raie des électrons de conduction, l'augmentation $A = M_z/M_0$ de l'aimantation des noyaux par rapport à l'aimantation d'équilibre est donnée par

$$A = 1 - sf\frac{\gamma_e}{\gamma_n}. \tag{3}$$

Le coefficient de fuite $f = T_1/T_{1F}$ caractérise la partie de relaxation $1/T_{1F}$ due aux électrons de conduction seulement, pour une relaxation totale, $1/T_1$, mesurée expérimentalement. Par des mesures combinées de temps de relaxation et d'effet Overhauser, nous avons pu vérifier (2) pour une large gamme de concentrations et en déduire η sans ambiguïté.

Résultats. — Les mesures ont été effectuées, à température ordinaire sur des échantillons d'origine Merck dopés au phosphore, et dont la résistivité et le nombre de porteurs ont été déterminés avec grande précision dans le groupe de M. Balkanski, à l'École Normale Supérieure de Paris. La demi-largeur à mi-hauteur ΔH de la raie électronique, dont la mesure directe

est délicate par suite d'une raie parasite provenant probablement d'états de surface ([5]), a pu être déduite du paramètre de saturation $s = H_1^2/(H_1^2 + \Delta H^2)$ (H_1 est la valeur de l'intensité du champ saturant) mesuré au cours de l'étude de l'effet Overhauser.

Nous avons trouvé une demi-largeur à mi-hauteur constante pour tous nos échantillons pour lesquels $N \leq 10^{17}$ cm^{-3} : $\Delta H = 9 \pm 1$ gauss à 300°K.

L'effet Overhauser a été étudié par une méthode déjà décrite ([6]) et utilisant la grande longueur des temps de relaxation pour séparer dans le temps, et dans l'espace, la polarisation et la mesure de l'aimantation. C'est ainsi que la saturation électronique est effectuée à fréquence relativement basse (150 MHz) permettant un champ radiofréquence H_1 très intense (jusqu'à 10 gauss, composante tournante) et des épaisseurs de peau importantes.

La figure 1 montre que l'équation (2) est bien satisfaite et confirme la valeur de $\eta = 186$ précédemment trouvée ([7]). L'imprécision des mesures présentes (principalement due à l'imprécision sur la valeur du champ saturant H_1) ne permet pas d'affirmer si les déviations par rapport à l'équation (2) pour les échantillons les plus concentrés sont réelles. Des expériences plus précises de détermination des augmentations Overhauser sont en cours et doivent permettre d'améliorer les mesures de T_{1F}.

Il faut remarquer que la méthode de détermination sélective de l'effet des électrons de conduction est particulièrement intéressante pour les semi-conducteurs composés qu'il est difficile d'obtenir avec des puretés comparables à celles du silicium : Des études sur CdS et sur des composés III-V sont en cours.

(*) Séance du 17 février 1964.

([1]) N. Bloembergen, *Physica*, 20, 1954, p. 1130.
La formule donnée par Bloembergen comporte une erreur d'un facteur 4, et a été corrigée par A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford Press, 1961, p. 391.

([2]) R. G. Shulman et B. J. Wyluda, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1127.
Il faut remarquer que la formule employée par ces auteurs comporte une erreur triviale d'un facteur 1/2 par rapport à notre équation (2).

([3]) F. Stern et R. M. Talley, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1638; P. Aigrain et J. des Cloizeaux, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 859.

([4]) A. Abragam, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1729.

([5]) G. Lancaster et E. E. Schneider, *Proceedings of the International Conference on semiconductor Physics*, Academic Press, 1960, p. 589.

([6]) A. Abragam, J. Combrisson et I. Solomon, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1035.

([7]) Les mesures de Shulman et Wyluda indiquent une relaxation deux fois plus lente que pour nos mesures (voir *fig.* 1). Le fait que nous trouvions néanmoins la même valeur de η provient de la compensation fortuite due à l'utilisation, par ces auteurs, d'une formule indiquant une vitesse de relaxation $1/T_1$ deux fois plus lente que notre équation (2) [*voir* ([2])].

(*Laboratoire B. P. Gregory, École Polytechnique,*
17, *rue Descartes, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la conductivité thermique de réseau des cristaux à faible ionicité.* Note (*) de M. **Nguyen Xuan Xinh**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Étude, pour les cristaux fortement covalents, de la corrélation entre l'ionicité I et la conductivité thermique de réseau K, par l'intermédiaire des constantes de force et d'anharmonicité. La méthode de Heitler-London généralisée est appliquée à un modèle de liaison hydrogénoïde hétéropolaire de type *s-p* entre atomes proches voisins. On trouve que K est une fonction monotone décroissante de I, en accord avec les constatations empiriques.

1. Il est connu que la conductivité thermique de réseau K d'un solide cristallin dépend du type de cristal considéré : ionique, covalent ou moléculaire (1). Récemment, Leroux-Hugon, Rodot et Suchet (2), en utilisant comme paramètre l'ionicité cristalline λ définie par Suchet, ont constaté de nouveau une certaine corrélation empirique entre λ et le produit KA, où A désigne le poids atomique moyen.

Nous tentons, dans cette Note, d'établir théoriquement cette corrélation par l'intermédiaire des constantes de force et d'anharmonicité de l'interaction entre atomes proches voisins.

2. Soit un cristal, à symétrie cubique par exemple, dans lequel nous considérons une liaison entre deux atomes proches voisins, indépendamment de toute autre liaison qu'ont ces deux atomes avec le reste du cristal. La liaison ainsi isolée peut être assimilée à une molécule hydrogénoïde hétéropolaire, c'est-à-dire un système de deux noyaux a et b de charges effectives respectives Z_a et Z_b, autour desquels gravitent deux électrons désignés par 1 et 2. Dans Z_a et Z_b on tient compte de l'effet d'écran de tous les autres électrons de a et de b ne participant pas à la liaison considérée.

3. Nous calculerons tout d'abord l'énergie E de cette molécule en fonction de la distance internucléaire R.

On sait que, d'une part, il est très difficile de décrire toute une série de molécules diatomiques, allant de celles purement covalentes à celles purement ioniques, par un seul type de jonction d'onde moléculaire et que, d'autre part, dans les cristaux à caractère ionique prédominant, les interactions entre atomes demeurent importantes bien au-delà des proches voisins, alors que les liaisons covalentes sont essentiellement localisées. Aussi nous nous limitons ici au cas des liaisons fortement covalentes, pour lesquelles nous utilisons une fonction d'onde électronique moléculaire de type Heitler-London généralisée [(3), (4)]

$$\psi = a_c \psi_c + a_i \psi_i, \tag{1}$$

ψ est la fonction d'onde totale; ψ_c, la fonction purement covalente; ψ_i, la fonction purement ionique. Pour raison de simplicité de calcul,

d'une part, et pour accentuer le caractère hétéropolaire de la liaison, d'autre part, nous utilisons, pour former ψ_c et ψ_i, les orbitales atomiques normées $1s$ et $2p\sigma$

$$\psi_c = N[1s_a(1)\,2p\sigma_b(2) + 1s_a(2)\,2p\sigma_b(1)], \qquad \psi_i = 2p\sigma_b(1)\,2p\sigma_b(2)$$

(N, coefficient de normalisation).

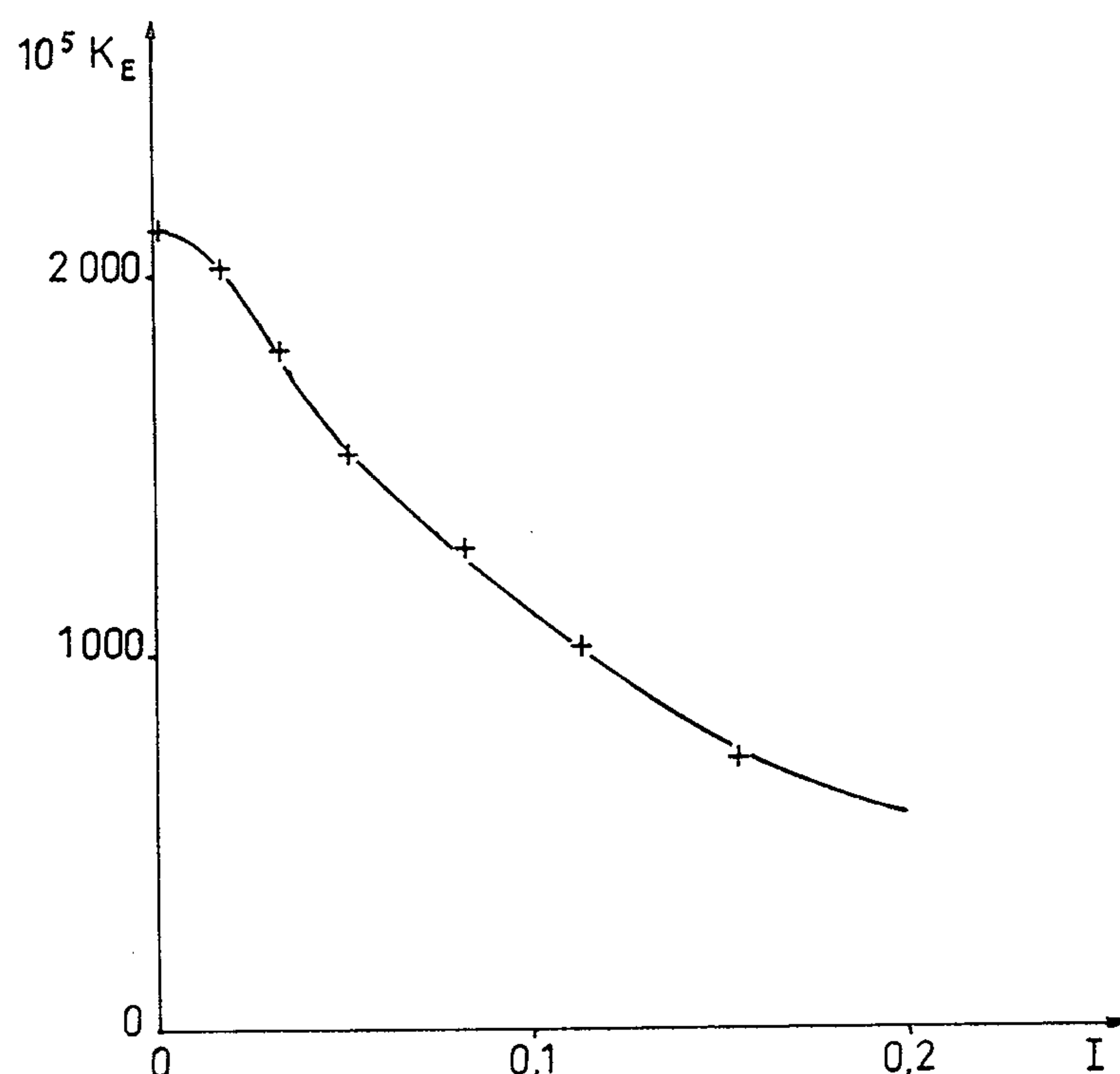
Dans le système d'unités atomiques, l'hamiltonien du système est

$$(2) \qquad H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{z_a}{r_{1a}} - \frac{z_b}{r_{1b}} - \frac{z_a}{r_{2a}} - \frac{z_b}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{z_a z_b}{R}.$$

L'ionicité est définie par

$$(3) \qquad I = \frac{a_i^2}{a_i^2 + a_c^2},$$

elle varie entre 0 et 1.



Le calcul de E (R) et de I a été effectué notamment avec l'aide des tables d'intégrales [(5), (6)] et aussi, en ce qui concerne les intégrales d'échange et hybride, des formules d'approximation de Mulliken [(7), (8)].

4. En utilisant ensuite la méthode des moindres carrés, nous représentons la courbe E (R) ainsi obtenue, par une fonction polynome

$$(4) \qquad E(R) = E_0 + A_1(R - R_0) + A_2(R - R_0)^2 + A_3(R - R_0)^3 + A_4(R - R_0)^4.$$

La valeur de A_1 indique la précision avec laquelle R_0, distance internucléaire d'équilibre, a été déterminée (si R_0 était rigoureusement exacte,

alors A_1 devrait être nul; le coefficient A_2 est égal à la moitié de la constante de force; A_3 et A_4 représentent l'anharmonicité. Dans l'intervalle $[R_0 - 0{,}5 ; R_0 + 0{,}5]$, l'erreur sur E due à la méthode des moindres carrés est inférieure à 5.10^{-5}, ce qui montre qu'une fonction de la forme (4) est une bonne approximation de E (R), du moins dans l'intervalle de R qui nous intéresse [on admet en général que la fusion du cristal se produit pour $R - R_0 \simeq (1/3)\, R_0$ environ].

5. On a proposé plusieurs expressions pour K, où figurent diverses variables dont le choix dépend de l'application envisagée [1]. La formule la mieux adaptée à notre problème semble être celle de Debye [2] :

(5) $$K = \frac{1}{3}\,\frac{\rho v^3 a}{\gamma^2 T},$$

(ρ, densité; v, vitesse du son; a, paramètre de réseau; γ, constante de Grüneisen; T, température absolue). Elle est valable pour une zone de température bien au-dessus de celle de Debye, zone où la conductivité thermique de réseau est essentiellement déterminée par l'interaction phonon-phonon due aux effets anharmoniques.

Dans la formule (5), nous pouvons identifier a à R_0

(6) $$a \equiv R_0.$$

D'autre part, on sait que la vitesse du son est proportionnelle à la racine carrée de la constante de force :

(7) $$v \propto \sqrt{A_2}.$$

Enfin, avec nos notations, l'expression de γ s'écrit [9]

(8) $$\gamma = -\frac{1}{2}\,\frac{R_0 A_3}{A_2}.$$

En tenant compte de (6), (7), (8), on montre que (5) peut s'écrire

(9) $$K = \frac{C}{T\sqrt{\rho}}\,K_E,$$

où C est une constante numérique ne dépendant pas du type de cristal, et où K_E, fonction dépendant uniquement de E (R), a pour expression

(10) $$K_E = \frac{A_2^{\frac{7}{2}}}{R_0 A_3^2}.$$

6. Le calcul a été effectué pour une série de sept valeurs de Z_b allant de 2.80 à 3.70 u. a., la valeur de Z_a étant toujours prise égale à 1.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Z_a.	Z_b.	I.	R_0.	$-A_1$.	A_2.	$-A_3$.	A_4.	$K_E . 10^{+5}$.
1	2,80	0,002	2,1662	0,000018	0,115168	0,106191	0,055886	2122
1	3,10	0,018	2,1685	0,000007	0,117814	0,113206	0,059751	2020
1	3,25	0,034	2,1808	0,000011	0,114517	0,113699	0,063384	1803
1	3,36	0,052	2,1960	0,000027	0,108515	0,112002	0,075170	1528
1	3,50	0,083	2,2260	0,000010	0,100180	0,105804	0,067367	1277
1	3,60	0,114	2,2574	0,000004	0,090184	0,098458	0,069127	1007
1	3,70	0,156	2,3016	0,000073	0,076988	0,087317	0,070676	721

De la variation de K_E avec I (*fig.*), les conclusions suivantes peuvent être tirées :

1° Les points sont très nettement situés sur une courbe simple, ce qui confirmerait l'existence d'une corrélation réelle entre l'ionicité et la conductivité thermique de réseau;

2° K_E est une fonction monotone décroissante de I, conformément aux constatations empiriques;

3° l'ordre de grandeur de la variation calculée de K_E est en bon accord avec la variation constatée empiriquement, à savoir : la conductivité thermique de réseau est environ 10 fois plus faible pour les cristaux ioniques que pour les cristaux covalents;

4° Des comparaisons directes avec l'expérience sont prématurées, étant donné le choix particulier de la fonction d'onde et la définition non intrinsèque de l'ionicité. Dans une phase ultérieure, notre modèle et notre méthode de calcul pourront être généralisés.

M. Rodot et R. R. Heikes ont contribué à la formulation de ce problème, ainsi que G. Rouy qui a réalisé la programmation des calculs numériques sur une C. A. B. 500 de la S.E.P.S.E.A.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) J. R. Drabble et H. J. Goldsmid, *Thermal conduction in Semiconductors*, Pergamon Press, 1962, p. 140-147.

(2) P. Leroux-Hugon, M. Rodot et J. Suchet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1250.

(3) J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, 1, Mc Graw-Hill, 1963.

(4) E. Warhurst, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 207, 1951, p. 32.

(5) C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1445.

(6) J. Miller, J. M. Gerhauser et F. A. Matsen, *Quantum Chemistry integrals and tables*, Univ. Texas-Press, 1959.

(7) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 46, 1949, p. 500 et 521.

(8) R. S. Barker, H. Eyring, C. J. Thorne et D. A. Baker, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 699.

(9) G. Leibfried et E. Schlömann, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Math. Phys.*, 2 *a*, 1954, p. 71.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue.*)

SUPRACONDUCTIBILITÉ. — *La densité de courant critique du* Nb-Zr *supraconducteur en champ magnétique pulsé.* Note (*) de MM. **Bruce Bailey Goodman, Jacques Lecomte** et **Jean-Claude Vallier**, transmise par M. Louis Néel.

La densité de courant critique du Nb-Zr en champ magnétique est considérablement abaissée par le fait d'imposer au champ des vitesses de variation allant de 10^3 à 10^7 Oe.s^{-1}.

De nombreux auteurs ont déjà étudié le rétablissement de l'état normal dans des alliages supraconducteurs du système Nb-Zr, sous l'influence simultanée d'une densité de courant J et d'un champ magnétique H, dans le cas où J et H sont constants ([1]). Par contre en champ variable on ne connaît que les mesures de Berlincourt et Hake ([2]) [en champ pulsé mais pour une petite valeur de J ($\simeq 10$ A.cm^{-2}) seulement], de Laverick ([3]) (qui signale l'influence que peut avoir la valeur de dH/dt lorsqu'elle dépasse quelques 10^2 Oe.s^{-1}) et de Mailfert et coll. ([4]) en courant et champ alternatifs.

Nous avons donc exploré, à 4,2°K, le comportement d'un échantillon de Nb-Zr sur une gamme étendue de champs variables. L'échantillon était un fil nu de composition $Nb_{0,75}\,Zr_{0,25}$, de diamètre 0,25 mm et de fabrication Wah Chang. Plié en forme de U avec un rayon de courbure minimal de 4 mm et muni de prises de tension, il était monté parallèlement à l'axe d'une bobine de champ avec le « pli » au centre de la bobine. Pour empêcher le fil de se déplacer sur son support lors des mesures il était tenu, par endroits et sur une partie seulement de sa circonférence, par de la colle.

Les bobines n°s 1 à 3 (*voir* tableau I) ont été utilisées pour produire des champs pulsés par décharge d'une batterie de condensateurs. Pour chacune de ces bobines τ_m est le temps séparant le début de la décharge

Tableau I.

N° de la bobine.	Type de bobinage.	Liquide réfrigérant.	Temps caractéristique (*voir* texte).	H_{max}(kOe).
1	Cuivre	Azote	$\tau_m = 0{,}030$ s	150
2	»	»	$\tau_m = 0{,}100$ s	60
3	»	Hydrogène	$\tau_m = 0{,}60$ s	90
4	Nb-Zr	Hélium	$\tau = 8$ s	35

de l'instant où le champ atteint son maximum. Les valeurs les plus faibles de dH/dt ont été réalisées à l'aide de la bobine supraconductrice n° 4, laquelle était alimentée en courant continu par un circuit dont la constante de temps τ pouvait atteindre 8 s. Le tableau I donne la valeur H_{max} du champ le plus élevé disponible pour chaque bobine.

Les mesures ont été faites pour plusieurs valeurs différentes, préalablement réglées entre 1 et 35 A, de l'intensité I qui parcourt l'échantillon, et pour différentes intensités d'alimentation de la bobine. A partir du moment où l'on enclenche l'alimentation de la bobine un oscilloscope à double faisceau enregistre les variations de la chute de tension le long du fil et de l'intensité qui parcourt la bobine.

Les points expérimentaux portés dans les figures 1 à 4 représentent quelques exemples typiques des valeurs de H et de $d\mathrm{H}/dt$ à l'instant où l'état normal apparaît, pour différentes valeurs fixes de I. Malgré la

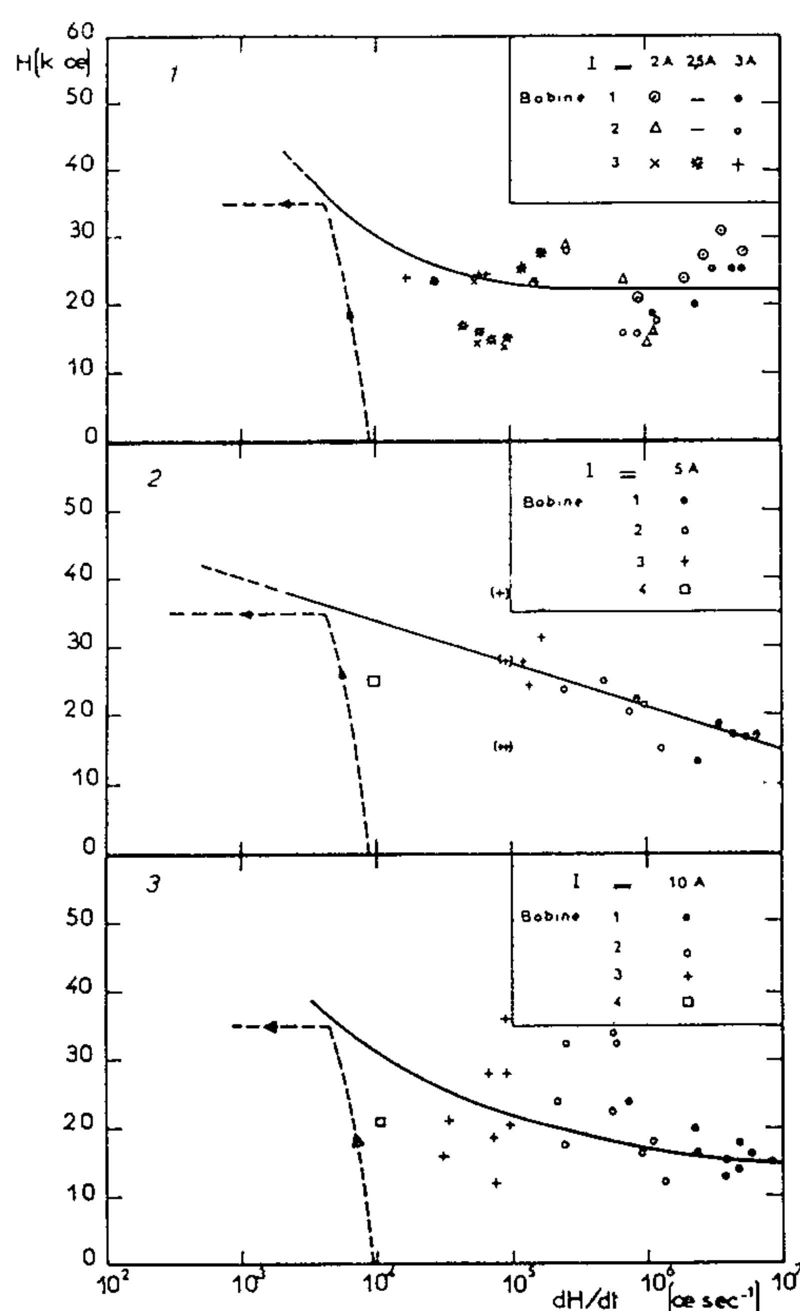


Fig 1.3

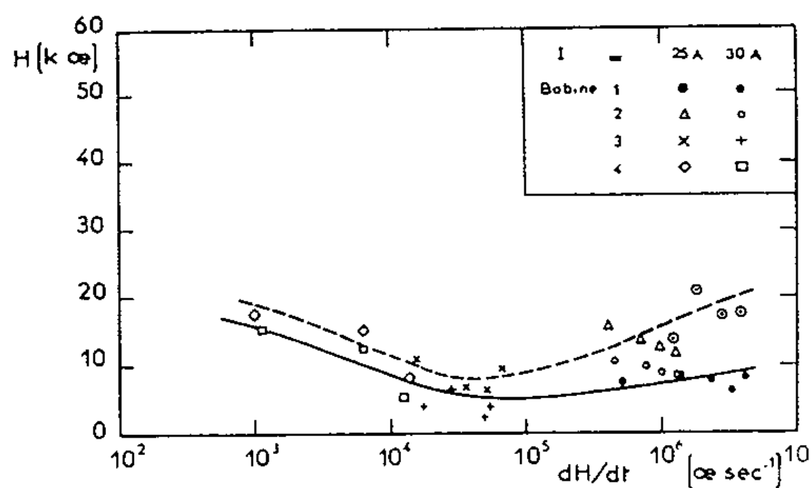


Fig 4

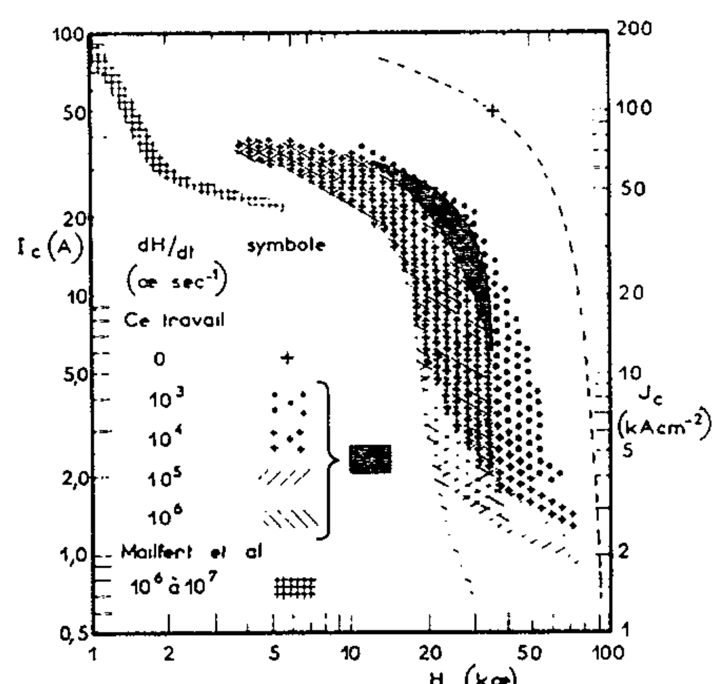


Fig 5

dispersion appréciable des résultats on constate que, dans les zones où les résultats ont été obtenus avec deux bobines différentes, les deux séries de mesures se recouvrent. Dans les figures 1 à 3 le tracé en pointillé indique la loi de variation de H en fonction de $d\mathrm{H}/dt$ en dessous de laquelle il n'y a pas de transition dans l'échantillon, pour un courant I donné. Les transitions très peu reproductibles sont portées entre parenthèses. L'ensemble de ces résultats permet de situer très approximativement une courbe de transition (H, $d\mathrm{H}/dt$) pour chaque valeur de I, comme le montrent les figures 1 à 4.

Nous constatons un phénomène curieux dans nos mesures : pour I compris entre 15 et 20 A et pour $d\mathrm{H}/dt \simeq 10^5$ Oe.s^{-1} les transitions ont

eu lieu tantôt vers 5 kOe, tantôt vers 20 kOe. Ceci rappelle « l'effet de pic » de Berlincourt et coll. ([5]) et de Hauser et Treuting ([6]) en champ constant. Ce phénomène est peut-être en rapport avec la légère tendance pour les courbes de remonter pour $dH/dt > 10^5$ Oe.s^{-1} lorsque $I > 15$ A.

Abstraction faite de ces considérations, dont l'importance n'est pas encore claire, nous pouvons représenter dans la figure 5 les zones où se situent les valeurs critiques, I_c (H), pour différentes valeurs fixes de dH/dt. Dans la même figure la croix représente une mesure faite sur notre échantillon en champ constant, tandis que la courbe en pointillé, qui donne l'allure typique du comportement d'un échantillon similaire ([1]), devrait s'extrapoler vers $J_c \lesssim 10$ A.cm^{-2} pour H = 120 kOe ([2]). Notons que les mesures de Mailfert et coll. ([4]) sur du fil identique au nôtre, en champ et intensité alternatifs, représentées par les valeurs de crête de I_c et H portées dans la figure 5, et qui correspondent à des valeurs de dH/dt atteignant quelques 10^6 Oe.s^{-1}, ne sont que légèrement au-dessous de nos mesures, où H seul était variable.

On peut, en définitive, résumer les grandes lignes de nos résultats en quatre points :

a. pour des champs inférieurs à 30 kOe environ et des valeurs de dH/dt comprises entre 10^3 et 10^7 Oe.s^{-1} les intensités critiques sont nettement au-dessous de celles observées en champ constant, mais cette différence varie peu en fonction de dH/dt. Vraisemblablement ([3]), il faudrait chercher de fortes variations de J_c (H) en fonction de dH/dt dans la gamme où cette dernière quantité est comprise entre 10^2 et 10^3 Oe.s^{-1};

b. pour des champs supérieurs à 30 kOe, J_c (H) varie beaucoup plus rapidement en fonction de dH/dt;

c. d'après une extrapolation de nos mesures au-delà de 50 kOe, il est possible que la valeur de dH/dt à partir de laquelle le comportement s'éloigne de celui en champ constant soit d'autant plus élevée que l'intensité critique en question est petite. Cette observation justifierait l'hypothèse implicite de Berlincourt et Hake ([2]) selon laquelle, pour leurs mesures en champ pulsé ($\tau_m = 8$ m.s seulement), le comportement observé avec $J \lesssim 10$ A.cm^{-2} s'approche de celui qu'ils auraient trouvé en champ constant;

d. enfin, la diminution de J_c (H) en fonction de dH/dt est beaucoup plus importante que celle, apparemment de l'ordre ou inférieure à 40 % pour $\tau_m \lesssim 12$ m.s, trouvée par Hart et coll. ([7]) pour le Nb_3Sn, gainé de Nb.

On serait tenté de chercher une explication quantitative de nos mesures dans le cadre de la théorie ([8]) du traînage magnétique dans des supraconducteurs de la deuxième espèce à l'état mixte. Il semble bien que le processus dissipateur [([8]), ([9])] de migration des vortex de flux envisagé par cette théorie puisse conduire à des instabilités thermiques loca-

lisées [(8), (9), (10)] qui entraîneraient l'apparition de l'état normal. Dans le cas où une intensité de courant est induite à l'intérieur d'un échantillon par une variation du champ extérieur, celle-ci s'ajouterait à J, la densité de courant moyenne de mesure, et l'on aurait, dans certains endroits, une accélération de ce processus dissipateur. La dissipation d'énergie dépasserait donc un certain seuil critique, avec apparition de l'état normal, pour des valeurs moyennes J qui sont d'autant plus faibles que $d\mathrm{H}/dt$ est élevé. Ceci est qualitativement en accord avec nos mesures.

En refaisant les mesures avec la bobine n° 1 à la température de 1,5°K, où les propriétés suprafluides de l'hélium liquide lui confèrent une conductibilité thermique bien meilleure, nous avons trouvé : *a.* pour $\mathrm{I} > 15$ A, les mêmes résultats qu'à 4,2°K, mais avec une dispersion moindre, et *b.* pour $\mathrm{I} \leq 10$ A, des valeurs de H en fonction de $d\mathrm{H}/dt$ allant jusqu'au double de celles des figures 1 à 3. En définitive, nous avons vérifié que pour de faibles intensités il pouvait y avoir une discontinuité de l'ordre d'un facteur deux dans le champ de transition, précisément au point λ. Le fait que, comme en champ constant [(1), (10)], le régime thermique à la surface intervient dans le comportement du fil, confirme notre hypothèse qu'au début de la transition à l'état normal un processus dissipateur intervient. Mais étant donné d'une part, l'absence d'une théorie exacte qui permette d'estimer $\mathrm{J}_c(\mathrm{H})$ lorsque $d\mathrm{H}/dt = 0$ et d'autre part, la complexité des phénomènes en jeu en champ variable, il semble difficile actuellement de trouver une explication quantitative à chacun des résultats de la figure 5.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) Pour une récente revue *voir* : T. G. Berlincourt, *Brit. J. Appl. Phys.*, 14, 1963, p. 749.
(2) T. G. Berlincourt et R. R. Hake, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 140.
(3) C. Laverick, Communication privée.
(4) A. Mailfert, G. Fournet et J. Huret, *Phys. Lett.*, 7, 1963, p. 227.
(5) T. G. Berlincourt, R. R. Hake et D. H. Leslie, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 671.
(6) J. J. Hauser et R. G. Treuting, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 371.
(7) H. R. Hart, I. S. Jacobs, C. L. Kolbe et P. E. Lawrence, *High Magnetic Fields*, M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts and John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962, p. 584.
(8) P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 309; *Rev. Mod. Phys.*, 36, 1964 (sous presse).
(9) Y. B. Kim, C. F. Hempstead et A. R. Strnad, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 2486.
(10) B. B. Goodman, *Rev. Mod. Phys.*, 36, 1964 (sous presse).

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*,
B. P. n° 319, *Grenoble*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la susceptibilité magnétique et le volume spécifique de solutions binaires de pyrrole et de triéthylamine.* Note (*) de MM. **Daniel Bertin**, **Maurice Gomel** et Mme **Nicole Lumbroso-Bader**, présentée par M. Paul Pascal.

On a mesuré les susceptibilités magnétiques et les volumes spécifiques de solutions binaires de pyrrole et de triéthylamine, système dans lequel la présence d'une liaison hydrogène N—H...N est bien établie. Dans la limite de précision des mesures (2 ‰) la susceptibilité magnétique n'est pas sensible à la présence d'une telle liaison hydrogène.

Quelques mesures sur la susceptibilité magnétique de composés pouvant s'associer par liaison hydrogène intermoléculaire ont été effectuées, quelques années auparavant, par divers chercheurs [(1), (2)]. Les conclusions de ces études étant contradictoires, il paraissait impossible d'affirmer, dans les cas examinés, que la formation d'une liaison hydrogène entraînait une variation de la susceptibilité magnétique.

Les techniques de mesure actuelles permettant de déterminer les susceptibilités magnétiques avec une précision accrue, il nous a paru intéressant de mesurer la susceptibilité magnétique de mélanges binaires de deux composés aptes à s'associer par liaison hydrogène, et de la comparer à la valeur qu'on peut calculer par additivité (à partir de la valeur de la susceptibilité magnétique de chacun des composés).

Nous avons effectué les mesures sur des solutions binaires de manière à obtenir des variations éventuelles de susceptibilité qui soient notables. Nous avons choisi un accepteur de protons suffisamment basique, la triéthylamine, et un acide assez faible, le pyrrole, de manière à avoir un phénomène d'autoassociation du donneur assez limité (3); ce phénomène complique, en effet, l'étude de l'association donneur-accepteur et rend ainsi difficiles les interprétations [*cf.* l'étude du système acide acétique-pyridine (4)].

De plus, l'un de nous a montré que l'association pyrrole-triéthylamine conduit à des complexes n(N—H...N) tandis que la pyridine, par contre, serait susceptible de former également des complexes de type π (N—H... électrons π).

Les susceptibilités magnétiques ont été déterminées par la méthode de Gouy; on effectue des mesures relatives par rapport à l'eau bidistillée dont la susceptibilité est bien déterminée; dans ces conditions, la susceptibilité spécifique d'une substance, à 20°C, est donnée par la relation :

$$\chi_s = -0,748\frac{\lambda}{\rho} + \frac{0,029}{\rho} \quad (5)$$

dans laquelle λ représente le rapport des forces magnétiques exercées sur la substance étudiée et sur l'eau bidistillée placées dans les mêmes conditions et ρ la densité de la substance.

Nous avons donc comparé les valeurs mesurées des susceptibilités des mélanges binaires

$$\chi_{\text{mes}} = \frac{-0{,}748 + 0{,}029}{\rho_{12}}$$

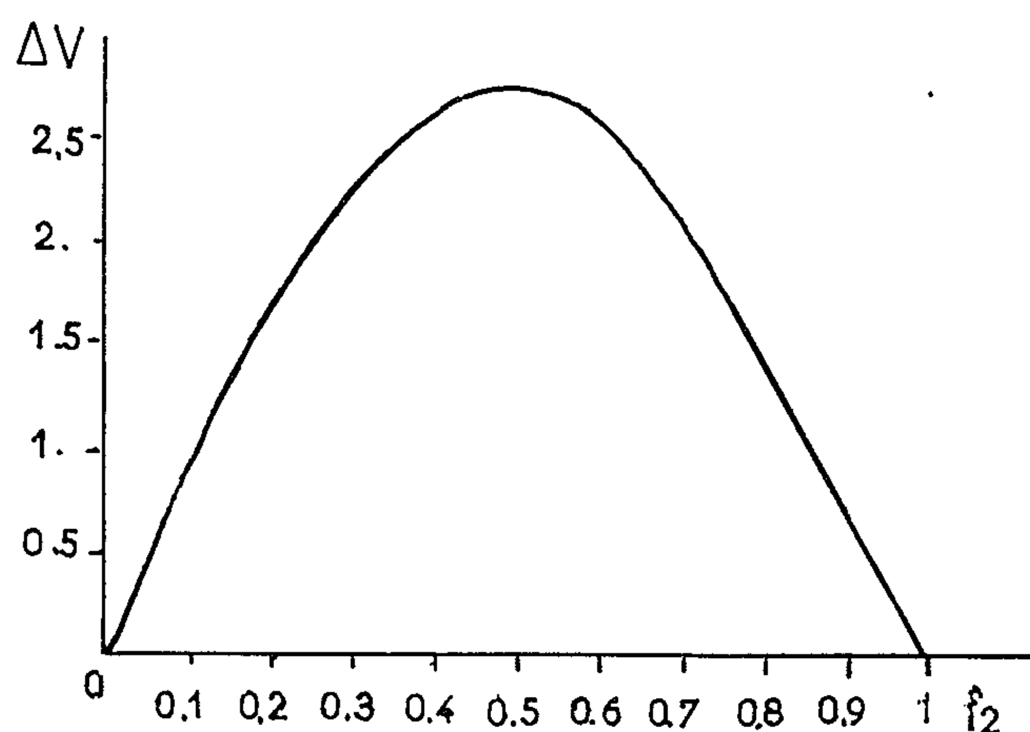
à la valeur calculée par additivité

$$\chi_{\text{add}} = \frac{k_1}{\rho_1} x_1 + \frac{k_2}{\rho_2} x_2,$$

k_1 et k_2 étant respectivement les susceptibilités volumiques :

$$k = -0{,}748\lambda + 0{,}029$$

et x_1 et x_2 les fractions en poids des deux constituants du mélange, triéthylamine et pyrrole.



Nous avons également analysé les données expérimentales sur le volume spécifique φ_{12}. Nous avons, en particulier, déterminé pour chaque solution la valeur de

$$\Delta V = V_{\text{add}} - V_{\text{mes}},$$

V_{add} représentant le volume molaire de la solution, défini par

$$V_{\text{add}} = f_1 V_1 + f_2 V_2,$$

V_1 et V_2 sont les volumes molaires des constituants, de fraction molaire f_1 et f_2, V_{mes} désignant la valeur apparente du volume molaire

$$V_{\text{mes}} = \varphi_{12} (M_1 f_1 + M_2 f_2),$$

φ_{12} est le volume spécifique mesuré sur la solution, M_1 et M_2 sont les masses molaires des deux constituants du mélange.

Résultats expérimentaux. — Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur une balance du type Gouy-Pascal, mise au point par

A. Pacault ([6]). L'erreur est dans tous les cas inférieure à 2 °/₀₀. Les mesures de densité ont été effectuées à l'aide d'un picnomètre de précision et l'erreur ne dépasse pas 1.10^{-4}.

Susceptibilités magnétiques des solutions de triéthylamine-pyrrole ($t = 20$ °C).

x_2 (pyrrole).	ρ_{12} (20 °C).	$\chi_{mes}.10^6$.	$\chi_{add}.10^6$.
0	0,7275	$0,813_2$	–
0,1972	0,7800	$0,796_8$	$0,795_5$
0,3548	0,8199	$0,781_6$	$0,781_4$
0,4008	0,8317	$0,777_0$	$0,777_3$
0,5038	0,8553	$0,768_2$	$0,768_1$
0,6007	0,8782	$0,759_5$	$0,759_4$
0,7994	0,9232	$0,742_6$	$0,741_6$
1	0,9697	$0,723_7$	–

Volumes molaires des solutions de triéthylamine-pyrrole ($t = 25$ °C).

f_2 (pyrrole).	v_{12} ($cm^{-3}.g^{-1}$).	V_{mes} ($cm^3.mole^{-1}$).	V_{add}.	ΔV.
0	1,3831	139,95	–	0
0,10162	1,3488	131,81	132,79	0,98
0,20040	1,3157	124,14	125,83	1,69
0,30470	1,2793	116,16	118,48	2,32
0,40180	1,2454	108,96	111,64	2,68
0,45351	1,2275	105,22	107,99	2,77
0,50400	1,2104	101,67	104,43	2,76
0,54007	1,1983	99,18	101,89	2,71
0,58130	1,1845	96,38	98,99	2,61
0,63347	1,1640	92,64	95,31	(2,67)
0,74534	1,1312	84,95	86,73	1,78
0,79924	1,1127	82,27	83,63	1,36
0,84639	1,0948	79,18	80,31	1,13
0,89356	1,0777	76,21	76,98	0,77
0,94681	1,0573	72,85	73,23	0,38
1	1,0357	69,48	–	0

Interprétation des résultats. — L'étude des volumes spécifiques de mélanges triéthylamine-pyrrole a permis de confirmer l'existence d'une notable liaison hydrogène entre les constituants, qu'indique d'ailleurs une étude récente ([7]) de la constante diélectrique de systèmes ternaires (exemple : pyrrole, triéthylamine, cyclohexane). Nous avons, en effet, noté une contraction appréciable du volume spécifique des solutions de pyrrole-triéthylamine; cet effet est maximal à l'équimolécularité, ce qui indiquerait la formation d'un complexe de type 1 : 1.

Par contre, malgré la grande précision des mesures de susceptibilité magnétique (erreur inférieure à 2 °/₀₀), l'étude du système pyrrole-triéthylamine n'a révélé aucun effet de la liaison hydrogène sur la susceptibilité

magnétique. En effet, nous avons obtenu un excellent accord entre la valeur de la susceptibilité mesurée et celle obtenue par additivité, compte tenu des proportions relatives de pyrrole et de triéthylamine en présence. L'absence de modification de la susceptibilité magnétique en présence de liaison hydrogène permet de calculer par additivité la susceptibilité d'un mélange de constituants pouvant s'associer par liaison hydrogène. Ceci présente un intérêt particulier dans le cas de l'étude de ces mélanges par résonance magnétique nucléaire, en référence externe (8).

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) *Cf.* G. C. Pimentel et A. L. Mc Clellan, *The hydrogen bond*, W. H. Freeman and Co, San Francisco, 1960.

(2) R. Gopalakrishna, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 55, 1962, p. 280-283.

(3) M. Gomel et H. Lumbroso, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2200.

(4) V. T. Deshpande et K. G. Pathki, *Trans. Far. Soc.*, 58, 1962, p. 2134.

(5) M. Gomel, *Thèse*, Paris, 1963.

(6) A. Pacault, *Thèse*, 1946; *Ann. Chim.*, 1, 1946, p. 527.

(7) H. Lumbroso et D. Bertin (à paraître).

(8) M. T. Chenon et N. Lumbroso-Bader, *Étude par résonance magnétique nucléaire de la complexation des amines aromatiques* (étude en cours).

(*Laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne;*
Faculté des Sciences de Nantes.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Charges effectives « physique » et « chimique » dans les composés semi-conducteurs.* Note (*) de M. **Jacques Suchet**, transmise par M. Georges Champetier.

On montre qu'il existe une relation entre les charges effectives définies différemment par les physiciens et les chimistes.

Shull ([1]) a rappelé les difficultés que rencontre la justification théorique du caractère ionique partiel proposé par Pauling ([2]) et énoncé quatre conditions que devrait satisfaire tout nouveau concept : *a.* précision de la définition; *b.* indépendance à l'égard des formalismes des méthodes des orbitales moléculaires ou de la mésomérie; *c.* orthogonalité des descriptions ionique et covalente; *d.* relation simple avec la représentation intuitive.

Il est commode de partir de la relation

$$\psi = a\psi_{\text{cov}} + b\psi_{\text{ion}},$$

mentionnée entre autres par Syrkin et Dyatkina ([3]) et tirer des coefficients a et b, après normalisation, un paramètre d'ionicité λ. L'auteur ([4]) s'est inspiré de la méthode de la mésomérie en supposant ψ_{cov} et ψ_{ion} orthogonales :

$$\psi = \left[(1-\lambda)^{\frac{1}{2}}\varphi_M(1) + \lambda^{\frac{1}{2}}\varphi_X(1)\right]\varphi_X(2),$$

où (1) et (2) désignent les deux électrons d'une même paire commune de liaison, (2) étant toujours lié à l'atome X, et φ_M et φ_X les orbitales atomiques du métal M et du métalloïde X. Le paramètre λ ainsi obtenu varie de 0, pour une configuration covalente, à 1, pour une configuration ionique, et dépend essentiellement de la charge effective supportée par les atomes en présence. Cette charge algébrique q représente en effet le nombre d'électrons transférés à l'atome de métalloïde par les c atomes de métal voisins lorsque tous ces atomes, initialement neutres et éloignés ($\lambda = \lambda_0$), sont amenés à leur distance d'équilibre dans le cristal :

$$\lambda + \lambda_0 = \frac{q}{c}.$$

Une définition « physique » d'une charge effective, ou contribution électronique à la polarisation infrarouge, avait été donnée dès 1949 par Szigeti ([5]), en partant de la relation qui existe entre la polarisabilité d'un cristal et ses fréquences naturelles de vibration. On peut la tirer des constantes diélectriques mesurées en basse et haute fréquence ([6]). On peut également déduire e^* de l'étude des spectres infrarouges ainsi que l'ont fait Picus et coll. ([7]) pour les composés III-V et Mass ([8]) pour quelques halo-

génures alcalins (1re colonne du tableau). Mais la fusion des composés III-V sous gaz inerte à la pression atmosphérique conduit toujours au type p pour AlSb et GaSb et au type n pour GaAs, InAs et InP. Le métalloïde étant, dans tous les cas, le constituant le plus volatil et la lacune de cet élément le type de défaut dominant, on conclut à l'existence d'un dipôle $M^{(-)}X^{(+)}$ $(q < 0)$ pour les deux premiers et $M^{(+)}X^{(-)}$ $(q > 0)$ pour les trois derniers. Ce point de vue est confirmé par la formation, par attraction électrostatique, de « paires » entre les atomes de lithium ionisés Li^+ ayant diffusé dans ces matériaux et les lacunes d'antimoine dans AlSb [9] et GaSb [10] ou celles du gallium dans GaAs [11]. Les travaux d'Ehrenreich [12] ayant montré par ailleurs que le mécanisme principal de dispersion des électrons dans ces composés était la dispersion polaire, Folberth [13] a défini pour la fonction potentiel périodique un « degré de modulation » lié à l'existence de charges effectives sensiblement nulles pour InSb.

Une évaluation empirique d'une charge effective q_S, échappant aux critiques ci-dessus, a été proposée par l'auteur à partir des rayons ioniques de Pauling et des nombres totaux d'électrons des atomes dans les états correspondant à la configuration ionique [4] (2e colonne). Cette conception permet une représentation cohérente de l'influence de la nature des liaisons interatomiques sur les propriétés électriques et magnétiques des cristaux non métalliques [14]. Malgré son extrême simplification, elle satisfait les quatre conditions de Shull puisque la configuration covalente est déduite sans ambiguïté de l'étude des angles de liaison et des distances interatomiques.

Une définition « chimique » de la charge effective a été donnée par Ferreira [15], reprenant la très intéressante notion de l'égalisation des électronégativités dans une liaison chimique, introduite par Sanderson [16]. Il remarque justement qu'une courbe reliant la charge q_F, propriété caractéristique de chaque cristal, à une simple différence d'électronégativité entre éléments ne saurait avoir la moindre signification. Le calcul à partir des constantes d'écran de Kohlrausch [17] n'est toutefois possible qu'en l'absence de toute participation des électrons s aux orbitales de liaison (3e colonne). La comparaison des valeurs de q_S et q_F révèle un certain accord tandis que celles de e^* s'en écartent nettement. Il semble donc possible d'envisager une même grandeur q dont le modèle cristallo-chimique [14] fournirait une évaluation approchée.

On peut se demander en quoi diffèrent les charges e^* et q, et si une relation existe entre elles. Le raisonnement suivant a été suggéré par Szigeti [18] : soient x le déplacement relatif des atomes M et X à un instant donné, P le moment dipolaire et ν le nombre de paires M-X par unité de volume dans cette région. La définition dynamique de la charge physique permet d'écrire

$$P = \nu e^* x,$$

tandis que la définition statique de la charge chimique nous oblige à la considérer comme une fonction de x pour de petits déplacements :

$$q(x) = q(\mathrm{o}) + x\frac{dq}{dx}.$$

P peut alors être représenté, d'une manière approchée, par un premier terme résultant du déplacement relatif de deux atomes de charge effective q (o) et par un second terme résultant du transfert de charge $x\,(dq/dx)$ sur leur distance interatomique R :

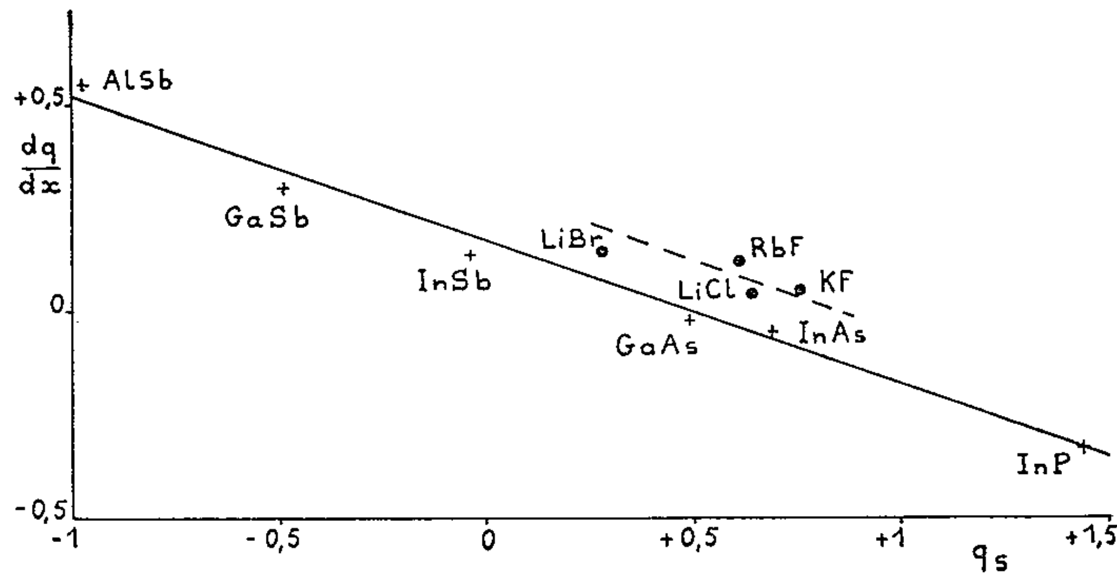
$$\mathrm{P} = \nu x\left[q(\mathrm{o}) + \mathrm{R}\frac{dq}{dx}\right].$$

La comparaison des deux expressions de P ci-dessus donne

$$e^* = q(\mathrm{o}) + \mathrm{R}\frac{dq}{dx}.$$

L'écart des valeurs obtenues avec les points de vue physique et chimique s'expliquerait ainsi par la sensibilité de la charge chimique à de petits dépla-

	e^*.	q_S.	q_F.	R.	$\frac{dq}{dx}$.
AlSb........	0,48	−0,98	-	2,66	+0,549
GaSb.......	0,30	−0,49	-	2,65	+0,298
InSb........	0,34	−0,04	-	2,80	+0,136
GaAs.......	0,43	0,49	-	2,43	−0,025
InAs........	0,56	0,69	-	2,62	−0,050
InP........	0,60	1,44	-	2,54	−0,331
LiI.........	-	−0,08	0,41	-	-
NaI.........	-	0,28	0,38	-	-
LiBr........	0,68	0,28	-	2,75	+0,145
KI..........	-	0,43	0,465	-	-
CsF.........	-	0,46	0,701	-	-
NaBr.......	-	0,49	0,43	-	-
RbF........	0,95	0,61	-	2,82	+0,120
LiCl........	0,73	0,64	0,59	2,57	+0,039
NaCl........	-	0,70	0,54	-	-
KCl.........	-	0,73	0,49	-	-
KF.........	0,88	0,76	0,70	2,67	+0,049
LiF.........	-	0,79	0,75	-	-
NaF........	-	0,79	0,69	-	-



cements relatifs des atomes constituant le cristal. Les valeurs de dq/dx calculées à l'aide de la dernière relation figurent dans la 5e colonne et sur la figure. La droite

$$\frac{dq}{dx} = 0,35[0,5 - q(0)],$$

d'où

$$q(x) = 0,5 + (1 - 0,35x)[q(0) - 0,5]$$

est compatible avec les résultats concernant les composés III-V. Les quatre valeurs relatives aux halogénures alcalins pourraient se placer sur une droite parallèle.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) H. SHULL. *J. Appl. Phys.* (supp.) (U. S. A.), 33, 1962, p. 290.

(2) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell, New York, 1960 (3e éd.).

(3) Y. K. SYRKHIN et M. E. DYATKINA, *Structure of Molecules*, Butterworth, Londres, 1950.

(4) J. P. SUCHET, *Praha Int. Conf. Semi-cond.*, *Czech. J. Phys.*, 1961, p. 904 et *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 156.

(5) B. SZIGETI, *Trans. Faraday Soc.* (Grande-Bretagne), 45, 1949, p. 155.

(6) N. B. HANNAY, *Semi-conductors*, Reinhold, New York, 1959.

(7) G. PICUS, E. BURNSTEIN, B. W. HENVIS et M. HASS, *J. Phys. Chem. Solids*, 8, 1959, p. 282.

(8) M. MASS, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 1159.

(9) F. KOVER et A. QUILLIET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1739.

(10) H. J. HROSTOWSKI et C. S. FULLER, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 155.

(11) C. S. FULLER et K. B. WOLFSTIRN, *Exeter Int. Conf. Semi-cond.*, *Inst. Phys. and Phys. Soc.*, Londres, 1962, p. 745.

(12) H. EHRENREICH, *J. Phys. Chem. Solids*, 12, 1959, p. 97.

(13) O. G. FOLBERTH, *Z. Naturf.* (*Dtsch*), 13 *a*, 1958, p. 756.

(14) J. P. SUCHET, *Thèse d'État*, Paris, 1961 et *Chemical Physics of Semi-conductors*, Van Nostrand, Londres (sous presse).

(15) R. C. FERREIRA, *Trans. Faraday Soc.* (Grande-Bretagne), 59, 1963, p. 1064 et 1075.

(16) R. T. SANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4798.

(17) K. W. F. KOHLRAUSCH, *Acta Phys. Austr.*, 3, 1949, p. 452.

(18) B. SZIGETI, Communication personnelle.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide,*
C. N. R. S., 1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude mathématique des thermogrammes obtenus lors d'un changement d'état, en analyse thermique différentielle quantitative, avec un microcalorimètre type E. Calvet.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bros** et **Frederic Marie Camia**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence par le calcul de la signification des courbes enregistrées par un microcalorimètre type E. Calvet ([1]) utilisé en analyse thermique différentielle, lorsque, par suite d'une montée linéaire en température, il se produit un changement d'état dans la cellule-laboratoire.

Dans une précédente Communication ([2]), il a été exposé comment on peut utiliser les chaleurs latentes de fusion — et, d'une façon générale, toute chaleur latente de changement d'état — pour étalonner un microcalorimètre. L'aire du thermogramme enregistré lors de la transformation d'une masse m bien connue de corps se produisant dans une cellule-laboratoire montée en opposition avec une cellule-témoin thermiquement identique, nous permet de déterminer les constantes de l'appareil. Nous allons étudier, ici, la courbe enregistrée (*fig.* 1) qui se compose de deux parties bien distinctes, BC et CD, précédées et suivies des enregistrements du zéro expérimental, AB et DE.

Le graphique 2 va nous permettre d'expliquer ce qui se passe au niveau du bloc calorimétrique lorsque la température de l'appareil évolue en fonction du temps. Nous avons vérifié que la température du bloc, θ_B, est une fonction linéaire du temps t de la forme :

$$\theta_B = at + \theta_{0B}, \tag{1}$$

où la constante a n'est autre que le rapport de la puissance de chauffage W à la capacité thermique C_B du bloc; θ_{0B} est la température initiale de tous les éléments microcalorimétriques. A un temps donné, la température est la même pour tous les éléments d'une même verticale dans le microcalorimètre. Il suffit donc, pour avoir une représentation valable, de figurer sur un axe OX, d'une part les limites B du bloc et C de la cellule-laboratoire, d'autre part les limites B′ du bloc et C′ de la cellule-témoin. En ordonnée, on porte à intervalles de temps réguliers les températures (θ_B, θ_C et θ_L), ce qui donne les échelons subhorizontaux de la figure 2.

Pour la suite du raisonnement, nous supposerons que :

— la température de la cellule-laboratoire primitivement égale à θ_{0B} monte uniquement grâce à l'apport de chaleur du bloc;

— la température des soudures des thermocouples est, pour les soudures chaudes (B et B′) celle du bloc et pour les soudures froides (C et C′) celle de la cellule.

Dans ces conditions, en l'absence de tout phénomène perturbateur, la température θ_C dans les deux cellules va s'élever avec un certain retard

mais régulièrement, comme l'indique, entre les temps o et t_f, le graphique 2. Suivant la loi de Fourier, le flux Φ enregistré par les thermocouples d'une cellule est de la forme :

$$\Phi = \frac{dq}{dt} = \frac{\theta_B - \theta_C}{\rho}, \qquad (2)$$

où ρ est la résistance thermique globale entre le bloc et la cellule. A partir de t_f, la température θ_{C_f} de la cellule-laboratoire restera constante tant que le corps n'aura pas été totalement transformé.

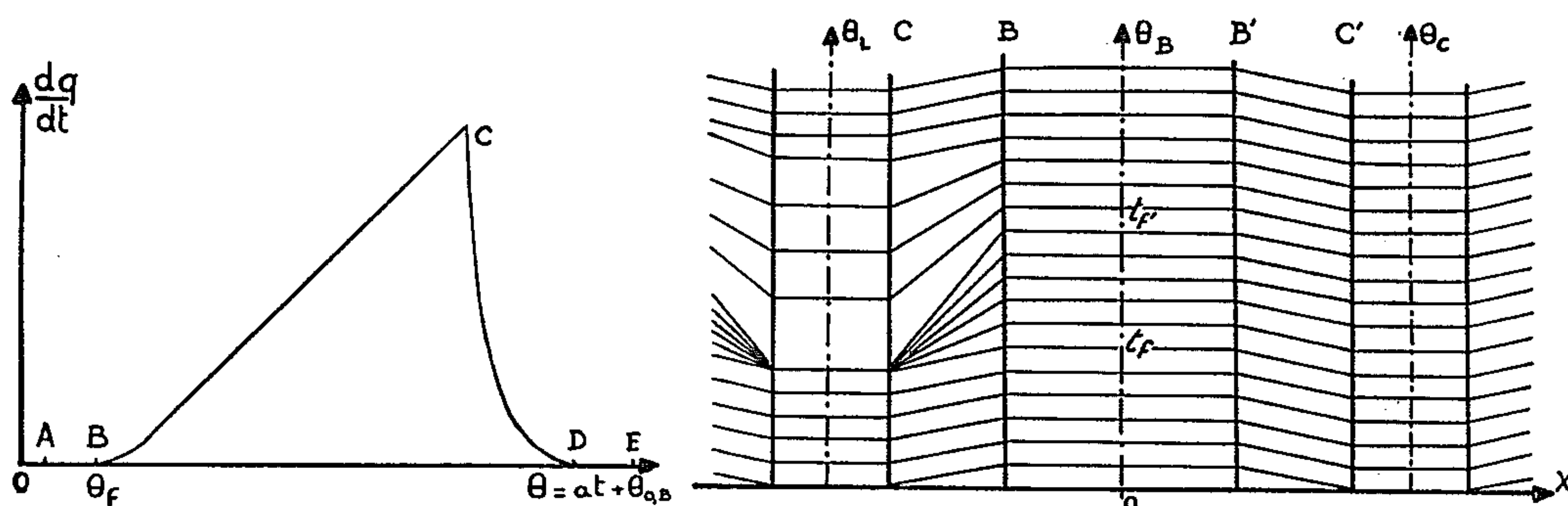


Fig. 1. Fig. 2.

Le changement d'état achevé en $t_{f'}$, le flux Φ servira à combler la différence de température existant entre les deux cellules. De (2) nous tirons

$$c\frac{d\theta_C}{dt} = \frac{1}{\rho}(\theta_B - \theta_C) \qquad (3)$$

ou encore

$$\theta_C + b\frac{d\theta_C}{dt} = \theta_B, \qquad (4)$$

où $b = c\rho$, c étant la capacité thermique de toute la cellule.

L'équation différentielle

$$\theta_C + b\frac{d\theta_C}{dt} = \theta_{0B} + at \qquad (5)$$

a une solution générale de la forme

$$\theta_C = \theta_{0B} + at - ab + \gamma e^{-\frac{t}{b}}. \qquad (6)$$

A partir de (6), nous allons chercher les lois régissant Φ_A, flux apparent — ou flux enregistré — dans les deux cas suivants :

1° Lorsqu'un régime permanent est établi au temps t_f auquel se produit le changement d'état (t_f peut être considéré comme grand).

2° Lorsque ce régime permanent n'est pas encore établi au temps t_f.

Premier cas. — Entre $t = 0$ et $t = t_f$, le flux apparent est nul puisque les deux cellules suivent la même loi (enregistrement AB du zéro expérimental). Entre t_f et $t_{f'}$ (t_f étant grand) la température *de la cellule-laboratoire* reste fixe et égale à

$$\theta_C = \theta_{0B} + at_f - ab \qquad \text{et} \qquad \theta_B = \theta_{0B} + at.$$

D'où

(7) $$\Delta\theta_L = \theta_B - \theta_C = a(t - t_f) + ab.$$

Pour *la cellule-témoin* : $\Delta\theta_T = ab$, donc

$$\Delta\theta = \Delta\theta_L - \Delta\theta_T = a(t - t_f),$$

et

(8) $$\Phi_A = \frac{a}{\rho}(t - t_f).$$

La représentation de Φ_A est une droite (segment BC).

Lorsqu'en $t_{f'}$, toute la transformation est achevée, le flux servira à élever la température de la cellule. Cherchons la valeur de γ dans (6) si, en $t_{f'}$ la température de la cellule-laboratoire est la même qu'en t_f.

Soit

$$\theta_C = \theta_{OB} + at_f - ab \quad \text{et} \quad \gamma = a(t_f - t_{f'})\, e^{\frac{t_{f'}}{b}},$$

(6) devient

$$\theta_C = \theta_{OB} + at - ab + a(t_f - t_{f'})\, e^{-\frac{t - t_{f'}}{b}}.$$

On aura alors

$$\Delta\theta_L = ab + a(t_{f'} - t_f)\, e^{-\frac{t - t_{f'}}{b}}$$

et

$$\Delta\theta = a(t_{f'} - t_f)\, e^{-\frac{t - t_{f'}}{b}}$$

soit

(9) $$\Phi_A = \frac{a}{\rho}(t_{f'} - t_f)\, e^{-\frac{t - t_{f'}}{b}}.$$

Nous trouvons là que CD est bien une exponentielle pure.

L'aire du thermogramme BCD aura pour valeur la somme des intégrales de (8) et de (9) prises respectivement entre t_f et $t_{f'}$ et $t_{f'}$ et l'infini. On constate que cette somme est égale à l'intégration du flux sortant de la cellule-laboratoire entre t_f et $t_{f'}$; ce flux sera calculé à partir de (7). Donc cette aire représente la chaleur latente de transformation de la masse m du corps.

Deuxième cas. — Supposons maintenant que le régime permanent ne soit pas encore établi lorsque commence la fusion. Comme dans le premier cas, le flux enregistré sera nul avant t_f.

Entre t_f et $t_{f'}$ (ici t_f n'est plus grand), les équations (1) et (6) seront encore valables. Si nous supposons qu'au temps initial ($t = 0$) les cellules sont à la température θ_{OB} du bloc, on obtient $\gamma = ab$ et (6) s'écrit

$$\theta_C = \theta_{OB} + at - ab\left(1 - e^{-\frac{t}{b}}\right),$$

donc

$$\Delta\theta_T = \theta_B - \theta_C = ab\left(1 - e^{-\frac{t}{b}}\right).$$

Dans la cellule-laboratoire, la température reste encore fixe

$$\theta_{Cf} = \theta_{OB} + at_f - ab\left(1 - e^{-\frac{t_f}{b}}\right),$$

d'où

(10) $$\Delta\theta_L = \theta_B - \theta_C = a(t - t_f) + ab\left(1 - e^{-\frac{t_f}{b}}\right)$$

et

(11) $$\Phi_A = \frac{a}{\rho}(t - t_f) + \frac{ab}{\rho}\left(e^{-\frac{t}{b}} - e^{-\frac{t_f}{b}}\right).$$

Dans (11) le terme exponentiel explique bien l'inflexion de BC remarquée sur certains thermogrammes

Nous allons suivre le même raisonnement pour trouver l'expression du flux après $t_{f'}$. Sachant qu'à $t_{f'}$ la température θ_C est la même qu'à t_f, nous en déduirons pour la valeur de γ de (6)

$$\gamma = \left[a(t_f - t_{f'}) + ab\, e^{-\frac{t_f}{b}}\right] e^{\frac{t_{f'}}{b}},$$

donc

$$\Delta\theta_L = ab - \left[a(t_f - t_{f'}) + ab\, e^{-\frac{t_f}{b}}\right] e^{-\frac{t - t_{f'}}{b}}$$

et $\Delta\theta_T$ étant toujours le même, on aura

(12) $$\Phi_A = \frac{a}{\rho}\left[b\left(e^{-\frac{t_{f'}}{b}} - e^{-\frac{t_f}{b}}\right) + (t_{f'} - t_f)\right] e^{-\frac{t - t_{f'}}{b}}.$$

Comme précédemment, nous pouvons aisément vérifier que la valeur de l'aire de la courbe enregistrée, donnée par intégration de (11) entre t_f et $t_{f'}$ et de (12) entre $t_{f'}$ et l'infini, correspond bien à la chaleur latente de fusion, obtenue par intégration du flux sortant de la cellule-laboratoire entre t_f et $t_{f'}$ [form. (9)].

De façon générale, la courbe enregistrée indique toujours la différence entre le flux thermique qui passe dans la cellule-laboratoire et celui relatif à la cellule-témoin jusqu'à l'établissement d'un régime permanent. La quantité de chaleur absorbée pour la montée en température ne dépend que de l'état initial et de l'état final et donc l'aire enregistrée est indépendante de la loi de chauffage. Dans le cas où les paramètres thermiques varient avec la température, le déséquilibre ne tend plus tout à fait à devenir constant, mais il tend néanmoins à devenir le même dans les cellules en opposition; l'aire enregistrée reste toujours significative.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956; Dunod, Paris, 1958; Pergamon Press, 1963.

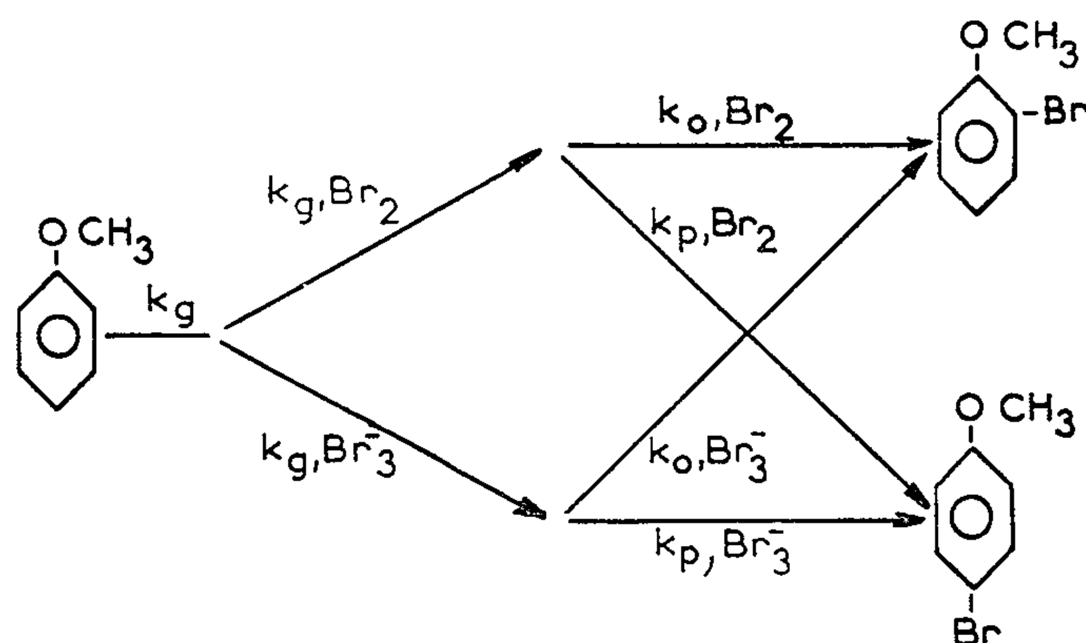
(2) J.-P. Bros, E. Calvet et C. Prunier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 170.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, 26, rue du 141e R. I. A., ex-rue de Turenne, Marseille*, 3e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur une corrélation « réactivité-structure » relative à la bromuration d'anisoles substitués.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Jean-Jacques Aaron**, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité élevée d'anisoles substitués dans la réaction de bromuration en solution a été étudiée à l'aide d'une méthode « couloampérométrique » qui permet la détermination de constantes de vitesse du deuxième ordre comprise entre 5.10^3 et 4.10^8 l.mole^{-1}.mn^{-1}. Ces résultats conduisent à une corrélation linéaire « réactivité-structure » du type $\log k/k_0 = f(\Sigma\sigma)$ faisant intervenir les constantes polaires σ de substituant.

La mesure de la constante de vitesse de bromuration d'éthers-oxydes phénoliques a permis la détermination de leur réactivité. Leur bromuration est complexe, comme le montre le schéma réactionnel ci-dessous qui illustre la monobromuration de l'anisole.



k_g, constante globale de deuxième ordre de vitesse de bromuration;
k_{g,Br_2}, constante globale de vitesse de bromuration par Br_2;
k_{g,Br_3^-}, constante globale de vitesse de bromuration par Br_3^-;
k_{p,Br_2} et k_{p,Br_3^-}, constantes de vitesse de Br_2 seul et de Br_3^- seul pour la position para.

Certaines des constantes de vitesse des éthers-oxydes phénoliques étant très élevées et l'emploi de méthodes chimiques classiques ne permettant d'atteindre que des constantes relatives, nous avons pensé utiliser une des trois techniques électrochimiques suivantes :

— celle du « concentrostat coulombmétrique » mise au point en 1956 par J. E. Dubois et W. Walisch [(1), (2)] et perfectionnée en 1962 par J. E. Dubois et G. Mouvier (3);

— celle de la potentiométrie, utilisée par R. P. Bell et E. N. Ramsden (4);

— celle de la « couloampérométrie », développée par J. E. Dubois et coll. (5).

Les résultats de cet article ont été obtenus en faisant appel à cette dernière technique de « couloampérométrie » ainsi qu'à l'analyse quantitative par chromatographie en phase gazeuse des dérivés bromés formés.

Toutes les cinétiques sont effectuées à 25°C en solution aqueuse acide (10^{-3} mole.l^{-1} $HClO_4$) et suivies sur 80 % de leur avancement, pour

des temps variables, de 2 à 60 s. La variation de la concentration en bromure de sodium (de 9.10^{-3} à 0,2 mole.l^{-1}) permet d'obtenir les valeurs des constantes de vitesse k_{g, Br_2} par extrapolation des droites expérimentales $k_g = f(Br^-)$, à concentration nulle en ion bromure.

Les constantes de vitesse k_{p, Br_2} deviennent dès lors calculables en tenant compte des proportions de dérivés bromés.

Étude des résultats cinétiques. — Bien que quelques *constantes relatives* de vitesse de bromuration des éthers-oxydes phénoliques aient été mesurées dans l'acide acétique, par G. Baddeley et coll. ([6]), S. J. Branch et B. Jones ([7]) et L. M. Stock et M. C. Brown ([8]), aucun résultat n'était connu sur des mesures en milieu aqueux jusqu'en 1961. Cependant, alors que nos recherches étaient en cours, R. P. Bell et D. J. Rawlinson ([9]) ont publié quelques résultats obtenus par leur méthode potentiométrique, et G. S. Kozak et Q. Fernando ([10]), la constante de vitesse de la bromuration du phénétole par une méthode originale de « coulombmétrie à impulsions ».

Nous avons rassemblé, dans le tableau A, les valeurs des constantes de vitesse k_{g, Br_2} pour onze éthers-oxydes phénoliques (I) et les quatre valeurs de R. P. Bell et D. J. Rawlinson ([9]) (II) dont certaines divergent des nôtres, comme le montre le rapport (II)/(I) : ces différences, peu importantes pour des résultats cinétiques aussi élevés, s'expliquent à notre avis par l'incertitude résultant de l'extrapolation des droites $k_g = f(Br^-)$.

TABLEAU A.

Comparaison des valeurs des constantes de vitesse k_{g, Br_2} obtenues dans cet article (I) *à celles données par R. P. Bell et D. J. Rawlinson* ([9]) (II).

Anisoles.	k_{g, Br_2} (l.mole^{-1}.mn^{-1}). (I).	(II).	$\frac{(II)}{(I)}$.
Anisole	$1,6 . 10^6$	$2,4 . 10^6$	1,50
Méthyl-2 anisole	$9,4 . 10^6$	–	–
Méthyl-3 anisole	$6,1 . 10^7$	–	–
Méthyl-4 anisole	$3,0 . 10^5$	–	–
Diméthyl-2,6 anisole	$3,3 . 10^4$	–	–
Diméthyl-3,5 anisole	$3,6 . 10^8$	–	–
Fluoro-2 anisole	$8,1 . 10^3$	–	–
Fluoro-3 anisole	$5,5 . 10^5$	$6,0 . 10^5$	1,09
Chloro-2 anisole	$6,6 . 10^3$	$12 . 10^3$	1,82
Bromo-2 anisole	$5,9 . 10^3$	$12 . 10^3$	2,03
Iodo-3 anisole	$3,84 . 10^5$	–	–

Il ressort du tableau B que l'échelle des réactivités absolues est extrêmement dilatée quoique la constante de vitesse du composé le plus lent soit déjà élevée. Bien qu'il s'agisse ici de constantes de vitesse de bromuration par Br_2 seul, l'étendue de cette échelle reste comparable à celle obtenue récemment par J. E. Dubois et G. Mouvier ([11]) pour les constantes globales d'addition de Br_2 et Br_3^- sur les oléfines (30 à 3.10^7 l.mole^{-1}.mn^{-1}, avec le méthanol comme solvant).

TABLEAU B.

Constantes de vitesse k_{p,Br_2} des anisoles substitués.

Anisoles.	k_{p,Br_2} (l.mole⁻¹.mn⁻¹).	Anisoles.	k_{p,Br_2} (l.mole⁻¹.mn⁻¹).
Bromo-2 anisole	$5,9.10^3$	Iodo-3 anisole	$3,79.10^5$
Chloro-2 anisole	$6,6.10^3$	Anisole	$1,5 .10^6$
Fluoro-2 anisole	$8,1.10^3$	Méthyl-2 anisole	$8,2 .10^6$
Diméthyl-2,6 anisole	$3,3.10^4$	Méthyl-3 anisole	$4,4 .10^7$
Fluoro-3 anisole	$3,7.10^5$	Diméthyl-3,5 anisole	$3,6 .10^8$

Corrélation réactivité-structure. — Pour interpréter la réactivité du noyau vis-à-vis du brome, nous avons utilisé les σ de Hammett (*m* et *p*) de préférence aux σ^* de M. C. Brown, et les constantes σ^*_{ortho} de Taft dans le cas d'un site réactionnel en position ortho d'un substituant ([12]).

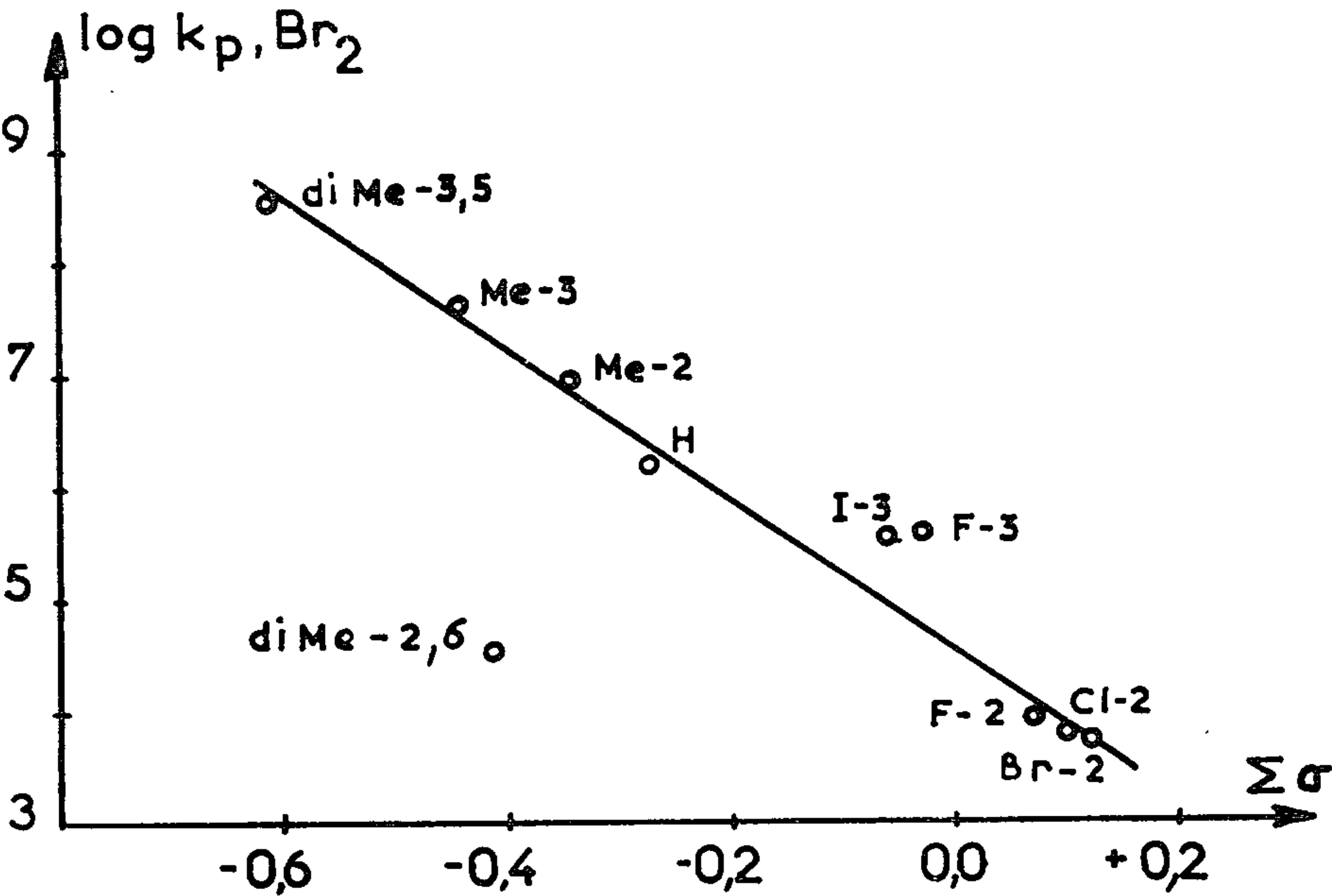
En tenant compte de l'additivité des constantes polaires σ, nous avons porté $\log k_{p,Br_2}$ en fonction de $\Sigma\sigma$ (*figure*). Les points expérimentaux sont alignés sur une droite dont l'équation est

$$\log k_{p,Br_2} = 4,50 - 6,49\,\Sigma\sigma.$$

La pente est la constante polaire de réaction ($\rho = -6,49$).

Malgré la hauteur et l'étendue de l'échelle de réactivité, cette corrélation est très satisfaisante, puisqu'un calcul par la méthode des moindres carrés ([13]) donne $r = 0,980$ (coefficient de corrélation) et $s = 0,370$ (déviation standard), pour un ensemble de neuf valeurs.

Le choix des corps étudiés limite cette corrélation à la représentation quantitative des effets polaires des substituants, en supposant constants



Représentation graphique de la corrélation « réactivité-structure ».

les effets stériques et de résonance. On donne comme exemple de déviation à la relation linéaire le cas du diméthyl-2,6 anisole dans lequel se manifeste en plus de l'effet inducteur, l'effet d'inhibition stérique à la résonance.

Seule l'interprétation des constantes de vitesse de bromuration par Br_2 en para du groupe $—OCH_3$ a été considérée dans cette publication. Des recherches en cours doivent permettre l'établissement de relations linéaires analogues pour l'attaque en position ortho du groupe $—OCH_3$ par les entités Br_2 et Br_3^-, bien que l'étude de la réactivité de la position ortho s'avère plus délicate, en raison du faible pourcentage de dérivés bromés formés.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) J. E. Dubois et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1161 et 1289.
(2) W. Walisch et J.-E. Dubois, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 1028.
(3) J.-E. Dubois et G. Mouvier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1104.
(4) R. P. Bell et E. N. Ramsden, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 161.
(5) J.-E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, travaux à paraître.
(6) G. Baddeley, N. M. Smith et M. A. Vickars, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2455.
(7) S. J. Branch et B. Jones, *Research* (Londres), 5, 1952, p. 334.
(8) L. M. Stock et M. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1942.
(9) R. P. Bell et D. J. Rawlinson, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 63.
(10) G. S. Kozak et Q. Fernando, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 811.
(11) J.-E. Dubois et G. Mouvier, *Tetrahedron Letters*, 20, 1963, p. 1325.
(12) R. W. Taft, *Steric effect in Organic Chemistry*, M. S. Newman, chap. 13, 1956, John Wiley and Sons, New York.
(13) H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 191.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique physique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

PHOTOCHIMIE. — *Influence du solvant lors de la photolyse de solutions d'amines.* Note (*) de M. **Bernard Pouyet**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour la photolyse de solutions d'amines, deux solvants ont été utilisés : l'eau et l'hexane. Les réactions globales qui sont différentes suivant le solvant envisagé peuvent être interprétées par la différence des actions primaires des rayons ultraviolets. Dans l'hexane, la coupure porte sur la liaison N—H, alors que dans l'eau c'est la liaison C—N qui semble affectée. Dans les deux cas, le solvant se manifeste donc par son action physique (réaction primaire) et par son action chimique (réactions secondaires).

Les principales études de l'action des rayons ultraviolets sur les amines faites jusqu'ici, ont été réalisées surtout en phase vapeur. Quelques études seulement ont été faites en phase liquide; certaines sur le produit pur : elles conduisent à des résultats assez complexes [(1), (2)], d'autres sur les produits en solution. Dans ce dernier cas, elles font presque toutes intervenir un sensibilisateur [(3), (4)] (érythrosine, chlorophylle, bleu de méthylène, etc.). L'influence de ces sensibilisateurs a été mise en évidence dans chaque cas, et il s'est avéré que souvent ce produit ne jouait pas seulement un rôle photocatalytique, mais qu'il participait effectivement à la réaction photochimique.

Afin d'éliminer cette dernière action souvent complexe des sensibilisateurs, il faut opérer sur des solutions dépourvues de tout corps étranger, et, en particulier, il est nécessaire de partir de produits très purs, aussi bien pour le solvant que pour les amines. Le solvant, en général, a une action physique sur les corps dissous qui, pour des concentrations suffisamment faibles, se trouvent à l'état dispersé de façon comparable à ce qui se passe en phase gazeuse. Les molécules de soluté ont alors une liberté et une aptitude réactionnelle différentes de celles qu'elles ont à l'état condensé. La nature du solvant a donc une influence plus ou moins marquée sur la réaction.

Afin de préciser cette action du solvant, nous avons effectué la photolyse de solutions préparées, l'une à l'aide d'un solvant non polaire, l'hexane; l'autre à l'aide d'un solvant polaire, l'eau. Les radiations utilisées ont des longueurs d'onde comprises entre 2 000 et 2 400 Å. Ces limites sont fixées par les considérations suivantes :

— d'une part, les longueurs d'onde inférieures à 2 000 Å sont absorbées aussi bien par l'eau que par l'hexane; elles risquent de ce fait de provoquer la dégradation du solvant;

— d'autre part, l'absorption des amines dans le domaine ultraviolet commence à 2 400 Å.

Nos résultats portent sur les amines suivantes : *n*-propylamine, *n*-butylamine, *n*-amylamine, *n*-hexylamine, *n*-heptylamine, *n*-octylamine, isopropylamine, isobutylamine, isoamylamine.

On peut les résumer comme suit :

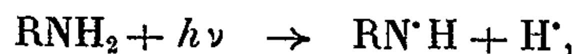
1° *En solution dans l'hexane*, en l'absence de tout corps étranger, aussi bien dans le liquide que dans la phase gazeuse, nous avons obtenu un dégagement d'hydrogène. L'amine dissoute se retrouve intacte tout au long de l'irradiation. Toutefois, sa présence est nécessaire pour provoquer le dégagement d'hydrogène fonction de sa concentration. En plus de l'hydrogène, nous avons mis en évidence la présence de l'hexène-1.

Le bilan de l'action des rayons ultraviolets se traduit donc par une décomposition de l'hexane en hexène-1 et en hydrogène. Ce processus de décomposition est à rapprocher de celui qui se produit dans le cas de l'ammoniac en solution dans l'hexane, étudié par Farkas (5), pour lequel on observe globalement la décomposition de l'hexane avec dégagement d'hydrogène. L'auteur précédent conclut à une photodécomposition de l'hexane sensibilisée par l'ammoniac. Ultérieurement, Bamford et Norrish (6) ont montré que cette réaction provient de réactions secondaires, le stade photochimique primaire étant



$$NH_3 + h\nu \rightarrow N^{\cdot}H_2 + H^{\cdot}.$$

Par analogie avec ce type de photolyse, nous pensons pouvoir retenir, dans le cas étudié, comme réaction primaire le schéma suivant :



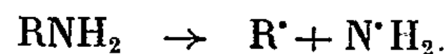
$$RNH_2 + h\nu \rightarrow RN^{\cdot}H + H^{\cdot},$$

les deux radicaux obtenus s'hydrogénant ensuite aux dépens du solvant. Ce schéma serait identique à celui proposé par divers auteurs pour la photolyse des amines en phase vapeur. C'est aussi celui proposé par Booth et Norrish (7) pour la photodécomposition primaire de l'hexylamine.

2° *En phase aqueuse* et en l'absence d'atmosphère gazeuse surmontant les solutions, nous avons mis en évidence, après irradiation, à la fois de l'ammoniaque et un alcool. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le pH est plus alcalin. Le rendement quantique passe par un maximum pour des concentrations voisines de 10^{-2} M.

Les observations précédentes montrent que l'espèce qui réagit est la molécule et non l'ion RNH_3^+, type de décomposition qui se retrouve pour toutes les amines étudiées. L'alcool obtenu présente le même nombre d'atomes de carbone que l'amine utilisée.

On voit que la réaction globale se ramène à une hydrolyse de l'amine. L'obtention d'ammoniaque indique qu'il y a cassure de la liaison C—N. Nous pensons que cette cassure est due à l'action primaire des rayons ultraviolets, et se fait suivant le schéma



$$RNH_2 \rightarrow R^{\cdot} + N^{\cdot}H_2.$$

Les deux radicaux obtenus réagissent sur l'eau pour aboutir à la formation d'alcool et d'ammoniaque.

Il résulte de notre étude que le solvant a une action importante sur le cours de la photolyse. Cette action se manifeste à la fois au niveau de l'action primaire où elle correspond à une action physique du solvant, et au niveau des réactions secondaires, où elle se manifeste par une action chimique. L'action physique est intéressante à noter, car il est probable que suivant le solvant employé, l'une des deux liaisons C—N ou N—H est plus vulnérable que l'autre, ce qui offre une possibilité de réaction sélective.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) K. Pfordte et G. Leuschner, *Atompraxis. Dtsch.*, 6, 1960, p. 50-55.
(2) G. Leuschner et K. Pfordte, *Ann. Chem.*, 619, 1958, p. 1-9; 646, 1961, p. 2530.
(3) H. Gaffron, *Ber.*, 60, 1927, p. 2229.
(4) H. Obata et M. Koisumi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 30, 1957, p. 136-141.
(5) L. Farkas, *Z. Phys. Chem.*, B, 1933, p. 23-89.
(6) C. H. Bambord et R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1531.
(7) G. H. Booth et R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 188.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon, Rhône.*)

RADIOCHIMIE. — *Décomposition par irradiation aux neutrons de* NiO. Note (*) de MM. **Alain Blaise** et **Pierre Lefèvre**, transmise par M. Louis Néel.

L'irradiation de NiO aux neutrons produit une décomposition de l'oxyde pour les températures d'irradiation supérieures à 250°C, température de Néel où a lieu un maximum de décomposition.

Nous avons irradié aux neutrons, à température variable, de l'oxyde de nickel. Les irradiations ont été conduites, en atmosphère d'hélium, dans la pile piscine *Mélusine* au C. E. N. G. La susceptibilité magnétique est mesurée avant et après irradiation, dans une balance de translation [1].

L'irradiation produit une décomposition de l'oxyde. La présence de nickel métallique est confirmée par analyse aux rayons X et analyse magnétique (on retrouve le point de Curie du nickel à 358°C).

La réaction de décomposition dépend de quatre paramètres : température d'irradiation T_i, flux intégré total Φ_t et flux instantané Φ_i de neutrons rapides (au-dessus de 1 MeV), pression partielle d'oxygène P dans la boucle d'irradiation.

L'oxyde utilisé est un oxyde d'origine commerciale. Son écart à la stœchiométrie est de 0,00098 atome d'oxygène en excès par molécule de NiO.

Avant irradiation, tous les échantillons présentent une susceptibilité constante en fonction du champ magnétique appliqué (*fig.* 1) : sa valeur

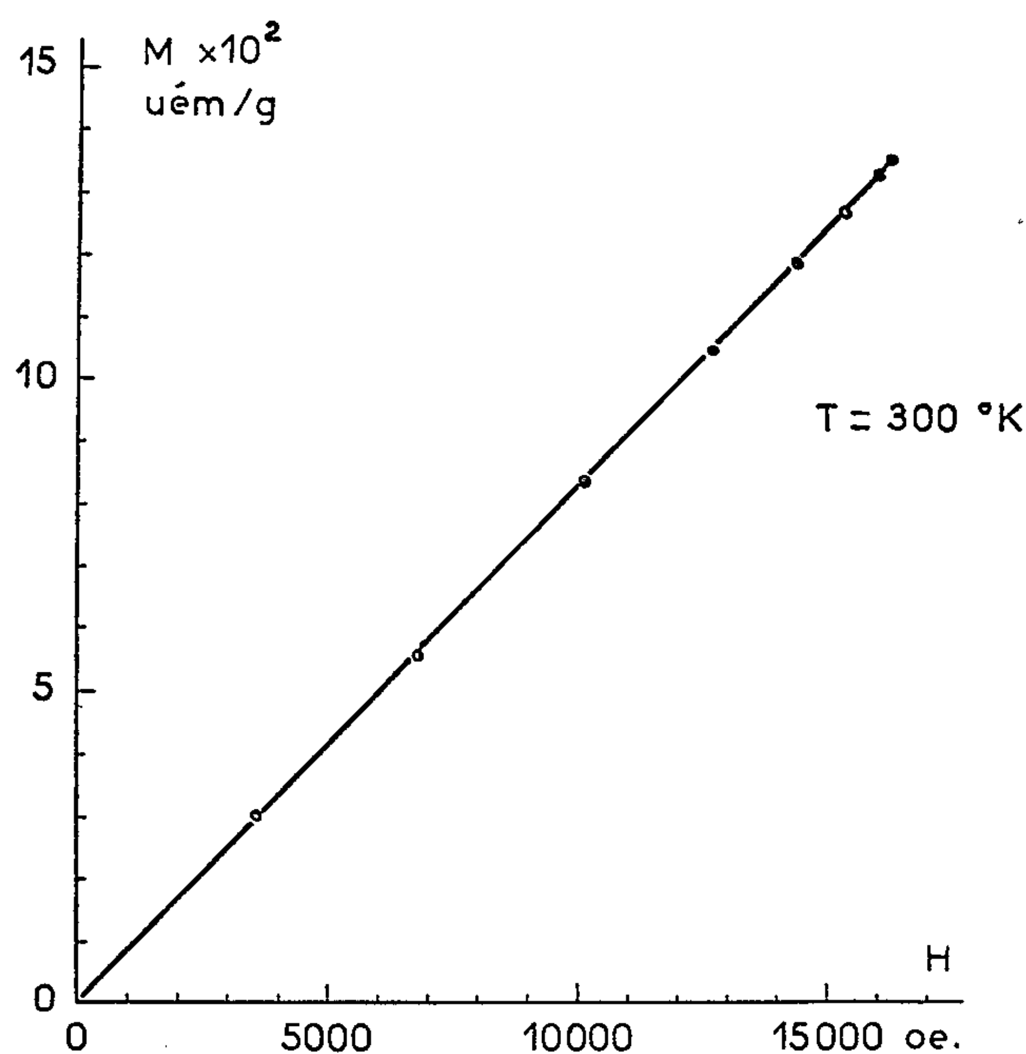


Fig. 1. — Échantillons avant irradiation.

moyenne est de $8,2.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S./g à 300°K avec une dispersion de $\pm$ 6 % suivant les échantillons.

En maintenant les trois autres paramètres constants pendant les irradiations, on constate qu'il existe une température-seuil T_{i_s} de déclenchement pour la décomposition de l'oxyde : 250°C. Au-dessous de T_{i_s}, pas de décomposition quels que soient les flux de neutrons employés, mais la susceptibilité croît légèrement avec T_i. Au-dessus de T_{i_s} tous les échantillons présentent une courbe M (H) curviligne (*fig.* 2) avec une

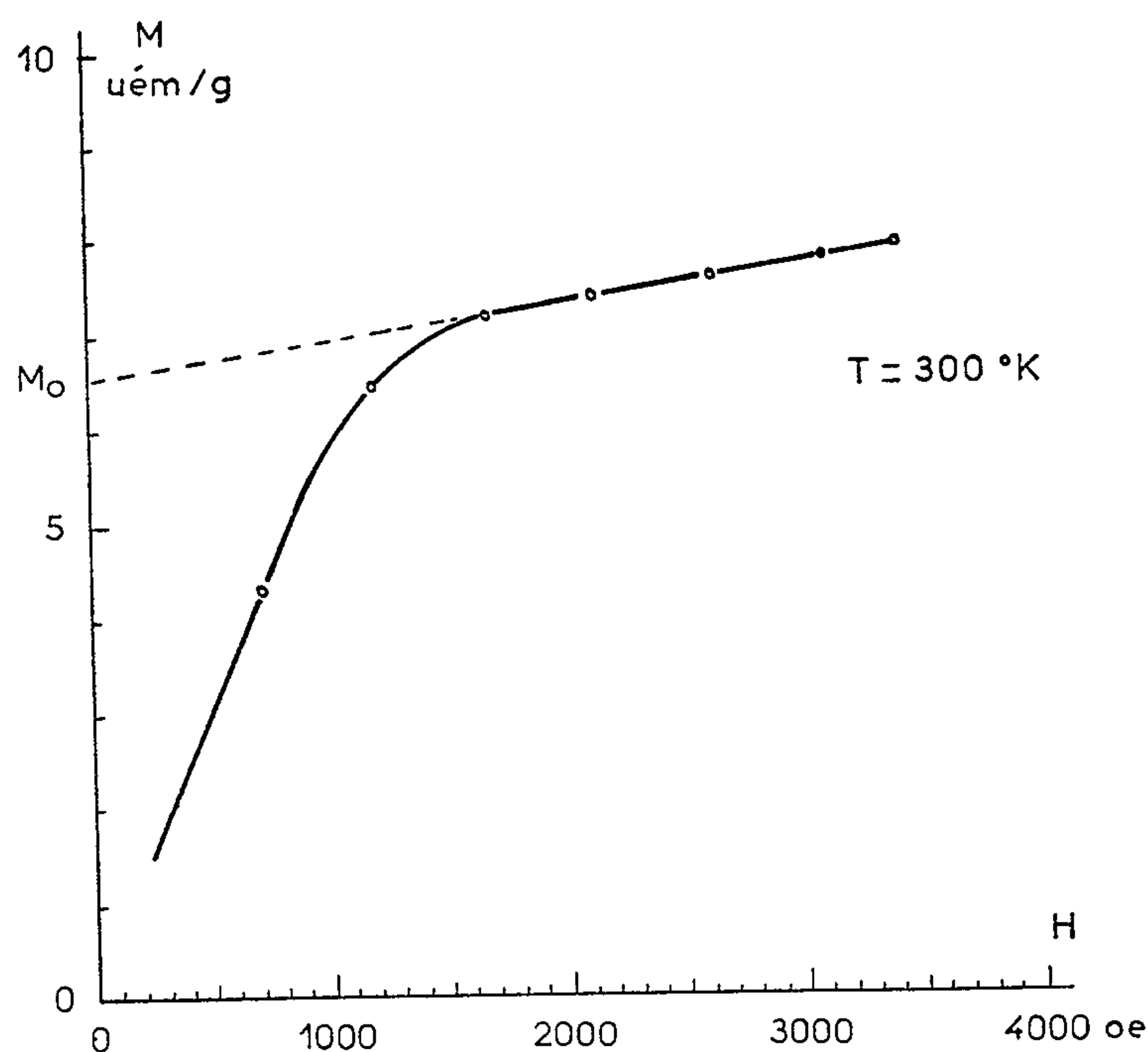


Fig. 2. — Échantillon irradié sous $\Phi_t = 1,3.10^{18}$ n/cm², $\Phi_i = 4,4.10^{12}$ n/cm²/s et $T_i = 358$°C.

saturation atteinte vers 1800 Oe et une partie linéaire de pente χ, au-dessus de 2 000 Oe. Nous avons porté tableau I les valeurs de χ et M_0 : aimantation à saturation du nickel précipité obtenue par extrapolation de M (H) à champ nul, en fonction de T_i. On en tire le pourcentage x du nickel précipité par irradiation (en prenant comme aimantation à saturation du nickel à température ambiante : 54,39 u. é. m./g).

Les courbes M_0 (T_i) (*fig.* 3) et χ (T_i) présentent un pic très net à 250°C et un maximum moins accentué à 300°C avant de se redresser très rapidement au-delà de 400. A 250°C, température de Néel de l'oxyde de nickel, s'effectue normalement un changement de structure cristalline : au-dessous NiO est rhomboédrique, au-dessus il est cubique. A cette température, on note également une anomalie du coefficient de dilatation (2) et un maximum de réactivité chimique (3) (suivi d'un minimum

TABLEAU I.

Influence de la température d'irradiation.

Irradiation sous He à $\Phi_t = 1,3.10^{18}$ n/cm² et $\Phi_i = 4,4.10^{12}$ n/cm².s.

T_i (°C).	M_0 (u.é.m./g).	χ ($\times 10^4$ u.é.m./g).	x (% Ni précipité).
250	6,4	3,75	15
262	4,5	3	10,5
275	5,3	3,25	12,4
300	5,85	3,75	13,7
325	4,25	3	10
358	6,55	3,75	15,3
375	7,95	5,1	17
400	7,75	5,5	18,1
425	13,7	7,75	32

accentué vers 325°C comme notre second minimum). Ces phénomènes semblent tous en liaison avec le changement de structure magnétique.

Il existe également un seuil pour Φ_t, au-dessous duquel la réaction ne s'amorce pas (tableau II). Au-dessus de Φ_{t_s} un maximum de x semble exister pour un flux de l'ordre de $2\Phi_{t_s}$. L'influence de Φ_i est considérable : pour une augmentation de 50 % de Φ_i, x est multiplié par 2,8.

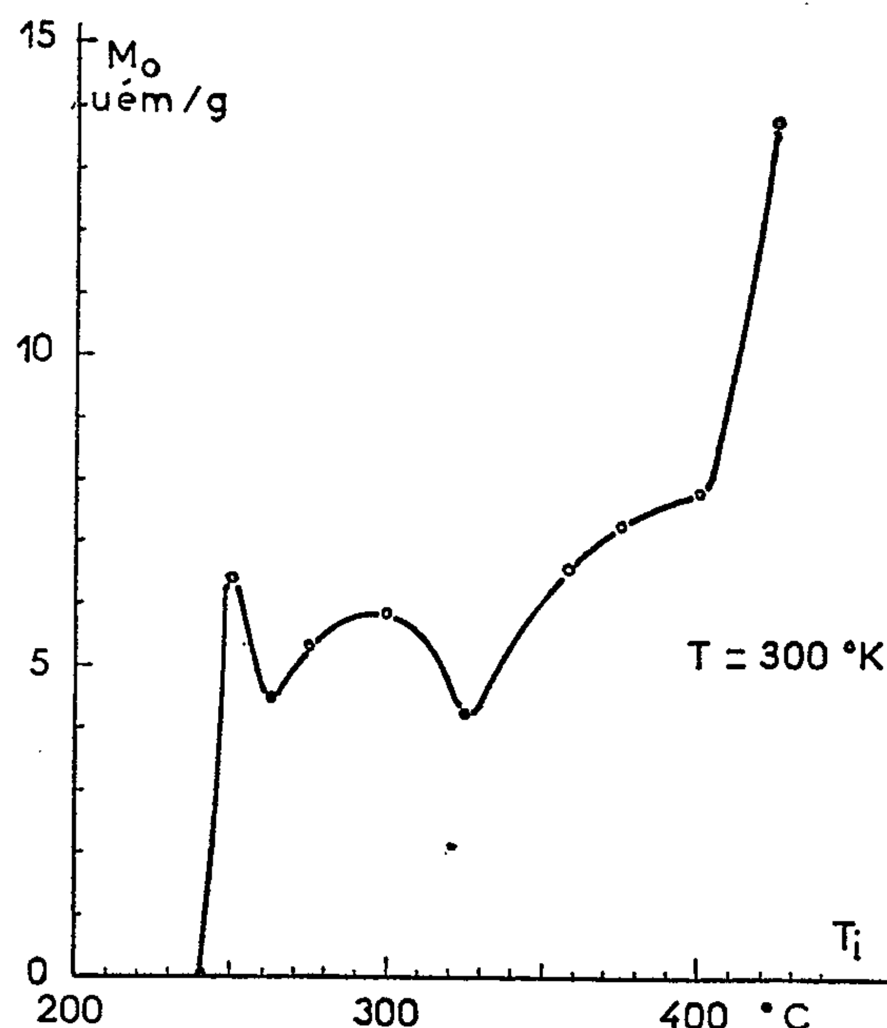


Fig. 3. — Irradiation à température variable, $\Phi_t = 1,3.10^{18}$ n/cm², $\Phi_i = 4,4.10^{12}$ n/cm².s.

On a tenté de modifier P par une irradiation sous vide partiel. La température d'irradiation atteignait alors 400°C du fait de l'échauffement γ. On obtient une quantité de nickel précipité double de celle obtenue par irradiation à mêmes T_i, Φ_t et Φ_i, sous pression atmosphérique.

TABLEAU II.

Influence du flux intégré en neutrons rapides.

T_i (°C).	Φ_i ($\times 10^{-12}$ n/cm².s).	Φ_t ($\times 10^{-18}$ n/cm²).	M_0 (u.é.m./g).	χ ($\times 10^4$ u.é.m./g).
250	2,9	0,6	–	0,098
		0,8	–	0,098
		1,3	2,3	1,85
		3,9	1,6	–
275	4,4	0,7	–	0,087
		1,3	5,3	–
275	2,9	1,3	1,9	–
		2,5	2,6	–

Toutes nos mesures ont été répétées sur un échantillon témoin, non irradié, placé dans les mêmes conditions de température et pression que lors des irradiations. Aucune modification appréciable de sa susceptibilité n'a été obtenue.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) A. BLAISE et M. A. PEUCH, Rapport C. E. A. n° 2187, 1962.

(2) M. FOEX, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 193.

(3) G. NURY, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 946.

(Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Structure de renflements de trichites filiformes de cuivre.* Note (*) de MM. **Henri-Jean Latière** et **Roger Michaud**, transmise par M. Louis Néel.

Dans les conditions expérimentales ci-dessous exposées, nous avons obtenu des plaquettes de cuivre comportant deux régions distinctes : des ramifications parallèles juxtaposées édifient le centre, tandis que des empilements en gradins constituent la périphérie.

Au cours de la croissance rectiligne des trichites (whiskers) métalliques, il se produit fréquemment de place en place des ramifications ou des renflements en boules ou en plaquettes [1]. Les ramifications filiformes ont une relation d'orientation cristalline définie par rapport à la trichite principale; leur apparition est attribuée à un effet de variation périodique du taux en impuretés de la phase liquide.

La question se pose de savoir si les plaquettes ont aussi une structure en rapport avec celle de la trichite dont ces plaquettes constituent des renflements.

On a examiné à cet effet une dizaine de telles plaquettes se formant le long de trichites de cuivre préparées par réduction à l'hydrogène du chlorure cuivreux. On a utilisé de l'hydrogène U contenant au moins 99,999 % d'hydrogène, à la pression de 160 mm de mercure. On a réduit à la température de 540°C pendant 1,5 h, du chlorure cuivreux pur pour analyses, pulvérisé.

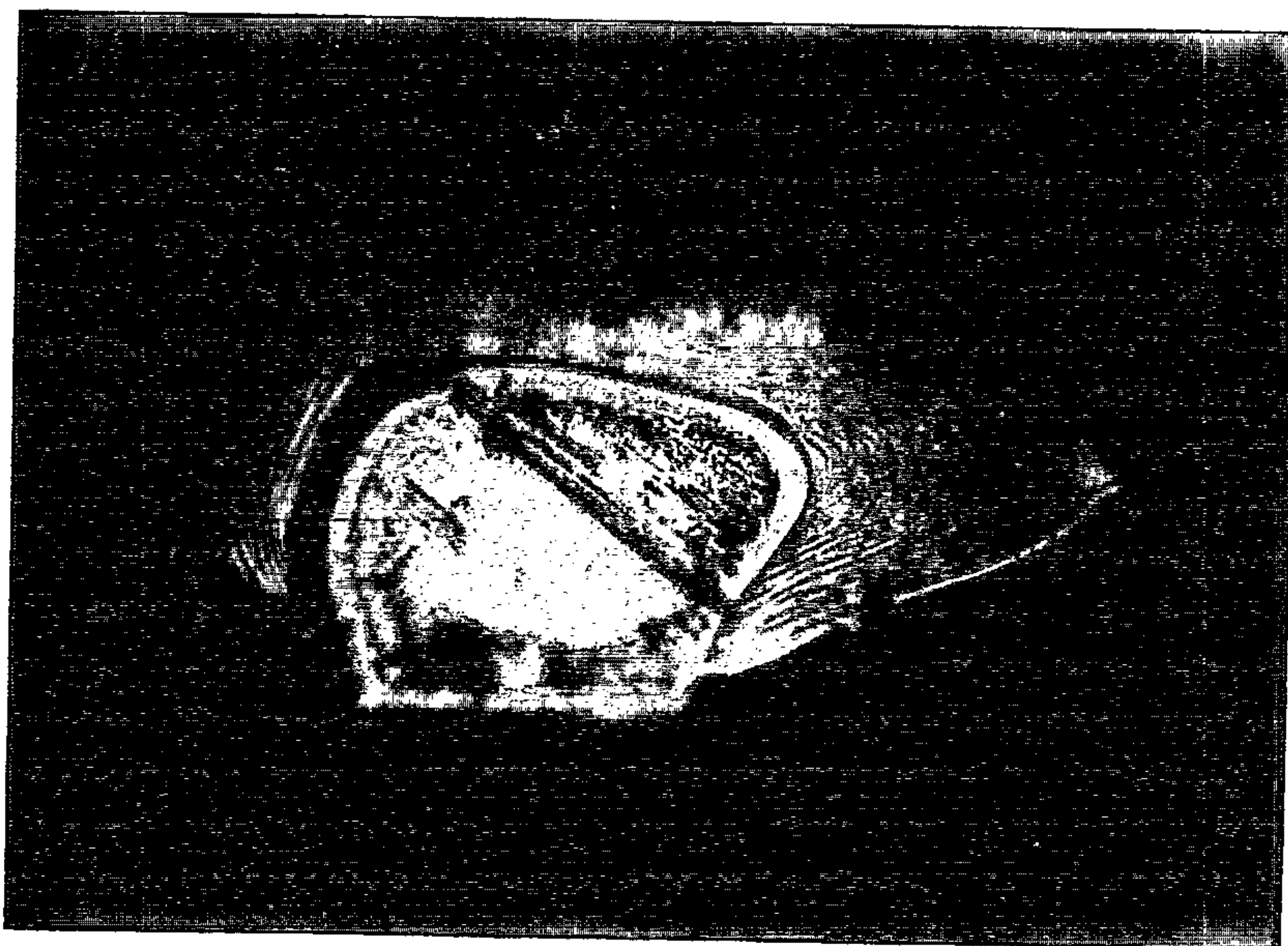


Fig. 1 (G × 400).

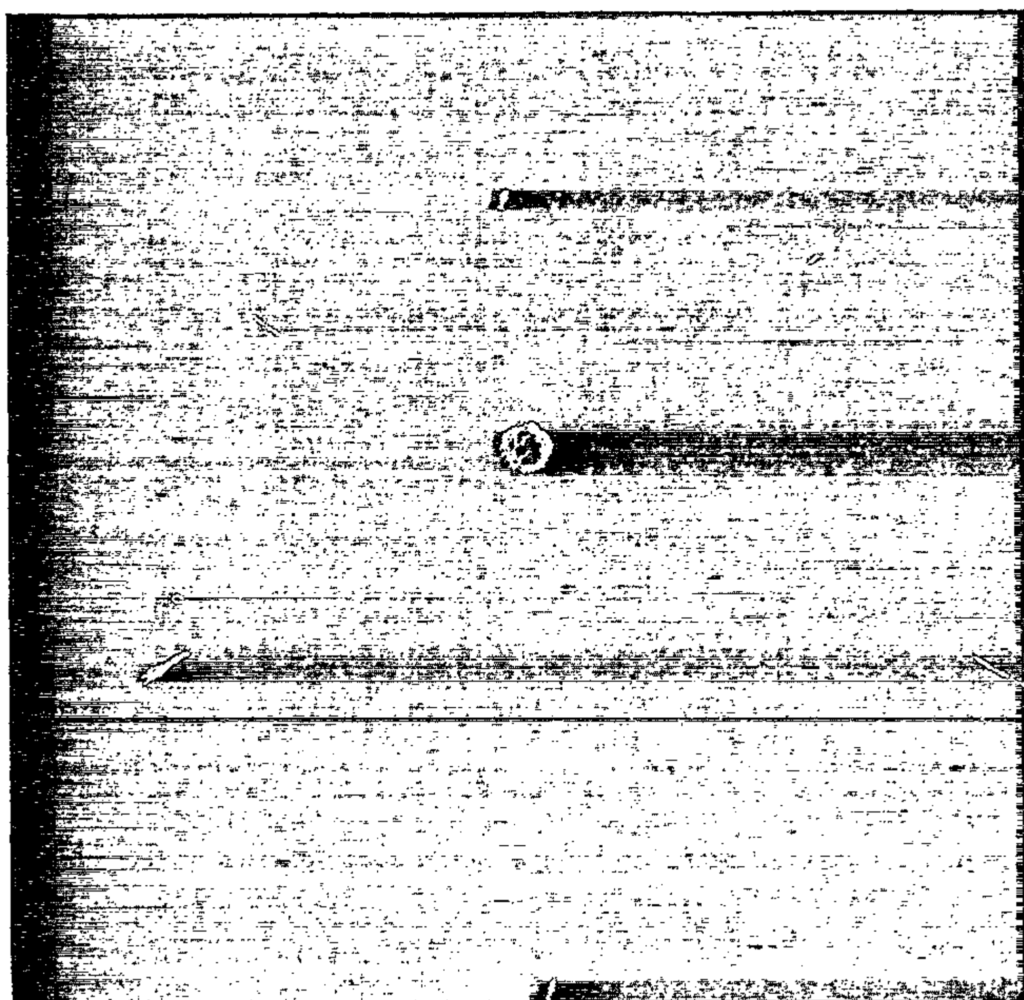


Fig. 2 *a* (G × 5). — Région centrale de la plaquette.
Diagrammes de Laue pris à l'aide d'une chambre S.E.C.S.I. à microcollimateur de 10 μ.
Distance éprouvette-film : 8 mm. Anticathode W.

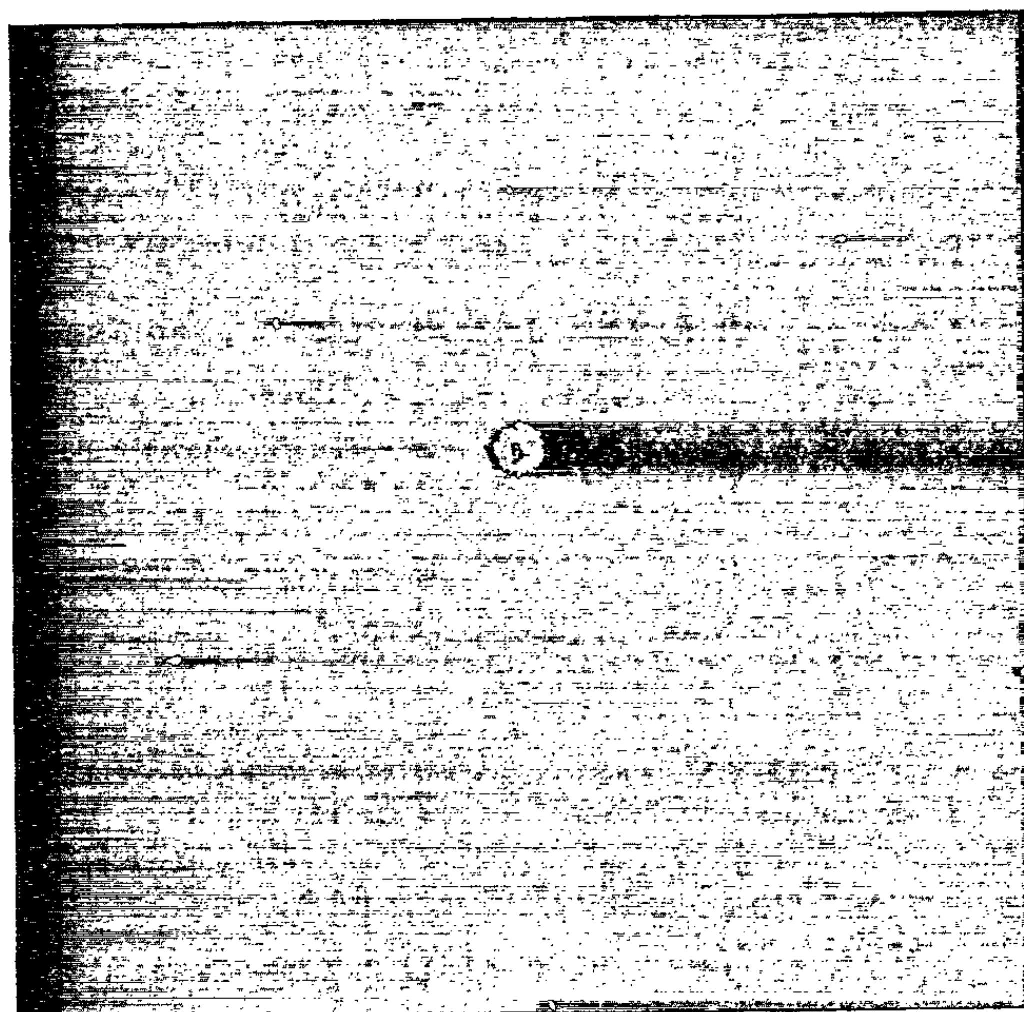


Fig. 2 *b* (G × 5). — Région périphérique.
Diagrammes de Laue pris à l'aide d'une chambre S.E.C.S.I. à microcollimateur de 10 μ.
Distance éprouvette-film : 8 mm. Anticathode W.

Chaque plaquette monocristalline, d'une épaisseur de 1 à 2 μ se développant sur une trichite filiforme de direction [110], a des faces parallèles au plan (111). Elle se compose (*fig.* 1) d'une zone centrale constituée par un empilement de courtes trichites parallèles et inclinées, d'orientation [112], de structure un peu perturbée [léger astérisme du diagramme de Laue (*fig.* 2*a*)] correspondant à des désorientations de l'ordre du degré. La région périphérique a au contraire une structure parfaite (*fig.* 2*b*) comme la trichite principale qui relie les plaquettes successives et présente une série de gradins (visibles, *fig.* 1).

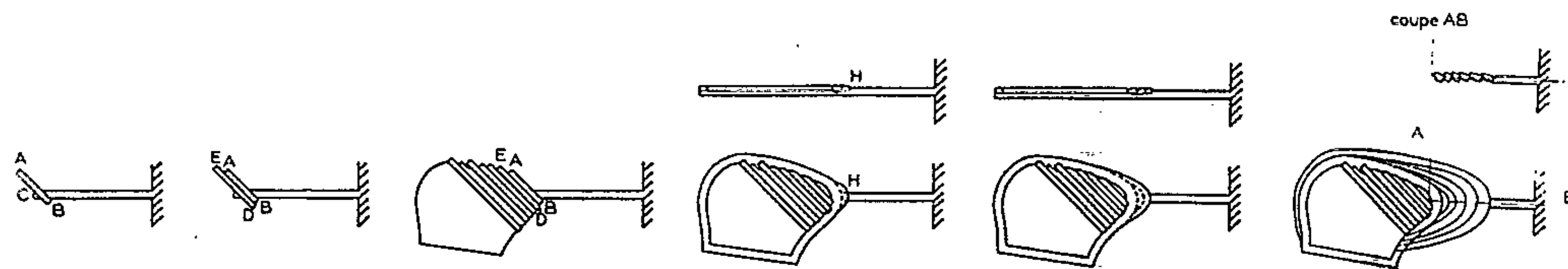


Fig. 3.

Le processus de croissance que nous suggérons est schématisé de gauche à droite sur la figure 3 : à une première ramification AB de la trichite principale vient s'accoler une deuxième ramification ED et ainsi de suite. Ces ramifications sont plus ou moins visibles suivant la perfection de leur parallélisme. Sur le bord de la plaquette ainsi formée se sont alors adossés des gradins, le premier étant situé en H.

Il semble donc, dans les présentes conditions de réduction du chlorure cuivreux, que les ramifications de la trichite au cours de sa croissance se soient multipliées par place au point de former des agrégats plats constituant des renflements locaux de la trichite; à la périphérie de ces renflements un effet d'arête analogue à celui signalé par Sears [2], facilitant l'empilement parfait de cristallites, a donné lieu aux gradins observés.

(*) Séance du 17 février 1964.

[1] H. J. Latière et R. Michaud, *Quelques observations sur l'aspect et la déformation de « whiskers » de cuivre* [*Métaux Corrosion Industrie* (sous presse)].

[2] G. Sears, *J. Chem. Phys.*, 27, n° 6, décembre 1957, p. 1308-1309.

(*Centre de Recherches Physiques,*
31, *Chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la polymérisation radiochimique de l'isoprène.* Note (*) de MM. **André Hinschberger** et **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

La cinétique de la polymérisation radiochimique de l'isoprène pur et dégazé a été étudiée entre — 196 et 40°C. Elle est expliquée par la superposition de deux mécanismes de polymérisation indépendants. Le premier, à terminaison monomoléculaire, est probablement cationique, tandis que le second, à terminaison bimoléculaire, est radicalaire.

Résultats expérimentaux. — Les expériences ont été faites en exposant des ampoules scellées d'isoprène purifié et dégazé au rayonnement γ d'une source en radiocobalt d'environ 800 Ci. Diverses valeurs de la vitesse globale de polymérisation V_p déterminées par gravimétrie en fonction de l'intensité I du rayonnement et de la température d'irradiation sont rassemblées ci-dessous. I est exprimée en roentgens par minute et V_p en moles de monomère polymérisé par litre d'isoprène irradié 100 h. A —196°C, l'isoprène est en phase solide.

40°C.		0°C.		78°C.		— 196°C.	
I (r/mn).	V_p.	I.	V_p.	I.	V_p.	I.	V_p.
1700	0,494	1130	0,114	1415	0,099	1415	0,103
850	0,316	900	0,090	1060	0,074	1060	0,067
440	0,225	650	0,069	750	0,050		
		350	0,045	395	0,028		

D'après la figure 1 où sont portés ces résultats, la valeur de l'exposant α de la loi de variation de V_p avec I est 0,58 pour les irradiations effectuées à 40°C, 0,80 à 0°C et 1 à — 78 et — 196°C.

Essai d'interprétation. — On peut expliquer formellement la variation de α par la superposition de deux mécanismes de polymérisation indépendants, le premier à terminaison monomoléculaire et le second à terminaison bimoléculaire, dont les vitesses obéissent aux relations habituelles

$$V_p = V_{p_1} + V_{p_2}, \tag{1}$$

$$V_{p_1} = \frac{k_{p_1}}{k_{t_1}} [M]^2 \Phi_1 (M) I = b I, \tag{2}$$

$$V_{p_2} = \frac{k_{p_2}}{k_{t_2}} [M]^{\frac{3}{2}} \Phi_2 (M)^{\frac{1}{2}} I^{\frac{1}{2}} = a I^{\frac{1}{2}}. \tag{3}$$

Dans ces relations où les réactions de transfert sont négligées, k_p et k_t sont, à une température donnée, les valeurs des constantes de vitesse des réactions de propagation et de terminaison. Φ (M) est la vitesse de formation

des centres actifs dans le monomère exprimée en moles par litre et par unité de dose de rayonnement absorbé.

On trouve en effet qu'aux différentes températures d'irradiation, $V_p\,I^{-1/2}$ est une fonction linéaire de $I^{1/2}$ comme l'exige la relation (1) écrite sous la forme

$$V_p\,I^{-\frac{1}{2}} = a + b\,I^{\frac{1}{2}}. \qquad (4)$$

Les valeurs des coefficients a et b fournies par la représentation graphique sont les suivantes :

	a.	*b*.
40°C	$9{,}5.10^{-3}$	$5{,}85.10^{-5}$
0°C	$1{,}2.10^{-3}$	$6{,}0\ .10^{-5}$
—78°C	0	$6{,}8\ .10^{-5}$

On peut alors utiliser ces résultats pour calculer, pour une valeur donnée de I, V_{p_1} et V_{p_2} à chaque température d'irradiation et tracer le diagramme d'Arrhénius correspondant. On trouve ainsi que les énergies d'activation des deux mécanismes de polymérisation déduites des pentes des droites représentant les variations de log V_{p_1} et log V_{p_2} en fonction de 1/T°K ont en moyenne les valeurs :

$$E_1 = -0{,}15\ \text{kcal/mole}, \qquad E_2 = 8{,}7\ \text{kcal/mole}.$$

Le diagramme tracé pour I = 1300 r/mn est donné comme exemple sur la figure 2.

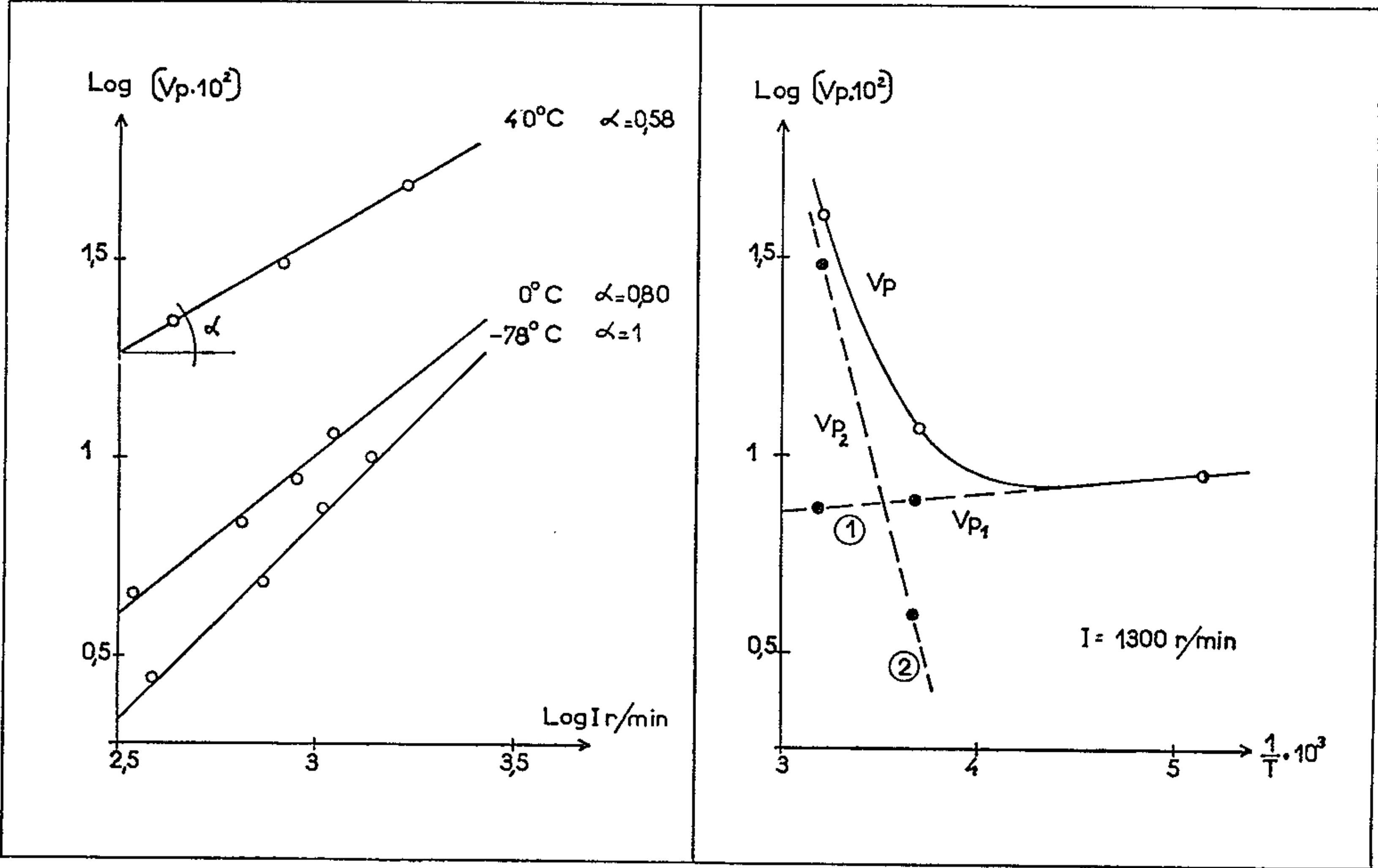


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — V_p fonction de I.

Fig. 2. — V_p fonction de T. Diagramme d'Arrhénius.

On peut aussi déterminer la contribution de chaque mécanisme de polymérisation à la valeur de V_p en fonction de I et T en utilisant les valeurs correspondantes de V_{p_1} et V_{p_2} :

	— 196 et — 78°C.	0°C.		40°C.	
I (r/mn).	% (1).	% (1).	% (2).	% (1).	% (2).
440.........	100	51,7	48,3	11,6	88,4
850.........	»	60,3	39,7	15,4	84,6
1 300.........	»	65,1	34,9	18,4	81,6
1 700.........	»	68,1	31,9	20,5	79,5

Discussion. — Les valeurs des énergies d'activation et l'absence d'addition 1-4 *cis* dans les polyisoprènes obtenus par irradiation à —78 et —196°C font penser que le mécanisme à terminaison monomoléculaire est cationique tandis que le mécanisme à terminaison bimoléculaire, vite négligeable quand la température d'irradiation diminue, est radicalaire.

1° L'analyse de la microstructure des polyisoprènes obtenus à —78 et —196°C a été faite par deux nouvelles méthodes. L'une, en spectrographie infrarouge, est due à F. Ciampelli ([2]) qui a bien voulu étudier nos échantillons et l'autre, en résonance magnétique nucléaire (R. M. N.), a été mise au point par Hung Yu Chen ([3]) et M. A. Golub ([4]).

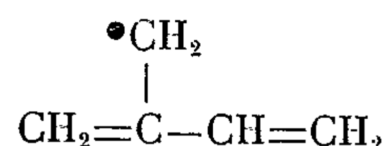
Méthode.		1-4 *trans.*	1-4 cis.	1-2.	3-4.	Insaturation totale.
— 78°C.	Infrarouge.....	80	0	12	8	94
		79,5	0	11,5	9	106
	R. M. N.........	73	0	20	7	99
		74	0	18	8	101
— 196°C.	Infrarouge.....	76	0	14	10	110
	R. M. N.........	72,5	0	15,3	12,2	98

L'accord entre ces résultats présente un intérêt particulier pour l'application de la spectrographie infrarouge à l'analyse de la microstructure des caoutchoucs synthétiques. En effet, nous avions montré dans une étude antérieure ([1]) que les méthodes habituelles — celle de J. L. Binder ([5]) notamment qui n'avait pas permis d'écarter la présence d'additions 1-4 *cis* — sont inadaptées à l'analyse de polyisoprènes constitués par des proportions notables des divers modes d'addition du monomère. F. Ciampelli a d'ailleurs précisé ce point en indiquant que la méthode de Binder donne de bons résultats pour le caoutchouc d'hévéa, le balata ou leurs mélanges mais devient aléatoire pour les polyisoprènes synthétiques contenant une proportion notable d'additions 3-4.

2° Il reste à vérifier par les mêmes méthodes que les produits des irradiations effectuées à des températures plus élevées résultent bien de la superposition des deux mécanismes proposés en montrant par exemple

que la proportion d'additions 1-4 *trans* augmente avec I lorsque les irradiations sont effectuées à température constante.

3° Les expériences sur l'isoprène à l'état solide (F—146°C) doivent être développées. Une étude préliminaire en R. P. E., a été réalisée à l'École de Chimie de Leeds (Angleterre) grâce à la collaboration de P. B. Ayscough. Elle semble avoir démontré, avec un rendement radiochimique G<1, la formation de radicaux allyliques



dans l'isoprène irradié et maintenu à — 196°C. Ces radicaux stabilisés par résonance disparaissent dès — 183°C, probablement par dimérisation.

D'après E. Collinson, F. S. Dainton et D. C. Wacker (6), P. B. Ayscough et H. E. Evans (7), la formation de radicaux allyliques au cours de l'irradiation des oléfines serait accompagnée par la formation de carbocations car elle résulterait du transfert d'un proton des molécules ionisées à des molécules voisines. La détermination du nombre des radicaux allyliques piégés dans l'isoprène indiquerait alors le nombre minimal de carbocations susceptibles d'initier la polymérisation ionique.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) Polymérisation radiochimique de l'isoprène :
W. J. BURLANT et D. H. GREEN, *J. Pol. Sc.*, 31, 1958, p. 227;
V. J. IVANOV et coll., *Vysokomolek. Soed.*, 2, 1960, p. 35;
Y. TABATA, R. SHIMOZAWA et H. SOBUE, *J. Pol. Sc.*, 54, 1961, p. 201;
A. HINSCHBERGER et J. MARCHAL, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 450;
J. GROSMANGIN, B. BESANÇON et J. MAURIN, 6e *Congrès mondial du Pétrole*, Francfort-sur-le-Main, juin 1963.

(2) F. CIAMPELLI, D. MORERO et M. CAMBINI, *Makromol. Chem.*, 61, 1963, p. 250.

(3) HUNG YU CHEN, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1134; 34, 1962, p. 1793.

(4) M. A. GOLUB, S. A. FUQUA et N. S. BHACCA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4891.

(5) J. L. BINDER et H. C. RANSAW, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 503.

(6) E. COLLINSON, F. S. DAINTON et D. C. WALKER, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 1732.

(7) P. B. AYSCOUGH et H. E. EVANS, 6e *Symposium international sur les radicaux libres*, Cambridge, 1963 [*Trans. Faraday Soc.* (sous presse)].

(*Centre de Recherches sur les macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Interaction de résonance entre états électroniques dégénérés : intensités.* Note (*) de MM. **Andrzej Witkowski** et **Étienne Boileau**, transmise par M. Louis Néel.

Pour une molécule dimère, composée de monomères ayant des états électroniques doublement dégénérés et couplés par interaction de résonance, on a calculé l'intensité des transitions vibrationnelles. On a établi les formules donnant la largeur et le centre de gravité du spectre.

Dans une récente publication ([1]), l'un de nous a traité le problème du couplage vibrationnel dans l'interaction de résonance entre les états doublement dégénérés de deux molécules identiques et a établi l'hamiltonien vibrationnel fondamental. Quand l'état électronique excité de chaque molécule est doublement dégénéré, l'interaction de résonance entre deux molécules identiques couple la vibration totalement symétrique et la vibration Jahn-Teller de chaque molécule avec le mouvement électronique. Pour étudier les modifications introduites par le couplage électron-noyau dans le spectre électronique de tels systèmes, nous calculons, pour la transition entre l'état fondamental électronique non dégénéré et l'état excité dégénéré mentionné ci-dessus : l'intensité totale, la position du centre de gravité et la largeur. Pour cela, nous partons de l'équation vibrationnelle établie dans ([1]) et nous généralisons le calcul antérieur des caractéristiques du spectre électronique des dimères ([2]).

La fonction d'onde totale de l'état excité du système des molécules inter-agissantes A, B, pour l'état vibrationnel d'indice M, est

$$(1) \qquad \psi_M = \alpha_M \psi_{A'} \psi_B + \beta_M \psi_{A''} \psi_B + \gamma_M \psi_A \psi_{B'} + \delta_M \psi_A \psi_{B''}$$

où $\psi_{A'}$ et $\psi_{A''}$ sont les fonctions d'onde de l'état électronique doublement dégénéré de la moitié A et ψ_A celle de son état fondamental; α, β, γ et δ sont des fonctions des coordonnées nucléaires telles qu'ils soient fonctions propres de l'hamiltonien vibrationnel établi dans ([1])

$$(2) \qquad H = \left[\frac{1}{2 m_0} P_0^2 + \frac{1}{2} K_0 Q_0^2 + \sum_{s, l=1,2} \frac{1}{2m} (P_l^{(s)})^2 + K (Q_l^{(s)})^2 \right] 1 + \left[a Q_0 + b \sum_{l=1,2} Q_l^{(1)} \sigma_l \right] \rho_3 + b \sum_{l=1,2} Q_l^{(2)} \sigma_l + c \rho_1,$$

σ_l, ρ_l sont les matrices de Dirac; Q_0 et $Q_l^{(s)}$ sont les coordonnées normales des vibrations nucléaires; a, b et c sont des constantes. La fonction d'onde totale de l'état fondamental est

$$(3) \qquad \psi_0 = \Phi_0 \psi_A \psi_B,$$

où Φ_0 est fonction propre de la partie H_0 de (2) qui est multipliée par la matrice unité 1.

Pour la transition $\psi_0 \rightarrow \psi_M$ du système, on pose

$$D_{0M} = \left| \{ (\psi_0, \vec{\mu}\, \psi_M) \} \right|^2, \tag{4}$$

où $\{(\;,\;)\}$ symbolise l'intégration sur les coordonnées électroniques et nucléaires et où $\vec{\mu} = \vec{\mu}_A + \vec{\mu}_B$ est le moment dipolaire total.

Posons

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\mu}_A^0 = \{ \psi_A \psi_B, \vec{\mu}_A \psi_{A'} \psi_B \} = \vec{\mu}_1^A + i \vec{\mu}_2^A, \\ \bar{\vec{\mu}}_A^0 = \{ \psi_A \psi_B, \vec{\mu}_A \psi_{A''} \psi_B \} = \vec{\mu}_1^A - i \vec{\mu}_2^A; \end{array} \right. \tag{5}$$

puisque

$$\psi_{A'} = \bar{\psi}_{A''}.$$

Introduisons également les notations

$$\varphi_0 = \begin{pmatrix} \Phi_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \varphi_M = \begin{pmatrix} \alpha_M \\ \beta_M \\ \gamma_M \\ \delta_M \end{pmatrix}$$

et $\langle \varphi_0, \varphi_M \rangle = \langle 0 | M \rangle$, où le symbole $\langle \;,\; \rangle$ représente à la fois l'intégration sur les coordonnées vibrationnelles et la sommation sur les composantes.

Avec ces notations, (4) peut s'écrire

$$\begin{aligned} D_{0M} = & \left[\vec{\mu}_A^0 \langle 0 | M \rangle + \bar{\vec{\mu}}_A^0 \langle 0 | \sigma_1 | M \rangle + \vec{\mu}_B^0 \langle 0 | \rho_1 | M \rangle + \bar{\vec{\mu}}_B^0 \langle 0 | \rho_1 \sigma_1 | M \rangle \right] . \\ & \left[\bar{\vec{\mu}}_A^0 \langle M | 0 \rangle + \vec{\mu}_A^0 \langle M | \sigma_1 | 0 \rangle + \bar{\vec{\mu}}_B^0 \langle M | \rho_1 | 0 \rangle + \vec{\mu}_B^0 \langle M | \rho_1 \sigma_1 | 0 \rangle \right] \end{aligned} \tag{6}$$

et l'intensité totale de la transition vibrationnelle D_0 est donc

$$D_0 = \sum_M D_{0M} = 2 \left(\vec{\mu}_A^0 . \bar{\vec{\mu}}_A^0 + \vec{\mu}_B^0 . \bar{\vec{\mu}}_B^0 \right) = 4 D, \tag{7}$$

où

$$D = \vec{\mu}_A^0 . \bar{\vec{\mu}}_A^0 = \vec{\mu}_B^0 . \bar{\vec{\mu}}_B^0 .$$

Pour calculer les moments successifs, nous avons, avec nos notations

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 \varphi_0 = (T + V) \varphi_0 = E_0 \varphi_0, \\ H \varphi_M = (T + V + V') \varphi_M = E_M \varphi_M, \\ V' = r + \left(a Q_0 + b \sum_l Q_l^{(1)} \sigma_l \right) \rho_3 + b \sum_l Q_l^{(2)} \sigma_l + c \rho_1, \\ (E_M - E_0)^k = \sum_{M'} \langle M | (H - E_0)^k | M' \rangle \delta_{MM'} \end{array} \right. \tag{8}$$

et, par définition des moments M_k,

$$M_K = \frac{\sum_M D_{0M} (E_M - E_0)^k}{\sum_M D_{0M}} = \frac{1}{4D} \sum_M D_{0M} (E_M - E_0)^k.$$

En remarquant que

$$\sum_{M} |M\rangle (E_M - E_0)^k \langle M| = \sum_{M} \sum_{M'} |M\rangle\langle M'| (H - E_0)^k |M'\rangle\langle M|,$$

on obtient

(9) $$M_1 = r + \frac{c}{D}(\vec{\mu}_1^A . \vec{\mu}_1^B + \vec{\mu}_2^A . \vec{\mu}_2^B),$$

(10) $$M_2 = r^2 + a^2 \langle 0 | Q_0^2 | 0 \rangle + \sum_{l,s=1,2} b^2 \langle 0 | [Q_l^{(s)}]^2 | 0 \rangle + c^2 + \frac{2cr}{D}(\vec{\mu}_1^A . \vec{\mu}_1^B + \vec{\mu}_2^A . \vec{\mu}_2^B).$$

Le centre de gravité ω_0 du spectre est donc

(11) $$\omega_0 = \frac{1}{\hbar} M_1 = \frac{1}{\hbar}\left[r + \frac{c}{D}(\vec{\mu}_1^A . \vec{\mu}_1^B + \vec{\mu}_2^A \vec{\mu}_2^B) \right]$$

et la largeur du spectre $\Delta\omega = 1/\hbar \sqrt{M_2 - (M_1)^2}$ est

(12) $$\Delta\omega = \frac{1}{\hbar}\left[a^2 \langle 0 | Q_0^2 | 0 \rangle + \sum_{l,s=1,2} b^2 \langle 0 | [Q_l^{(s)}]^2 | 0 \rangle + c^2\left(1 - \frac{(\vec{\mu}_1^A . \vec{\mu}_1^B + \vec{\mu}_2^A . \vec{\mu}_2^B)^2}{D^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}.$$

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) A. Witkowski, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 555.

(2) A. Witkowski, *Bull. Acad. Polan. Sc.*, Série Math. Astr. et Phys., 9, 1960, p. 189.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble, B. P. n° 269
et *Université Jagellonienne, Cracovie, Pologne.)*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de l'alcalinité d'un milieu super-basique sur la décomposition du chlorodinitrobenzène et du paradinitrobenzène.* Note (*) de Mme **Claude Jacquinot-Vermesse** et M. **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

La constante de vitesse de la transformation du chlorodinitrobenzène est proportionnelle à la concentration de l'éthylènediamine dans ses mélanges avec l'eau; celle du *p*-dinitrobenzène dépend, au contraire, de la fonction d'acidité du mélange basique.

Les études cinétiques quantitatives dans les milieux alcalins sont encore peu nombreuses et très récentes : la transformation du *p*-dinitrobenzène en *p*-nitroanisole dans le méthanol (1) et la formation d'hydrazine à partir de chloramine et d'ammoniac (2) ont montré l'importance de la fonction d'acidité du milieu par rapport à la concentration molaire de l'agent basique.

Nous avons voulu comparer les transformations du *p*-chlorodinitrobenzène, trop rapide dans la gamme d'acidité utilisable du méthanol, et du *p*-dinitrobenzène dans un solvant mixte (eau-éthylènediamine) de fonction d'acidité connue (3).

La décomposition du chloro-1 dinitro-2.4 benzène peut être suivie spectroscopiquement à 20°C, ce qui permet d'utiliser des quantités de réactif très faibles devant celle de l'agent basique. Dans ces conditions, la réaction suit la loi du premier ordre par rapport au réactif, mais la constante obtenue varie suivant le pourcentage du solvant mixte utilisé. Les mesures effectuées à 260 mμ (maximum d'absorption du réactif) et à 360 mμ, longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption du produit de réaction, donnent les mêmes valeurs pour la constante de vitesse.

Tableau I.

% ETD.	b_M.	log b_M.	H ou pH.	k (s^{-1}).	log k
2	0,3	$-0,52$	11,75	$10,1.10^{-5}$	-4
5	0,75	$-0,12_5$	12,05	26,3 »	$-3,6$
10	1,5	$+0,17_5$	12,45	60 »	$-3,2$
20	3	$+0,47_5$	13,25	191,5 »	$-2,7$
30	4,5	$+0,65_5$	14,05	234 »	$-2,6$

Sur la figure 1 sont représentées les variations de log k en fonction de H ou du logarithme de la concentration molaire en éthylènediamine; cette dernière variation est linéaire, ce qui semble indiquer une dépendance étroite de la vitesse de la réaction avec la concentration effective de l'agent basique.

La transformation du paradinitrobenzène a été suivie à 20° également par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 265 mμ (maximum d'absorption de la molécule), mais les mélanges eau + ETD présentent à cette longueur d'onde une absorption notable qui empêche pratiquement

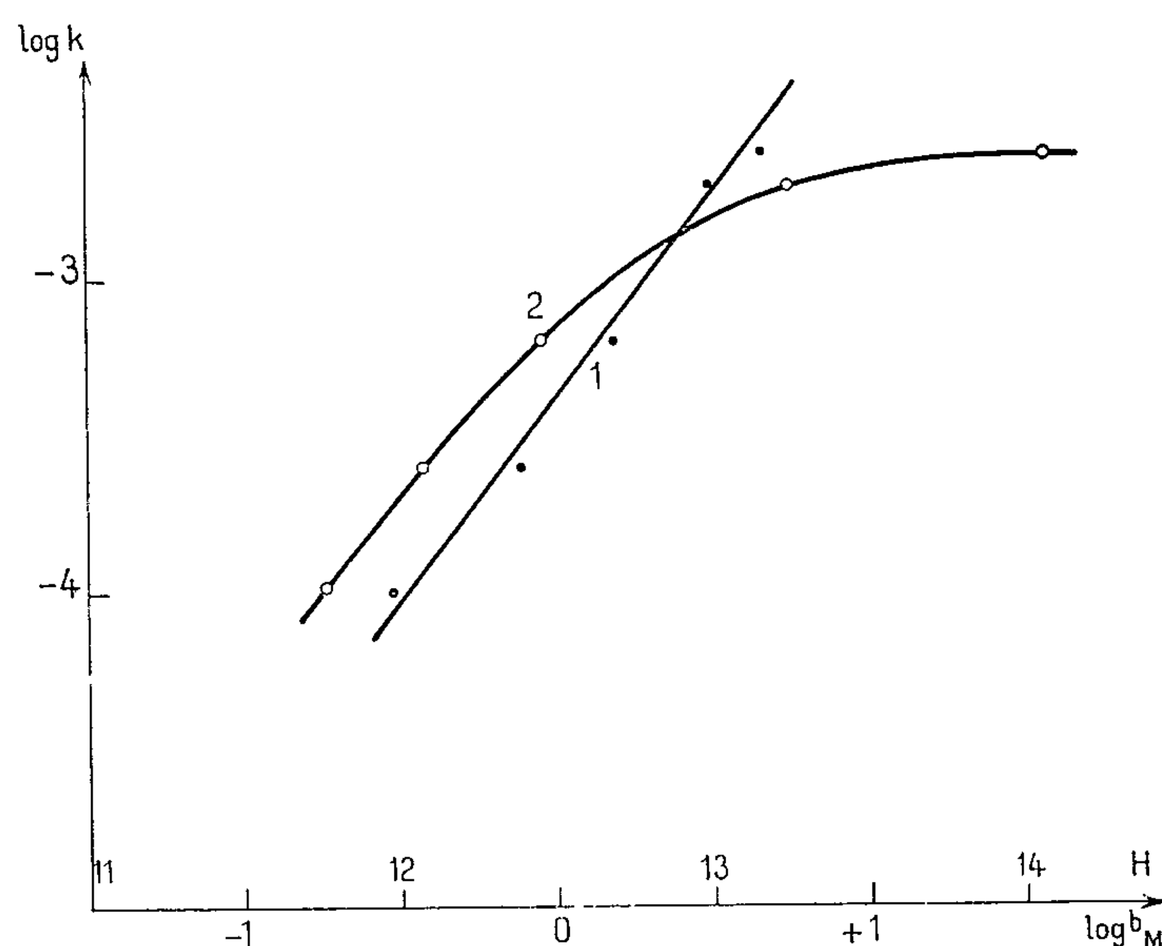


Fig. 1. — Décomposition du chloro-1 dinitro-2.4 benzène.
1, $\log k = f(\log b_M)$; 2, $\log k = f(H)$.

les mesures au-delà d'une teneur de 60 %. Par contre, au-dessous de 10 % la réaction devient beaucoup trop lente à 20°C. Entre 10 et 60 %, la vitesse de la réaction suit la loi du premier ordre par rapport au réactif, mais la constante de vitesse augmente beaucoup plus vite que ne l'indique la concentration de l'éthylène diamine.

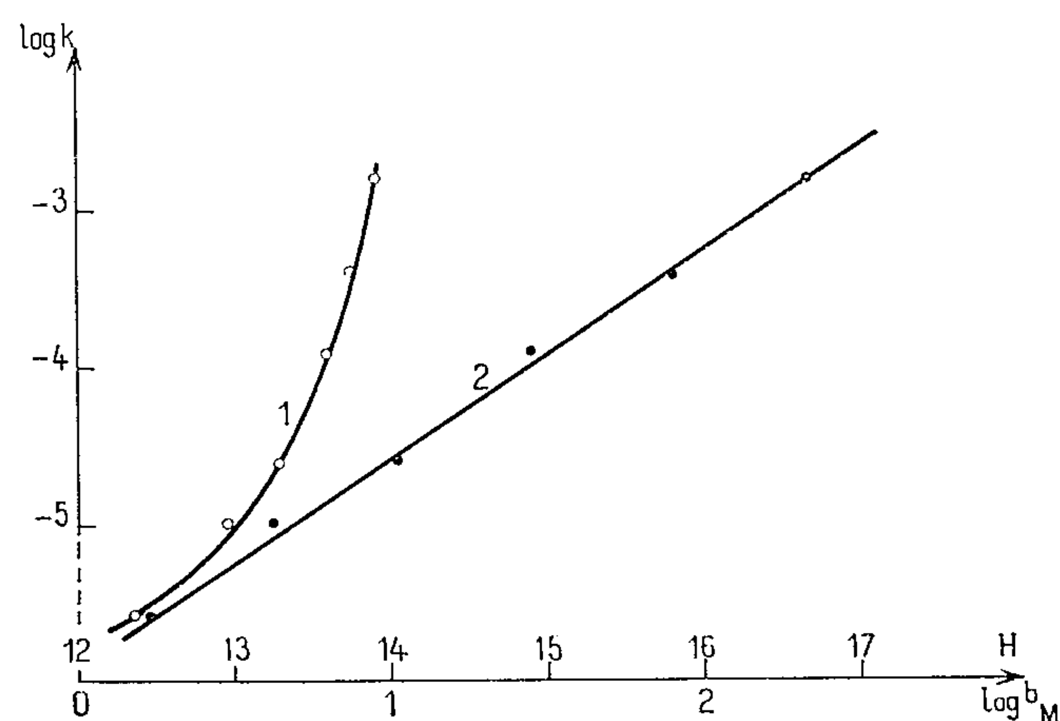


Fig. 2. — Décomposition du paradinitrobenzène.
1, $\log k = f(\log b_M)$; 2, $\log k = f(H)$.

TABLEAU II.

% ETD.	b_M.	log b_M.	H.	k (s^{-1}).	log k.
10..........	1,5	$0,17_5$	12,45	$0,255.10^{-5}$	−5,6
20..........	3	$0,47_5$	13,25	0,996 »	−5,0
30..........	4,5	$0,65_5$	14,05	2,45 »	−4,6
40..........	6	0,78	14,90	11,8 »	−3,9
50..........	7,5	$0,87_5$	15,80	38,3 »	−3,4
60..........	9	$0,95_5$	16,65	170 »	−2,8

La figure 2 montre que le logarithme de k est proportionnel à la fonction d'acidité du mélange de 12,45 à 16,45.

Il semble que la réaction dans ce solvant mixte soit moins rapide que dans le méthanol, à alcalinité semblable.

L'utilisation de la fonction d'acidité d'un mélange basique en cinétique semble donc permettre de distinguer deux types de mécanismes différents pour ces réactions de dégradation qui seront discutés ultérieurement dans l'esprit de l'hypothèse de Zucker-Hammett (4).

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) R. SCHAAL et F. PEURE, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2638.
(2) G. YAGIL et M. ANBAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1797.
(3) R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 784.
(4) L. ZUCKER et L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2791.

(*E.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Expression de la loi cinétique de réduction par l'hydrogène de l'anhydride tungstique pulvérulent.* Note (*) de MM. **Pierre Barret** et **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans les conditions où l'écoulement de la vapeur d'eau n'est pas régulateur, le mécanisme de la réduction de l'anhydride tungstique par l'hydrogène est $WO_3 \rightarrow WO_{2,90} \rightarrow W_{0,10}$ (βW) $\rightarrow \alpha$W.

βW n'apparaît plus au-dessus de 720°C. La marche de la réaction est exprimée par une loi sigmoïdale du type Prout et Tomkins.

Les données bibliographiques sur le problème de la réduction par l'hydrogène de l'anhydride tunstique laissent apparaître de nombreux désaccords notamment sur trois points :

1° Passage par les oxydes intermédiaires W_4O_{11} et WO_2 [(1) à (4)].

2° Nature du tungstène β [(5), (6)].

3° Forme des courbes de la marche globale de réduction présentant des irrégularités et des cassures [(7), (8)].

Dans nos premières expériences (9) nous avions rencontré de telles difficultés, dans le cas, en particulier de la loi d'avancement de la réaction et de l'apparition transitoire de WO_2. C'est pourquoi nous avons procédé en régime lent : 400-750°C et sous une pression d'hydrogène de 13,5 mm de mercure, à des expériences plus fines au moyen de notre technique déjà éprouvée dans l'étude de l'oxydation du tungstène pulvérulent (10). Nous avons utilisé des échantillons d'anhydride tungstique de qualité purissimum, de surface spécifique relativement grande : 7,8 m^2/g. Ces échantillons de masse inférieure à 10 mg, étaient étalés en couches minces très uniformes, après tamisage, sur des plateaux de 3 à 5 cm^2 de surface dans notre balance enregistreuse à hélice de quartz (11). La vapeur d'eau formée était condensée dans un piège à air liquide disposé aussi près que possible de l'échantillon.

Malgré ces précautions, nous avons observé qu'il était particulièrement difficile d'obtenir un régime d'attaque uniforme, l'influence de l'épaisseur du lit réactionnel se faisant d'autant plus sentir que cette épaisseur était faible : il suffit que quelques grains soient superposés pour que la pression locale de vapeur d'eau devienne régulatrice. En tendant vers les conditions limites où la couche est réduite à une épaisseur de grains, nous avons pu éclaircir les trois points essentiels sur lesquels nous avons indiqué que l'accord n'était pas réalisé.

1° Lorsque l'écoulement de la vapeur d'eau n'est pas régulateur, l'analyse radiocristallographique point par point en cours de réaction (9) permet de constater qu'il n'apparaît plus aucune phase oxydée intermédiaire telle que W_4O_{11} ou WO_2. Mais la réduction ne se produit pas par passage direct de WO_3 au tungstène α :

a. Toute la phase WO_3 est d'abord très rapidement transformée en $WO_{2,90}$. D'ailleurs, sous un vide inférieur à 5.10^{-5} mm de mercure,

entre 400 et 750°C, WO_3 peut perdre jusqu'à 12/300 de son oxygène en prenant les couleurs vert foncé, puis bleu foncé pour donner $WO_{2,90}$. Il reprend sa masse initiale, sous une pression de 0,01 mm de mercure d'oxygène.

b. Selon le domaine de température, on obtient directement à partir de $WO_{2,90}$: ($\theta < 620°C$), la phase tungstène β seule; ($620°C < \theta < 720°C$), le tungstène β comme phase transitoire et le tungstène α comme phase finale; ($\theta > 720°C$), le tungstène α seul.

2° La phase finale, dans le cas de la réduction au-dessous de 620°C, présente le spectre de diffraction des rayons X du tungstène β. Il ne s'agit

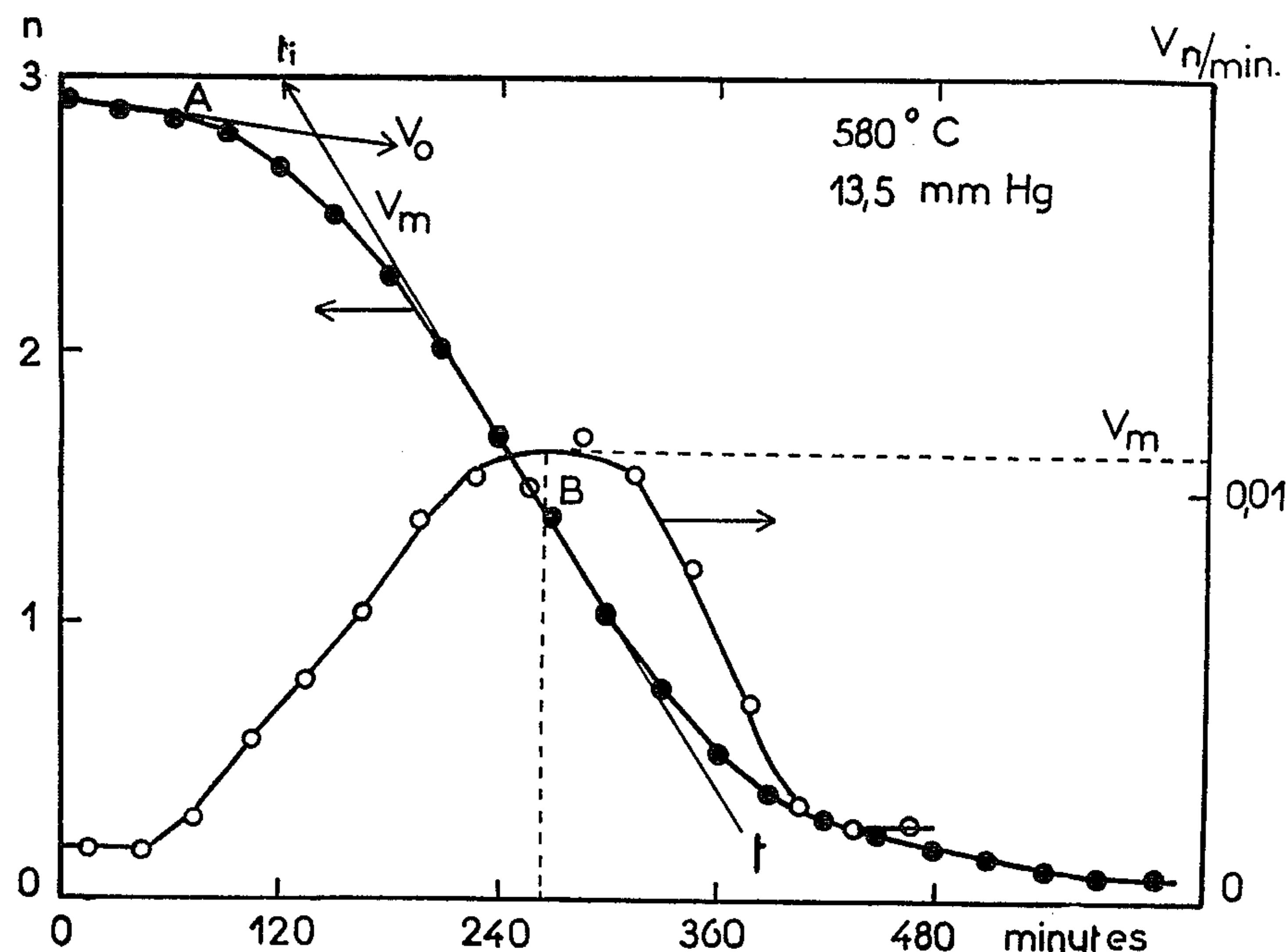


Fig. 1.

ni d'un métal pur, ni d'un sous-oxyde W_3O. En effet, en élevant la température à 700°C, nous avons observé sous hydrogène, à partir de cette phase, une perte de poids due à la réduction complète en tungstène α. Elle correspond à WO_ε avec $\varepsilon \simeq 0,10$. Nos différentes observations ([12]) confirment le point de vue de Hegedus, Neugebauer et coll. ([5]) d'après lequel cette phase serait un métal perturbé par la répartition d'un reliquat d'oxygène disséminé dans le réseau et instable par rapport au tungstène α en lequel il se transformerait vers 600°C.

3° Quand la réaction est pure, c'est-à-dire quand la vapeur d'eau n'est pas régulatrice, la marche globale de la réaction ne présente plus de cassures. Elle est exprimée par une courbe sigmoïdale très régulière précédée aux faibles degrés d'avancement (3 ou 4 premiers pour-cent) d'une courte partie quasi linéaire correspondant à la transformation de WO_3 en $WO_{2,90}$ et à la formation des premiers germes de tungstène (*fig.* 1). La vitesse passe par

un maximum à 50 % environ de la transformation totale. Ces courbes sont assez bien transformées en droites (*fig.* 2) par une expression dérivée de la loi classique de Prout et Tomkins ([13]) : $\log[(3-n)/n] = at + b$; n, nombre d'atomes-gramme d'oxygène enlevés par atome-gramme final de tungstène, a et b constantes.

L'énergie d'activation, déterminée soit à partir du logarithme de la pente des droites précédentes, soit à partir du logarithme de la vitesse à degré d'avancement déterminé conduit à deux valeurs : $E_1 = 21,5$ kcal au-dessous

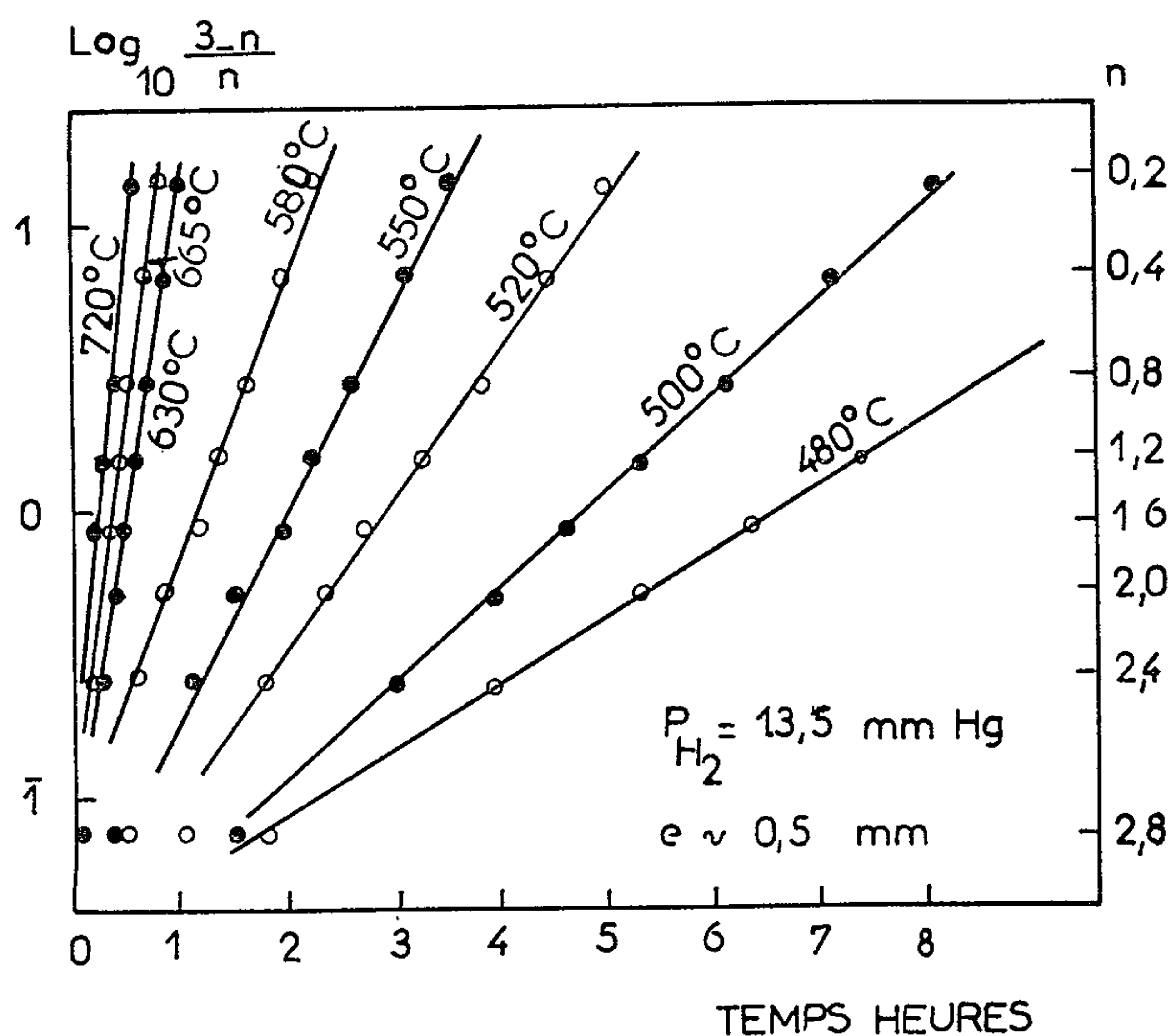


Fig. 2.

de 630°C dans le domaine du tungstène β et à une valeur nettement plus faible : $E_2 = 7,8$ kcal, au-dessus de 630°C dans le domaine où la phase finale est le tungstène α. Par rapport à la vitesse initiale correspondant à la réaction $WO_3 \rightarrow WO_{2,90}$, l'énergie d'activation reste $E_0 = 22$ kcal dans les deux domaines de température. Dans ces deux domaines, l'influence de la pression d'hydrogène est également différente. La variation de a avec la pression est sensiblement linéaire au-dessus de 630°C. Au-dessous, elle est de la forme $a = k \log P(H_2)$.

En conclusion, la réduction de $WO_{2,90}$ provenant dans les premiers instants de la réaction de WO_3 peut s'interpréter par un processus de germination suivi d'un processus de croissance du tungstène β ou α selon la température. Du fait de la croissance simultanée à partir d'un grand nombre de germes, les domaines transformés viennent au contact et la vitesse globale se ralentit d'où l'existence d'un point d'inflexion correspondant à un maximum de vitesse.

(*) Séance du 10 février 1964.
(1) M. G. CHARLTON, *Nature*, 169, 1952, p. 109 et 174, 1954, p. 703.
(2) G. G. MANNELLA et J. O. HOUGEN, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1957, p. 893 et *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1148.
(3) G. G. MANNELLA, J. O. HOUZEN et R. R. REEVES, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1956, p. 318.
(4) L. G. AUSTIN, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 1961, p. 659.
(5) A. J. HEGEDUS, T. MILLNER, J. NEUGEBAUER et K. SASVARI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 281, 1955, p. 64; 289, 1957, p. 288; 293, 1958, p. 241.
(6) L. KIHLBORG, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 2458.
(7) W. L. WANMAKER, M. L. VERHEIJKE, W. PARCHEN et K. L. SPIER, *Philips, Res. Repts*, 13, 1958, p. 149; 14, 1959, p. 201.
(8) K. J. NOTZ et M. G. MENDEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14, 1960, p. 55.
(9) L. C. DUFOUR et P. BARRET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3682.
(10) P. BARRET et L. C. DUFOUR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1516.
(11) P. BARRET, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 58, 1958, p. 376.
(12) L. C. DUFOUR, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2074.
(13) E. G. PROUT et F. C. TOMKINS, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1954, p. 488.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cinétique de la gazéification par l'oxygène des cokes métallurgiques.* Note (*) de MM. **Paul Rebaudières** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Examen par une méthode gazométrique de l'oxyréactivité de six cokes métallurgiques. Après avoir mis au point des conditions opératoires convenables pour une telle étude, en évitant en particulier l'inflammation du coke, on a pu comparer les réactivités de ces produits et mettre en évidence une corrélation entre les variations des vitesses d'oxydation et l'évolution de leurs surfaces B. E. T.; on a d'autre part déterminé certains paramètres cinétiques de la gazéification par l'oxygène : rapport CO/CO_2, énergie d'activation et ordre.

Après avoir étudié l'hydroréactivité [1], puis la carboxyréactivité [2] des cokes, l'examen de la cinétique de leur gazéification par l'oxygène apparaissait d'autant plus intéressante à entreprendre qu'il n'avait pratiquement pas été abordé jusqu'ici.

Si la méthode thermogravimétrique, très commode pour suivre l'évolution de la carboxyréactivité d'un coke en fonction de son degré d'usure, peut être appliquée à un examen comparable de l'oxyréactivité, il apparaissait pourtant préférable de lui substituer la méthode gazométrique qui, un peu plus complexe, permet toutefois de connaître non seulement la variation de la réactivité en fonction du degré d'usure, mais encore, les proportions relatives de monoxyde et de bioxyde de carbone formés. Elle consiste essentiellement à faire traverser par de l'air dont on a éliminé le bioxyde de carbone (colonne de potasse) et la vapeur d'eau (colonne d'anhydrone), le coke disposé en couche mince sur une plaque poreuse, scellée dans un tube de silice, et à analyser par absorption infrarouge les gaz formés, dont on mesure simultanément le débit.

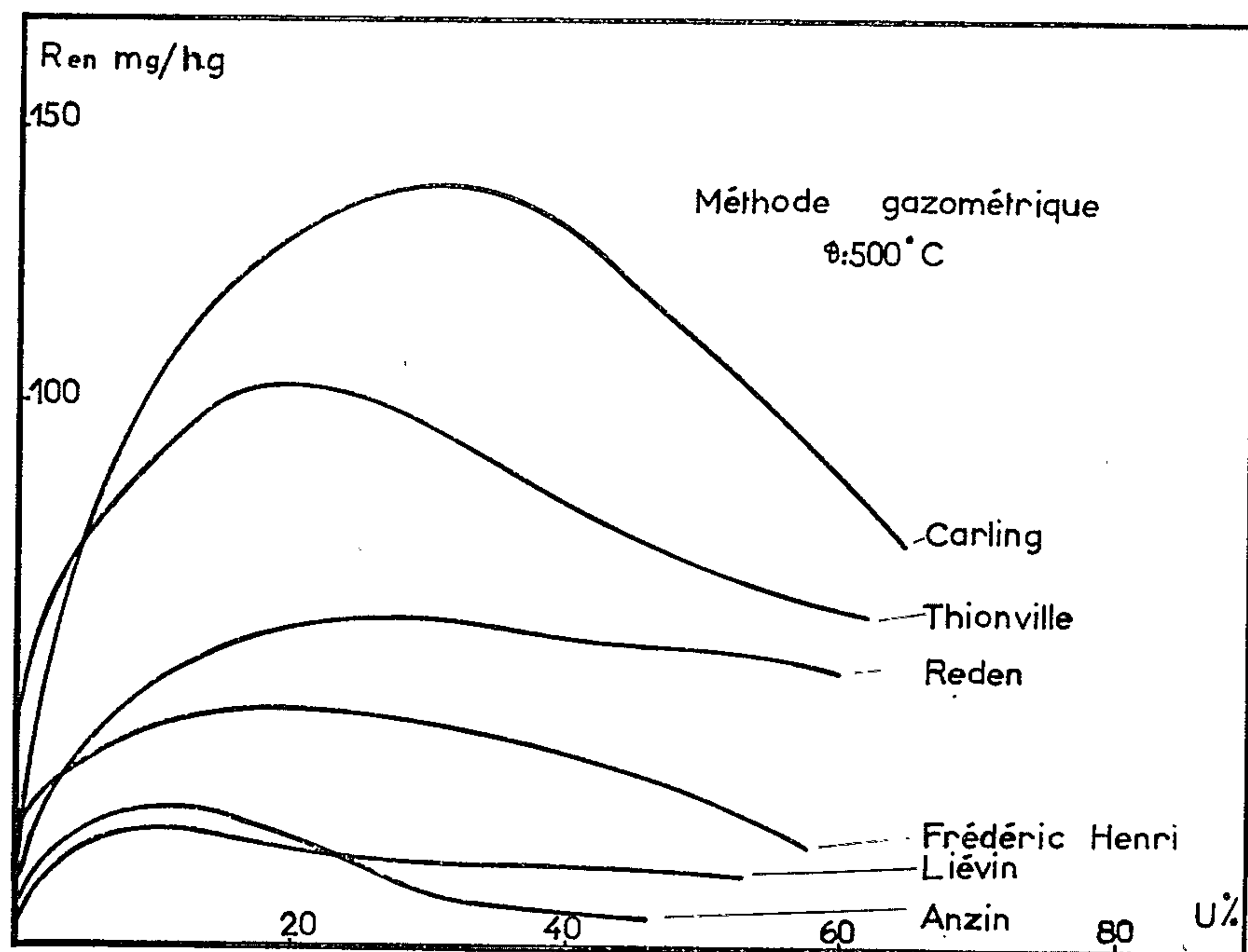
Pour opérer une comparaison valable de ces produits et déterminer les paramètres cinétiques de leur réaction avec l'oxygène, il convient avant tout, de veiller à ce que la température, mesurée à l'aide d'un thermocouple plongeant dans la masse de l'échantillon, demeure constante au cours des essais. Dans nos expériences la température a été effectivement maintenue constante à 1°C près, en opérant dans une zone de températures nettement inférieures à celles à partir desquelles le coke s'enflamme. En effet, si au-delà d'une certaine température, les calories dégagées par l'oxydation ne sont pas évacuées suffisamment vite, la température de l'échantillon s'élève, ce qui accélère la réaction et entraîne l'inflammation du coke dont la combustion vive n'est plus alors limitée que par l'apport d'oxygène.

Il est toutefois possible de définir une température maximale limite au-dessous de laquelle on évite cette autoaccélération de la réaction et par suite la combustion vive du coke; elle dépend, d'une part de la masse de l'échantillon et décroît hyperboliquement lorsque celle-ci augmente

d'autre part de la disposition de l'échantillon dans le courant gazeux : elle est en effet de 50°C environ plus élevée dans le cas où celui-ci est disposé en couche mince que dans le cas où il se trouve dans un panier en fil de silice comme l'ont montré des essais parallèles conduits selon la méthode thermogravimétrique classique.

Lorsqu'on opère au-dessous de cette température limite, on constate que la masse de l'échantillon et le débit du courant gazeux n'ont aucune influence sur la valeur de la réactivité définie comme la masse (en milligrammes) de coke gazéifiée par heure et par gramme de l'échantillon présent.

Avec un débit de 36 l/h et le coke étant sous forme de grains de dimensions comprises entre 0,4 et 1 mm, on peut travailler entre 400 et 700°C, à la condition que les masses de cokes aillent en décroissant de 500 à 100 mg.



Un ensemble d'essais effectués notamment à diverses températures, permet d'énoncer les conclusions suivantes :

1° Comme le montrent les courbes de la figure représentant les variations de l'oxyréactivité des six cokes exprimée en milligrammes de carbone gazéifié par heure et par gramme et correspondant à des essais à une même température de 500°C, sur une masse initiale de 500 mg, on observe un fort accroissement de la réactivité jusqu'à un degré d'usure d'environ 20 %, puis une diminution plus ou moins marquée suivant le coke.

Cette variation suit l'évolution de la surface B. E. T. mesurée par absorption d'argon à — 195°C qui croît de 1 m² environ pour les cokes vierges, à une valeur pouvant atteindre 70 m² (cas du coke de Carling) pour un degré d'usure de l'ordre de 20 %. Comme nous l'avons déjà constaté en carboxyréactivité et en hydroréactivité, le rapport R/S n'est pas constant et l'on note seulement une variation sensiblement parallèle de R et de S.

2° Le classement des six cokes est identique à celui obtenu en hydro- et en carboxyréactivité et les valeurs de l'oxyréactivité à 500°C sont de l'ordre de celle de la carboxyréactivité à 1000°C.

3° Le rapport des quantités de carbone gazéifié sous forme de monoxyde et de bioxyde de carbone varie d'une façon comparable pour les six cokes : voisin de 0,55 au début de l'essai, il tend vers une limite de l'ordre de 0,4.

4° Les essais opérés à des températures comprises entre 400 et 700°C ont permis de calculer dans tous les cas une énergie d'activation qui, de l'ordre de 35 kcal au début de la gazéification, tend par la suite vers 30 kcal.

5° Contrairement à ce qui se produit lors de la gazéification par le bioxyde de carbone ou par la vapeur d'eau, les produits de la réaction (CO et CO_2) ne jouent pas apparemment un rôle inhibiteur.

6° Différents essais conduits à 450°C, sur l'un des cokes (Reden) en utilisant des mélanges d'oxygène et d'azote, caractérisés par des pressions partielles d'oxygène comprises entre 1,6 et 760 mm de mercure montrent que la réaction a un ordre et que celui-ci serait 0,6.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) H. Guérin et M. Moutach, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 278.

(2) H. Guérin et Mme M. Bastick, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 198.

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence respective du fer et du manganèse sur les propriétés magnétiques de* Mn_5Ge_3 *et de* Fe_3Ge_2. Note (*) de Mme **Yvonne Lecocq**, MM. **Morteza Laridjani** et **Pierre Lecocq**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analogie des structures et des propriétés magnétiques de Mn_5Ge_3 et de Fe_3Ge_2 permet d'interpréter les liaisons dans Mn_5Ge_3.

Les phases Fe_3Ge_2 et Mn_5Ge_3 montrent, malgré la différence de formule, de profondes analogies structurales et magnétiques. La première Fe_3Ge_2, qui cristallise dans le système hexagonal B_{8_2} est ferromagnétique et tolère de larges écarts de composition ([1]). Pour des teneurs croissantes de germanium, de 36 à 44 % at., le point de Curie diminue de 205 à 100°C et le moment atomique du fer évolue de 1,32 à 0,95 μ_B. La deuxième, Mn_5Ge_3, qui cristallise dans le système hexagonal D_{8_8} est également ferromagnétique. Le fait que son point de Curie et son aimantation à saturation ([2]) sont assez mal connus, que son domaine d'homogénéité est mal défini nous a conduits à une étude approfondie de cette phase.

Nous avons préparé des alliages Mn-Ge, de teneur en germanium comprise entre 30 et 45 %, à partir des constituants pulvérulents, par diffusion à 800° ou à partir des constituants massifs par fusion à 1200°C, suivie d'une trempe et d'un recuit à 800°. Les examens cristallographiques et magnétiques nous ont permis de préciser les limites d'existence de Mn_5Ge_3 et de donner ses caractéristiques essentielles :

Limites de phase : 36 à 39 % at. de germanium.

Système D_{8_8} : $a = 7{,}197$ Å; $c = 5{,}042$ Å.

Point de Curie : 38°C.

Moment à saturation : 2,37 μ_B/at. de manganèse.

On constate que les deux phases, Mn_5Ge_3 et Fe_3Ge_2, existent toutes deux pour une teneur atomique en germanium comprise entre 36 et 39% at. Ces deux phases admettent des substitutions sur les atomes métalliques : en particulier, dans Mn_5Ge_3 les atomes de manganèse ont pu être substitués jusqu'au taux de 1/4 par des atomes de fer, dans Fe_3Ge_2 les Fe ont pu être substitués jusqu'au même taux par des manganèse. La figure 1 résume les observations faites. Les paramètres de Fe_3Ge_2 ($a = 4{,}010$ Å; $c = 5{,}103$ Å) restent inchangés lors de la substitution au fer du manganèse,

tandis que ceux de Mn_5Ge_3 sont très légèrement modifiés ($a' = 7{,}200$ Å ; $c' = 5{,}039$ Å) lors du remplacement du manganèse par le fer.

La continuité des propriétés magnétiques qui apparaît très nettement semble indiquer une analogie entre les organisations cristallines. C'est bien ce qui découle de l'examen des deux structures : la forme D_{8_8} apparaît comme une déformation de la forme B_{8_2}. Dans les deux structures existent des chaînes d'atomes métalliques M_I-M_I rectilignes, parallèles à l'axe sénaire, très éloignées les unes des autres; certaines chaînes sont absentes

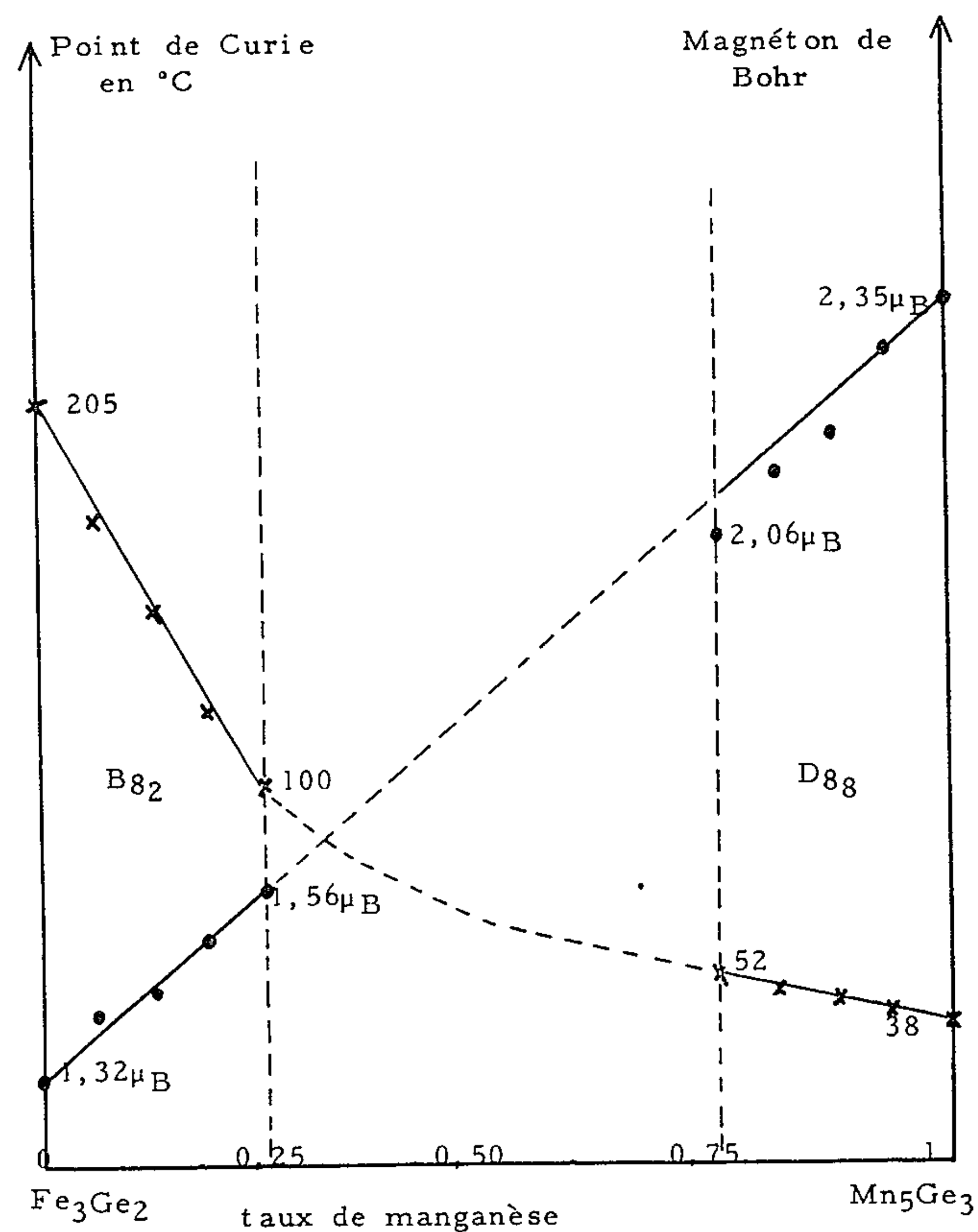


Fig. 1. — Évolution des propriétés magnétiques et limites des phases.

dans la structure D_{8_8}. Dans l'une et l'autre structures existent, à courte distance les unes des autres, des chaînes où alternent des atomes de germanium et des atomes métalliques M_{II} : elles sont plus nombreuses que les chaînes M_I-M_I ([3]); les chaînes Fe_{II}-Ge sont rectilignes alors que les chaînes Mn_{II}Ge forment des lignes brisées. La figure 2 montre l'analogie remarquable des deux organisations.

Il apparaît, dès lors, concevable d'appliquer au germaniure de manganèse les hypothèses faites pour le germaniure de fer : les Mn_I gardent la structure électronique du manganèse métal, car les atomes

de germanium sont trop éloignés pour perturber leur structure électronique. Par contre, les Mn_{II} sont liés par covalence aux atomes de germanium

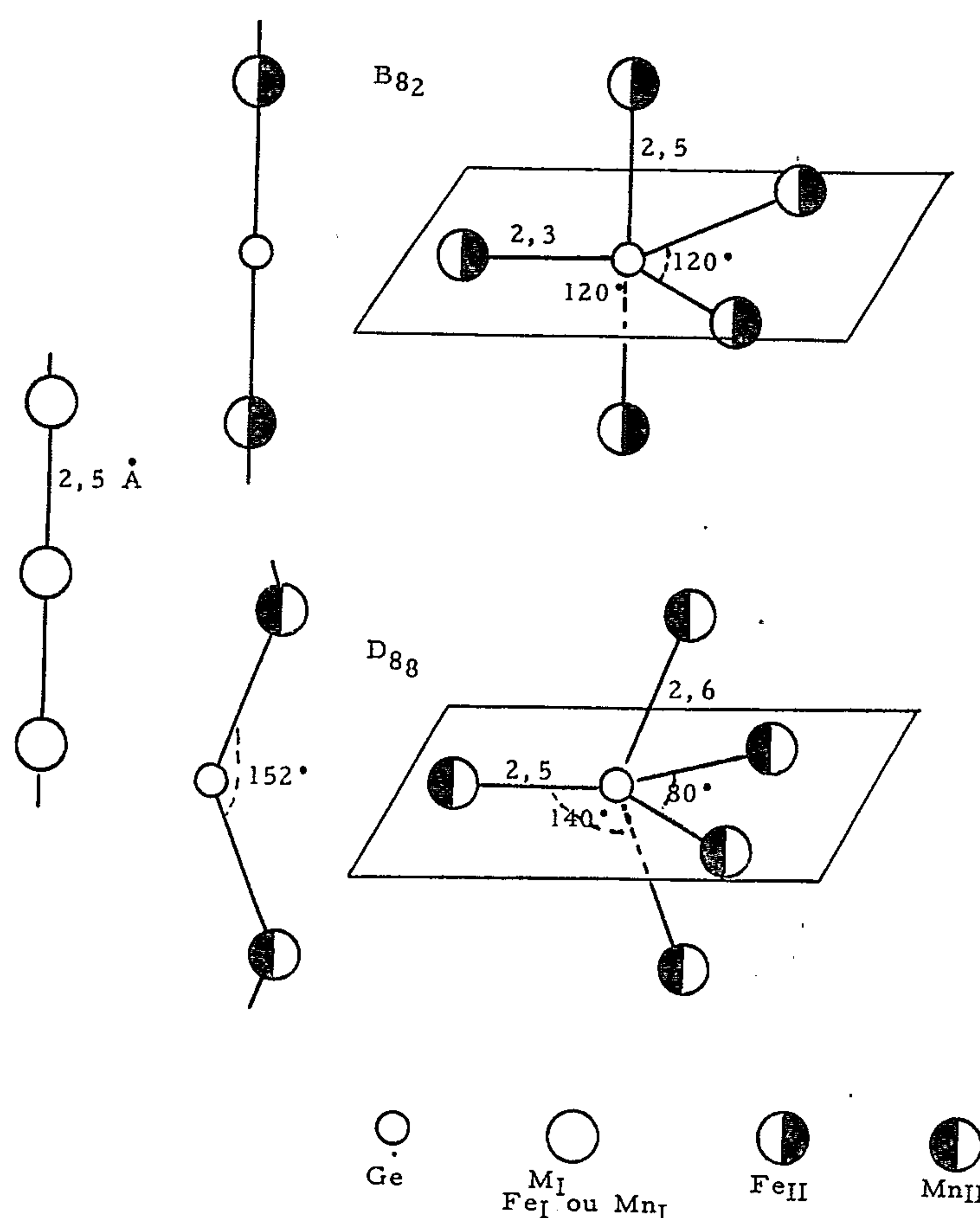


Fig. 2. — Comparaison des structures en chaînes.

et du fait de la résonance pivotante, chaque Mn_{II} contracte quatre liaisons. Les structures électroniques sont alors les suivantes :

Mn_I	•	•	•	•	•		••		Liaison métal	
Mn_{II}	•	•	•	• ×	• ×		• ×	• ×		

La case $3d$ des Mn_{II} contient trois électrons célibataires. Ces atomes ont la structure électronique du cobalt et nous pouvons leur attribuer le moment 1,72 μ_B. Soit μ_I le moment des Mn_I. Nous pouvons déduire μ_I du moment moyen mesuré, compte tenu de la composition choisie :

$$\mu = \frac{(1,72 \times 36) + (\mu_I \times 28)}{64} = 2,35,$$

$$\mu_I = 3,16\,\mu B/\text{at. de } Mn_I.$$

Ce moment du manganèse métallique est en accord avec le moment déduit par Sadron des études d'alliages Fe-Mn ([4]), avec le moment mesuré récemment sur un alliage d'Heussler par diffraction de neutrons ([5]).

L'analogie de liaisons suggérée par les résultats expérimentaux et par l'examen des structures est donc confirmée. Les hypothèses qui ont déjà permis d'expliquer les propriétés de la cémentite ([6]), des germaniures de fer ([1]), des siliciures de fer [([7]), ([8])] et des stannures de fer, sont encore une fois applicables.

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) P. Lecocq, *Thèse Doctorat*, Paris, 1962 (*Ann. Chim.*, 8, nos 1-2, 1962, p. 85).

([2]) K. Yasukochi, Communication privée signalée par Y. Tawara, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1963, p. 773.

([3]) P. Lecocq, Exposé à la Société chimique de France, 10 janvier 1964.

([4]) C. Sadron, *Ann. Phys.*, 17, 1932, p. 371.

([5]) G. P. Felcher, J. W. Cable et M. K. Wilkinson, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 1663.

([6]) A. Michel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1258.

([7]) P. Lecocq et A. Michel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1817.

([8]) P. Lecocq, à paraître au *Bulletin de la Société chimique de France*.

(*Laboratoire de Chimie minérale*
et Laboratoire de Physique des solides,
Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux dérivés du ferrocène.* Note (*) de MM. **Jean Décombe, Jean-Pierre Ravoux** et **Alain Dormond**, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1957, J. K. Lindsay et C. R. Hauser ([1]) montrèrent que l'iodo-méthylate de diméthylaminométhylferrocène se condense avec le malonate d'éthyle sodé pour donner le composé (I). Cette réaction est en quelque sorte une extension de celles qui ont été effectuées par Robinson ([2]) avec les aminocétones. Elle ouvrait une voie nouvelle à des synthèses dans le groupe du ferrocène, mais les recherches en restèrent là. Nous avons entrepris d'étendre ces condensations à d'autres composés à méthylène actif. Nous rapporterons ici les résultats obtenus avec l'acétylacétate d'éthyle et avec le cyanacétate d'éthyle.

1. Dans le premier cas, la condensation a été faite dans l'alcool après sodation au moyen de l'éthylate de sodium. On opère à reflux de l'alcool et l'on suit la marche de la réaction en dosant la triméthylamine dégagée. La réaction est complète en 48 h et fournit après traitements habituels le ferrocylacétylacétate d'éthyle (II) avec un rendement de 85 %, sous la forme d'une huile rouge bouillant à 168-170° sous 1 mm environ.

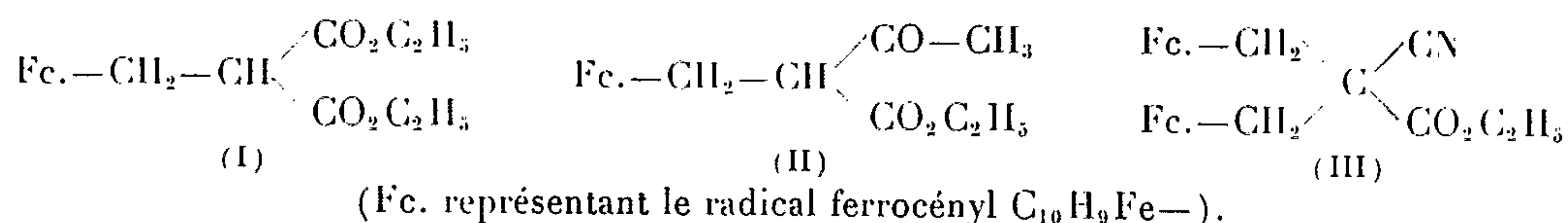
Ce composé se décarboxyle facilement en l'agitant avec un excès de soude normale pendant une vingtaine d'heures, puis en acidifiant. En fait, on obtient un mélange de ferrocényl-4 butanone-2 et d'acide ferrocénylpropionique qu'on a séparé par la soude en présence d'éther. Le premier a été obtenu avec un rendement de 72 % et le second avec un rendement de 16 %.

La ferrocényl-4 butanone-2 se présente sous l'aspect de belles paillettes jaune d'or fondant à 45-46°. Le dosage de fer a donné 21,72 %; calculé pour $C_{14}H_{16}OFe$, Fe 21,84 %.

Cette cétone fournit une oxime fondant à 142°, qui donne à l'analyse 5,14 % d'azote; calculé pour $C_{14}H_{17}ONFe$, N 5,16 %.

Hydrogénée par le sodium et l'alcool, elle conduit avec un rendement de 96 % au ferrocényl-4 butanol-2, liquide bouillant à 149-152° sous 1 mm, donnant un paranitrobenzoate fondant à 80-81° et titrant 3,46 % d'azote; calculé pour $C_{21}H_{21}O_4NFe$, N 3,44 %. Il est à noter que la chromatographie de cet alcool sur colonne d'alumine régénère à peu près quantitativement la ferrocénylbutanone.

Quant à l'acide ferrocénylpropionique, il était connu par ailleurs, mais fut toujours obtenu avec de faibles rendements [([1]), ([3])].



(Fc. représentant le radical ferrocényl $C_{10}H_9Fe—$).

2. Dans le second cas, celui du cyanacétate d'éthyle, la réaction conduite de la même manière ne progresse qu'avec une extrême lenteur. Au bout de 100 h de chauffage à reflux, le départ de triméthylamine n'est que de 60 % et l'on n'obtient que des huiles mal définies. Par contre, la réaction est rapide si l'on prépare le dérivé sodé du cyanacétate d'éthyle avec le sodium pulvérulent dans le toluène. Après 1 h 30 mn à reflux le départ de triméthylamine est total. Mais le produit obtenu avec un rendement de 40 % n'est pas le ferrocylcyanacétate d'éthyle attendu; c'est le diferrocyl-2.2 cyanacétate d'éthyle (III), et cela quelles que soient les proportions relatives des réactifs en présence. Après recristallisation dans l'alcool aqueux, il se présente en fins cristaux jaunes fondant à 132°.

Analyse : $C_{27}H_{27}O_2NFe_2$, calculé %, N 2,75; Fe 22; trouvé %, N 2,73; Fe 21,59.

Ce composé ne se saponifie pas à froid. Soumis à l'action de la potasse alcoolique, il se transforme en acide-amide, quelle que soit la durée de chauffage qui a varié de 24 à 100 h. Après recristallisation dans l'alcool aqueux, cet acide fond instantanément à 232°, mais se décompose à partir de 190-195°.

Analyse : $C_{25}H_{25}O_3NFe_2$, calculé %, N 2,80; Fe 22,44; trouvé %, N 2,79; Fe 22,32.

Ajoutons que le dosage du fer dans ces composés a présenté de sérieuses difficultés. N'ayant trouvé dans la littérature aucune indication à ce sujet, nous avons dû mettre au point une méthode d'attaque chloronitrique et un dosage colorimétrique avec l'o-phénanthroline qui feront l'objet d'une autre publication.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) C. R. Hauser et J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.*, U. S. A., 22, 1957, p. 1246-1247.
(2) E. C. Du Feu, F. J. Mc Quillin et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1, 1937, p. 53.
(3) K. L. Rinehart, R. J. Curby et P. E. Sokol, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3420-3424.

(*Laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Dijon.*)

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de la richesse éthanolique sur les paramètres d'absorption de solutions aminées.* Note (*) de M. **Jacques Fournier** et Mlle **Paulette Chaume**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude successive de la viscosité, de la tension superficielle, du pouvoir mouillant et du coefficient absolu d'absorption a mis en évidence l'effet dépresseur de l'éthanol.

Des essais dynamiques d'absorption du gaz carbonique réalisés en colonne par des solutions aminées hydroalcooliques ont bien corroboré ces conclusions.

Pour un appareil donné l'absorption d'un gaz par un liquide est d'autant meilleure que l'aire interfaciale de contact gaz-liquide est plus élevée.

Cette recherche de surface de contact maximale est mise en évidence par l'extrême variété des garnissages employés, et la grande diversité des appareils d'absorption. Cependant, les caractéristiques propres de l'épurant jouent également un rôle dans l'établissement d'un film liquide correctement étalé; l'amélioration du film a été quelquefois obtenue à l'aide de dépresseurs, tels que le laurylsulfonate de sodium.

Nous avons pensé à reprendre l'étude de l'absorption du gaz carbonique par des amines additionnées d'éthanol, profitant ainsi de l'effet dépresseur et absorbant que possède l'alcool.

L'étude de l'influence de l'alcool éthylique sur la viscosité des solutions de mono, di, et méthyldiéthanolamine et éthylènediamine montre une augmentation parallèle de ce paramètre et du pourcentage d'éthanol ajouté.

Deux faits se dégagent de l'étude de la tension superficielle :

a. les amines à haute tension propre (diéthanolamine, 84 dynes/cm et méthyldiéthanolamine, 81 dynes/cm) fournissent des résultats inverses de celles à basse tension (monoéthanolamine, 62 dynes/cm; éthylènediamine, 68 dynes/cm). Dans le premier cas, la tension s'abaisse; dans le second, elle s'élève, et,

b. les solutions hydroalcooliques ayant 10 % d'éthanol présentent toutes le minimum de tension superficielle. On constate par ailleurs une faible distributivité de cette valeur minimale :

Monoéthanolamine......	75 dynes/cm	Méthyldiéthanolamine....	74 dynes/cm
Diéthanolamine.........	73 »	Éthylènediamine........	75 »

L'addition d'éthanol abaisse la valeur de la solubilité du gaz carbonique dans les amines (coefficient absolu d'absorption). On sait cependant que ces mesures statiques sont loin d'être confirmées par les essais dynamiques en colonne, le temps de contact réactionnel étant totalement différent (puisqu'il passe de quelques secondes à quelques heures).

Nous avons retrouvé, en mesurant les vitesses de mouillage à l'aide de l'appareil d'Enslin, l'influence bénéfique de 10 % d'éthanol.

Le tracé des courbes d'usure des solutions aminées hydroalcooliques a ensuite été fait en colonne d'absorption à garnissage. Il nous a montré que les épurants contenant 10 % d'alcool présentaient de nets avantages sur les épurants seuls, comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

	Gain de la solution ayant 10 % d'éthanol par rapport à la solution n'en contenant pas. (%).
Monoéthanolamine	7,35
Diéthanolamine	5,15
Méthyldiéthanolamine	3,00
Éthylènediamine	2,25

En conclusion, il nous paraît possible d'améliorer le rendement d'absorption d'un composé donné :

1° en étudiant les paramètres (viscosité, tension superficielle, pouvoir mouillant, coefficient absolu d'absorption) pouvant influer sur la formation de films liquides;

2° en modifiant ces paramètres par addition d'un composé dépresseur-absorbeur, tel que l'alcool éthylique.

(*) Séance du 3 février 1964.

(*Laboratoire de Chimie Industrielle, Faculté des Sciences, 17, rue P.-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

GÉOLOGIE. — *Aspects de la tectonique dans le bloc occidental du massif ancien du Haut-Atlas.* Note (*) de M. **Jean-Paul Schaer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les déformations des compartiments profonds du bloc occidental du Haut-Atlas, acquises au cours des orogénies hercynienne et tertiaire, sont rarement imputables à des poussées tangentielles d'orientation méridienne, alors que les déplacements dans des plans subverticaux y dominent. En s'appuyant sur les idées de C. E. Wegmann (1) on est donc conduit à rechercher l'origine des mouvements dans le déplacement de masses mobiles qui, au cours de l'histoire de la chaîne, auraient été portées à des niveaux plus ou moins élevés.

En suivant la chaîne du Haut-Atlas depuis la côte atlantique jusqu'au Tizi n-Tichka, on distingue traditionnellement, sur ce premier tronçon, trois secteurs différents (2) qui permettent d'étudier l'anatomie de parties de plus en plus anciennes et profondes de cet édifice et de saisir la complexité tectonique de cette unité morphologique. La première partie de la chaîne, qui s'élève graduellement depuis la côte et s'étend sur quelque 70 km jusqu'au couloir permo-triasique d'Argana, est une couverture plissée de terrains jurassiques et crétacés. Au-delà, les séries primaires se dégagent de leur enveloppe secondaire et s'élèvent rapidement pour former une chaîne majestueuse, profondément entaillée : c'est le « bloc occidental du massif ancien », bombement structural qui doit la majeure partie de son développement à l'orogénie des temps tertiaires; sa culmination se place dans la région du granite du Tichka, là où se situait déjà une culmination hercynienne qui, au reste, avait présenté une ampleur beaucoup plus grande. Après l'ensellement structural que marque le cours du n-Fiss, mais dont les points les plus bas de l'ancienne pénéplaine post-hercynienne se situent un peu à l'Ouest, sur la transversale Amizmiz-Ijjoukak, on observe une très nette remontée qui dégage rapidement les terrains du Précambrien III. Au-delà apparaît le massif de l'Ouzellarh, bâti de roches anciennes, qui en dehors des zones de cassures importantes et complexes (3) n'a pas subi de plissement à proprement parler. Les assises du Précambrien III et plus jeunes y sont en général subhorizontales ou très peu inclinées et elles soulignent uniquement par leur disposition d'ensemble le vaste bombement que représente cette partie de la chaîne.

Le bloc occidental du massif ancien, zone médiane de ce premier tronçon de la chaîne, retiendra tout particulièrement notre attention. En opposition avec les territoires situés immédiatement à l'Est, on y reconnaît une tectonique hercynienne violente. Les mouvements, qui datent probablement pour la plupart du Carbonifère, ont donné au matériel hercynien une structure complexe qu'il est possible de retrouver non déformée ou tout au plus basculée au niveau des pénéplaines triasiques ou crétacées. Pendant les temps primaires, des déformations avaient certes déjà marqué

ce pays, mais leur histoire ne peut plus se lire facilement dans la géométrie des couches, et l'on n'en trouve les traces que par l'analyse sédimento-stratigraphique. Ainsi on remarque que de nombreuses et importantes assises conglomératiques sont présentes dans le Cambrien inférieur; les galets y sont pour la plupart formés de matériel volcanique et, de ce fait, il semble que ces séries détritiques sont à mettre en rapport plutôt avec les centres mêmes du volcanisme qui devaient se trouver dans cette partie du Haut-Atlas ([4]) qu'avec des mouvements orogéniques de très grande importance. Sur la bordure ouest du massif de l'Ouzellarh, en revanche, des déformations majeures ont dû avoir lieu avant la transgression du Cambrien moyen puisque ces assises reposent en discordance sur le Précambrien III, après érosion d'un Infracambrien épais de près de 1000 m. Dans l'Ouest de la chaîne primaire, des formations détritiques rouges, rappelant parfois étrangement celles du Trias, se placent peu au-dessous de calcaires dévoniens, dans des schistes qui ont fourni quelques niveaux à graptolites du Silurien (Gothlandien). Un peu plus bas dans la coupe, un important niveau est formé de très gros galets de quartzites. L'imprécision stratigraphique, due pour une bonne part aux mouvements tectoniques ultérieurs, ne permet pas encore de parler avec certitude de mouvements calédoniens pour expliquer ces dernières formations. Mais il est important de souligner que les reliefs qui ont pu servir à l'alimentation de ces séries détritiques ne peuvent pas, d'après ce qu'on sait des séries siluriennes de l'Anti-Atlas, être recherchés dans cette direction.

Dans tout le massif ancien du Haut-Atlas, ainsi que J. Dresch l'avait déjà souligné ([5]), le style des plis est fort différent suivant les endroits. En gros on peut dire que la zone de déformation maximale se situe autour du massif de granite du Tichka et qu'elle reste importante dans tout le territoire situé à l'Ouest d'une ligne passant par Tizi Oucheddene et les gorges du n-Fiss, à l'exception des territoires situés au Sud-Sud-Ouest d'Imi-n-Tanout. Les déformations majeures de la zone centrale affectent les séries cambriennes et ordoviciennes. Elles s'y marquent principalement par des cisaillements dans des plans très rapprochés, souvent subverticaux, orientés Nord-Est - Sud-Ouest. Ces actions ont donné naissance à une schistosité qui recoupe souvent la stratification. Celle-ci, sous l'effet de mouvements différentiels dans ces plans de cisaillement, s'ondule et dessine des plis dont l'orientation axiale se confond avec celle des plans de cisaillement. Par place, sous l'influence du métamorphisme de contact du granite, ou même sous l'influence d'un métamorphisme régional, des cristallisations nouvelles apparaissent dans ces plans de schistosité. Elles entraînent la naissance d'une foliation qui peut, sous l'influence d'une différenciation métamorphique locale, aboutir à un rubanement gneissique dont l'origine tectonique est évidente. Toute cette tectonique de cisaillement comporte des plis extrêmement souples qui dans les parties les plus facilement déformables de l'édifice (les calcaires)

aboutit presque à des plis d'écoulement (*flow fold*) dont les axes sont souvent très redressés. Cette tectonique et le métamorphisme qui s'est greffé sur ses plans de déformation implique des mouvements à grande profondeur sous une couverture qui devait atteindre plus de 5 000 m. La disposition, la localisation et la forme des plis engendrés ne semblent pas provenir d'efforts tangentiels; il semble au contraire plus probable qu'elles résultent de déformations d'un milieu relativement mobile (granite ?) se déplaçant et s'élevant au-dessous d'une zone plus ou moins métamorphique et relativement rigide.

Le Paléozoïque moyen (du Caradoc au Dévonien) qu'on rencontre dans l'Ouest du massif du Haut-Atlas occidental pose encore de nombreux problèmes. Il est presque toujours en contact anormal avec les séries qui le supportent et forme soit des synclinaux qui peuvent se transformer en minces cicatrices séparant des blocs de terrains plus anciens, soit des lambeaux qui reposent par contact tectonique sur du Géorgien probable. La disposition actuelle de ces séries doit résulter d'un ou de plusieurs décollements qui ont lieu à l'intérieur de la série stratigraphique primaire. Les synclinaux permettent de situer et de reconnaître l'ampleur des déformations cassantes qui se sont produites à la fin de l'orogénie hercynienne. Ainsi il semble presque certain maintenant que le synclinal de Tiouna (Aït-Driss) se prolonge jusqu'en pays Seksaoua et qu'il n'est interrompu que par la faille nord-atlasique de direction Est-Ouest qu'on suit depuis le Tizi Machou en direction de l'Est. Plusieurs faits prouvent que cet accident est une cassure ancienne qui a eu une histoire complexe. Pendant l'Hercynien, elle était en relation étroite avec des joints de tension qui furent injectés de matériel granitique. A cette époque, ce grand accident semble avoir principalement été le siège de déplacements subhorizontaux qui ont repoussé la partie nord du synclinal, de direction sensiblement méridienne, de 3 à 4 km plus à l'Est. Les distorsions subies par le synclinal dans son ensemble ou certaines de ses parties confirment pleinement cette façon de voir. Les rejeux atlasiques ont à leur tour, sur la même faille, provoqué des mouvements subverticaux qui ont élevé le compartiment sud d'environ 1 km par rapport à celui situé au Nord. Ici, comme en d'autres points du domaine primaire du Haut-Atlas, la tectonique tertiaire n'a pas à proprement parler provoqué de plis dans les terrains primaires; elle a abouti à la formation d'une chaîne qui est constituée par un ensemble de blocs de matériel ancien plissé, qui furent portés à des altitudes relatives différentes par des rejeux qui se sont placés sur des failles subverticales dont certaines étaient des accidents très anciens. Les parties les plus profondes de ce secteur de la chaîne ne présentent pas de traces de poussées tangentielles de direction méridienne et ne devraient pas de ce fait être désignées comme un pli de fond ([6]). C'est un pays de horsts et grabens, déjà reconnu par F. Proust ([3]) dans le massif de l'Ouzellarh, et qui se retrouve depuis la plaine du Souss jusqu'au-delà des Jebilet. Pendant ce

diastrophisme tertiaire, l'anatomie interne du socle hercynien, schistifié dans les parties les plus anciennement tectonisées, déjà découpé en grands compartiments, pouvait et devait par sa géométrie propre influencer d'une façon notable toute la tectonique de la couverture jurassico-crétacée.

Cette conception de l'évolution de la chaîne se rapproche de la vision de P. Fallot (7) qui insistait sur le fait que les Atlas ne résultent pas d'un train d'ondes propagé dans le bâti africain, mais de plis ayant évolué sur place.

(*) Séance du 17 février 1964.
(1) *Geologische Rundschau*, 52, 1962, p. 169-184.
(2) G. Choubert et J. Marçais, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 100, 1re part., 1952.
(3) F. Proust, *Thèse Sciences*, Montpellier, 1962 et *C. R. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 9-11.
(4) J.-P. Schaer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2114.
(5) *Thèse Lettres*, Paris, 1941.
(6) E. Argand, *Congr. géol. int.*, Belgique, 1922, publ. 1924.
(7) *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 995.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

STRATIGRAPHIE. — *Le Rhétien dans le Cotentin.*
Note (*) de M. **Michel Rioult**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le Cotentin, une formation rhétienne est nettement individualisée à la partie supérieure du Trias, sous l'Hettangien inférieur. Son faciès continental, mis en évidence par les caractères originaux de sa sédimentation, de sa flore et de sa faune, est très voisin de celui du Rhétien connu sur tout le pourtour du bassin de Paris.

La base de la série liasique du Cotentin est constituée par la succession suivante : 3. le « Calcaire de Valognes », avec *Caloceras torus* d'Orb. au sommet, ammonite indiquant la partie supérieure de la zone à *Psiloceras planorbis;* 2. au-dessous, les « Marnes à *Modiolus minutus* et Oursins », équivalent normand des Pre-*planorbis* Beds anglais, placés conventionnellement à la base de l'Hettangien; 1. les « Sables et grès dolomitiques à empreintes végétales » d'âge incertain.

J'ai tenté de préciser la limite du Lias et du Trias dans le Cotentin. Les Mollusques découverts par C. Pareyn [1], la flore et la faune (Vertèbres, Poissons, Mollusques, Ostracodes) d'Airel décrits par C. Larsonneur [2] ont apporté des précisions importantes sur la stratigraphie du Permo-Trias normand. Parallèlement à ces recherches qui partaient du Permien daté, je suis arrivé, en partant de l'Hettangien daté, à établir que les couches continentales, situées sous l'Hettangien inférieur appartiennent au Rhétien.

Cette dernière formation occupe, en effet, dans le Nord du Cotentin, une position stratigraphique inférieure à la base du Lias, mais elle n'en est séparée, ni par une lacune, ni par une discordance : il y a continuité dans la sédimentation. Cette assise, très nettement individualisée par les caractères continentaux de sa sédimentation, de sa flore et de sa faune, affleure largement dans le Cotentin et montre une puissance variable pouvant atteindre une quarantaine de mètres.

J'ai pu la suivre en auréole continue sur le pourtour du bassin de Valognes (Saint-Germain-de-Tournebut, Valognes, Nègreville au Nord et Yvetot, Alleaume, Huberville, Anneville-Lestre au Sud) et du bassin de Sainte-Mère-Église (de Joganville à Brévands, par Montebourg, Écausseville, Le Ham, Orglandes, Coigny et Baupte). Plusieurs sondages ont également traversé cette assise, j'ai étudié notamment au Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Caen, ceux de Chef-du-Pont, de Blosville et de Brucheville, forés dans le second bassin. Les témoins plus ou moins isolés au Nord-Est du bassin de Valognes [3] et au Sud-Est du bassin de Sainte-Mère-Église [4] sont également à rattacher à cette formation.

Ces terrains donnent, en général, un sol pauvre, marécageux, portant une végétation spéciale : toute une série de lieux-dits comportant les mots évocateurs « lande » et « mare » jalonnent les affleurements (la Petite Lande, la Lande des Millières, la Cour des Mares, etc.).

La succession lithologique montre des variations latérales de faciès plus ou moins détritiques, mais, *en dépit du nom de la formation, les couches*

sont argileuses avec passées de calcaires finement gréseux et dolomitiques, de sables ou de conglomérats. La puissance est variable. A Brucheville, on distingue au-dessous des Marnes à *M. minutus*, de haut en bas :

3. des argiles grisâtres, rouges ou vertes, plastiques, alternant avec des petits bancs de calcaires gris blanc, plus ou moins gréseux et dolomitiques. Certains bancs montrent, tantôt une structure grumeleuse ou floconneuse, tantôt une structure bréchique, ou conglomératique avec loupes et galets d'argiles. Des passées franchement gréseuses ou des sables fins, gris, à lignite, sont intercalées (27 m);

2. des argiles panachées, versicolores (12 m);

1. des argiles grises ou noires fossilifères, à débris végétaux, avec plusieurs petits bancs de conglomérats à la base, dont le dernier contient des galets de roches paléozoïques (4 m).

Au-dessous, la série rouge se poursuit par des argiles bariolées.

Dans l'ensemble des affleurements, cette sédimentation détritique se rattache à celle des dépôts rouges sous-jacents rapportés au Permo-Trias, et montre des caractères continentaux. Un climat de type tropical, à longues périodes sèches et brusques averses abondantes, provoquant un ruissellement en nappe et un ravinement intense ([5]), peut expliquer la genèse des sédiments décrits (galets, loupes, copeaux et brèches d'argiles). Les nombreux restes végétaux et la faune dulçaquicole ou saumâtre renforcent cette interprétation.

Parmi les nombreux restes végétaux, j'ai reconnu un fragment de tige d'*Equisetites* sp., des bois de Gymnospermes, des frondes, feuilles isolées et un cône d'Araucariacées : *Pagiophyllum peregrinum* (L. et H.) Schimper et *Brachyphyllum papareli* Sap. (Brucheville, Le Ham). La faune est localisée à certains niveaux et les Mollusques (Le Ham, Yvetôt, La Queue, Brucheville) les plus fréquents ont le test mince, fragile, orné parfois de traces colorées originelles. Les Pélécypodes constituent de véritables lumachelles, couvrant la surface de certaines dalles calcaires, par centaines d'individus d'une ou de quelques espèces. Les plus communs se répartissent en deux groupes se rencontrant séparément le plus souvent. Le premier est constitué par des Bakevellidés, très polymorphes : les tests rosés, aviculoïdes, à couche prismatique prédominante et charnière portant de trois à cinq fossettes ligamentaires obliques, rappellent suivant les échantillons : *Gervilleia pærcursor* Quenst., *G. hagenowi* Dunk., *G. obliqua* Martin, *G. conimbrica* Chof. ou *G. rhombica* Cossm. En réalité, il semble bien n'exister qu'une seule espèce du genre *Bakevellia* King 1848, qui présente un degré de polymorphisme comparable dès le Permien. Le second groupe se compose de Cyprinidés, à ornementation concentrique et carène postérieure plus ou moins nettes, dont les formes se répartissent entre la petite *Isocyprina heeri* Chof. et *I. germari* Dunk., génotype d'*Eotrapezium* H. Douv. 1912. Enfin, des petits Gastéropodes, plus rares, se rapportent à *Neridomus rhætica* et à *N. liasina* Dunk., ainsi qu'à *Planorbis mendipensis* Ch. Moore. Ces niveaux sont très riches en Ostracodes; les individus pullulent, mais il n'y a qu'un très petit nombre d'espèces de *Darwinula* et de Cythéridés. Les Vertébrés sont représentés par des restes de Poissons

et de Reptiles. Ce sont des écailles de type ganoïde rappelant celles de *Semionotus*, des dents de *Birgeria acuminatus* Ag. et des épines dermiques (Brucheville, Baupte). Une dent de Saurien provient également de cette assise. Cette faune présente de nombreux genres communs avec celle d'Airel ([2]), par exemple : *Bakevellia, Eotrapezium, Neridomus.* Ce gisement appartient vraisemblablement lui aussi à un niveau du Rhétien.

Des faciès analogues contenant des associations identiques de flore et de faune, et particulièrement les espèces citées, sont bien connus sur tout le pourtour du bassin de Paris (Berry, Auxois, Alsace, Lorraine). Il est remarquable de noter au passage, qu'en Normandie, des argiles rouges rappelant l'épisode des Argiles de Levallois en Lorraine, existent sous l'Hettangien. Partout ces couches sont rapportées au Rhétien. L'*Avicula (Rhætavicula) contorta* Port., espèce réputée marine, n'a pas été récoltée dans les faciès continentaux de Normandie, elle manque d'ailleurs dans certains dépôts rhétiens du bassin de Paris.

E. Eudes-Deslongchamps ([6]) avait envisagé avec doute l'existence de cet étage et il ne séparait pas les Sables et grès dolomitiques du Calcaire de Valognes dans son Infralias. Après lui, les trois subdivisions furent classées dans l'Hettangien et rares sont ceux qui distinguaient un étage Rhétien ([7]). Aujourd'hui, il faut admettre qu'*il existe dans le Cotentin, une formation rhétienne continentale, fossilifère, relativement puissante* : ses limites conventionnelles sont néanmoins basées sur une unité lithostratigraphique et paléontologique. La limite supérieure est marquée par l'apparition du faciès marno-calcaire à faune marine, des Marnes à *M. minutus* et Oursins; la limite inférieure est soulignée par l'apparition de la faune dulçaquicole ou saumâtre du Rhétien, bien que le faciès continue celui du Keuper supérieur.

(*) Séance du 17 février 1964.

([1]) C. Pareyn, *La série permienne du bassin de Carentan* (2e *Thèse*, Caen, inédite).

([2]) C. Larsonneur, *Diplôme d'Études supérieures*, Caen, 1960 et *Mém. Soc. Nat. Sc. Nat. et Math. Cherbourg*, 5e série, 10, p. 71; C. Pareyn et C. Larsonneur, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2397; C. Larsonneur, *Ann. Paléontologie* (sous presse).

([3]) A. de Caumont, *Mém. Soc. Linn. Calv.*, 2, 1825, p. 500; M. Bonnissent, *Essai géologique sur le département de la Manche*, Feuardent, Cherbourg, 1870, p. 275; M. J. Graindor, *Bull. Soc. Linn. Norm.*, 9e série, 10, 1960, p. 142; C. Pareyn, *Ibid.*, p. 69.

([4]) A. de Caumont, *loc. cit.*, p. 595; M. Bonnissent, *loc. cit.*, p. 286.

([5]) C. Larsonneur, *Bull. Soc. Linn. Norm.*, 10e série, 1963 (1964) (sous presse).

([6]) E. Eudes-Deslongchamps, *Mém. Soc. Linn. Norm.*, 15, 1865, p. 15 et 17.

([7]) A. Guillier, *Géologie du département de la Sarthe*, Monnoyer, Le Mans, 1886, p. 106 et 200; A. de Lapparent, *Traité de Géologie*, Masson, Paris, 1906, p. 1093 (repris dans les traités de E. Haug, P. Lemoine, etc.).

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Caen.*)

TECTONIQUE. — *Observations nouvelles sur la structure de la partie sud-ouest de la chaîne de la Nerthe, à l'Ouest de Marseille (Bouches-du-Rhône).* Note (*) de MM. **Claude Froget**, **Gérard Guieu** et **Max Roux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'un d'entre nous (1) ayant reconnu dans la calanque de Beaumaderic, à l'Est du cap Couronne, une série renversée très laminée, allant de l'Aptien-Albien au Lattorfien, nous avons entrepris l'étude détaillée de l'extrémité sud-ouest du chaînon de la Nerthe, entre les méridiens de Carro et de Sausset.

Rappelons succinctement la structure du secteur. Au Sud du bassin oligocène de Saint-Pierre, les compartiments suivants constituent des bandes d'affleurement Est-Ouest :

— Compartiment (A), entre Carro et le Rouet : anticlinal néocomien volumineux à noyau portlandien réduit.

— Compartiment (B) : zones de dépressions (La Couronne, Les Bastides, Les Rouges, La Folie, Valapaux), caractérisée par la présence de Crétacé supérieur sous l'Infracrétacé.

— Compartiment (C) : Infracrétacé disparaissant sous le Miocène en bordure de la mer.

Cette disposition tectonique a fait l'objet de diverses interprétations : les dépressions (B) ont été considérées, soit comme des « fenêtres » dans une nappe de charriage (M. Bertrand et J. Repelin) (2), soit comme des effondrements avec refoulements sur les bordures (G. Denizot).

L'interprétation la plus récente est due à L. Lutaud (3). Selon cet auteur, l'anticlinal valanginien (A) est limité au Sud par un accident vertical, entre La Couronne et la calanque des Sources salées; à la faveur de cet accident, l'enveloppe de Crétacé supérieur d'un anticlinal côtier à cœur urgonien (La Couronne), constituant le compartiment (B), se trouve en position effondrée par rapport au Valanginien du compartiment (A); l'ensemble (A-B) est chevauché par une écaille para-autochtone infracrétacée [compartiment (C)] venant du Sud. A la suite des cycles d'érosion, on ne retrouve les témoins de cette écaille qu'au Sud de l'accident grâce auquel ils ont pu être conservés. Ainsi les dépressions (B) correspondent à des fenêtres mettant à jour le Crétacé supérieur de l'anticlinal côtier (B).

Nous présentons ici une nouvelle interprétation. Les résultats sont fondés sur une observation précise de stratigraphie locale, avec levé de carte au 1/5 000, permettant de rectifier la datation et les contours de certains terrains.

1. Bordure nord des dépressions. — *a. En bordure nord de la Folie,* le Valanginien supérieur du compartiment (A) se déverse au Sud sur le

Crétacé moyen et supérieur du compartiment (B). Cela entraîne l'apparition d'une structure en éventail bien visible dans la clue du Grand-Vallat.

A l'extrémité orientale de la Folie, par suite d'un décrochement Nord-Nord-Est - Sud-Sud-Ouest dans le flanc de l'anticlinal (A), l'Hauterivien autochtone apparaît (Vallestéloué). Il joue, dès lors, le même rôle que le Valanginien supérieur; d'abord renversé, il se relève de façon progressive et continue vers Valapaux, constituant l'enveloppe périclinale du compartiment anticlinal (A). Au contact ouest du décrochement précité, le Valanginien supérieur vertical de l'anticlinal (A) chevauche l'Hauterivien vers le Sud.

b. Sur la rive nord du Grand-Vallat, *entre les fermes des Rouges et de la Folie*, le Crétacé supérieur n'affleure pas. Par contre, on note un déversement maximal vers le Sud du Valanginien, entaillé par le Grand-Vallat (rive sud). Des témoins isolés reposent alors, soit sur le Crétacé supérieur, soit sur l'Hauterivien inférieur marneux qui, entraîné par le mouvement, participe au déversement.

c. Entre les Rouges et les Bastides, le Crétacé supérieur et le Valanginien présentent les mêmes rapports que sur le bord nord de la Folie. Mais ici, le déversement du compartiment (A) sur le compartiment (B) est apparemment plus important : un vallon d'érosion montre une assez profonde extension du Crétacé supérieur sous le Valanginien, pelliculaire en ce point.

d. Au Nord des Auffans, le Valanginien est décroché, visiblement poussé contre l'Hauterivien moyen, redressé à la verticale au contact du Crétacé supérieur, disposition semblable à celle de la Folie.

2. Bordure sud des dépressions. — *a. Dans la région de la Couronne*, l'Urgonien affecté de plis serrés plonge sous l'Aptien de la dépression située au Nord de la localité. Plus à l'Est (route de Martigues), le compartiment (C), ici hauterivien, chevauche le Crétacé supérieur, dont les bancs, de direction Nord-Ouest - Sud-Est, sont refoulés vers le Nord. Une structure analogue est visible au hameau des Bastides, complétée par la présence d'Urgonien.

Aux Auffans, un lambeau urgonien fortement broyé, reposant anormalement sur l'Aptien, a même position que celui des Bastides. Ces lambeaux sont à rattacher au compartiment (C), dont la limite occidentale se situe dans l'anse de Beaumaderie. Le front de mer y montre, sous la molasse, l'Urgonien et l'Aptien à pendage Est, chevauchant une série allant de l'Aptien (?)-Albien au Sénonien, complétée à l'Ouest par du Lattorfien. La direction des bancs est Sud-Est - Nord-Ouest. Ainsi le Crétacé supérieur du Nord de la Couronne se continue en direction du Sud-Est pour affleurer à l'anse de Beaumaderie.

b. Région située entre Beaumaderie et Valapaux : un accident continu allant de la Beaumaderie à Valapaux limite au Nord le compartiment méridional (C). Il est souligné par des dysharmonies progressives affectant

l'Urgonien et les différents niveaux lithologiques de l'Hauterivien. A l'Est des Rouges, ces niveaux sont concordants, mais à l'Ouest, les calcaires hauteriviens supérieurs sont décollés des marnes inférieures vers le Nord-Ouest. Dans les criques de Sainte-Croix et Beaumaderie, ce mouvement s'intensifie et aboutit à une disparition de l'Hauterivien et à un chevauchement vers l'Ouest de l'Urgonien sur le Crétacé supérieur ou moyen.

3. Chronologie. — Étant donné l'échelle du mécanisme intéressé, le déversement vers le Sud du compartiment (A) n'a pu s'effectuer qu'en l'absence de couverture, enlevée par les érosions successives.

Le fait que le compartiment méridional supporte ($x = 823,12$; $y = 119,36$) et recouvre simultanément du Lattorfien (Ouest Beaumaderie) semble indiquer que (C) a été mis en place après le dépôt de cet étage.

A Sainte-Croix, des brèches sont en contact par faille verticale avec l'Urgonien-Aptien de (C); elles contiennent, avec des éléments urgoniens et aptiens, des galets de Lattorfien. Postérieures à la mise en place du compartiment méridional, ces brèches, transgressées par le Burdigalien, révèlent donc des mouvements d'âge stampien ou aquitanien.

Les limites chronologiques inférieure et supérieure étant précisées, la mise en place de (C) est stampienne.

Le schéma évolutif de l'ensemble, après érosion des reliefs jusqu'à des niveaux différents du Crétacé inférieur, serait alors le suivant :

1° *Dépôt de Lattorfien* sur le flanc sud urgonien d'un anticlinal bordant la partie méridionale de (B).

2° *Au Stampien*, mouvement principal avec déplacements tangentiels :

a. déversement de (A) vers le Sud, lié à l'affaissement graduel de (B) constituant une gouttière d'axe Ouest-Nord-Ouest - Est-Sud-Est;

b. puis mise en place de (C), correspondant au flanc sud de l'anticlinal méridional, venant buter contre (A), ou le chevauchant légèrement.

3° *A l'Aquitanien*, en relation avec l'effondrement déjà important du bassin de Marseille, apparition de failles verticales affaissant notamment la partie sud de (C), avec formation des brèches de Sainte-Croix.

Ainsi, de part et d'autre du compartiment (B) d'allure anticlinale à la Couronne, synclinale à la Folie, les mouvements ayant affecté (A), puis (C), se sont propagés en sens contraire.

En l'état actuel, les dépressions du Sud-Ouest de la Nerthe n'ont pas la valeur de « fenêtres » dans une « écaille », mais correspondent à des échancrures synclinales ménagées le long de la ligne de suture résultant de l'affrontement des deux crêtes, chevauchant au Sud, en éventail au Nord.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) C. Froget, *Rec. Trav. St. Mar. Endoume*, Bull. 30, fasc. 45, 1963.
(2) J. Repelin, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3e série, 28, 1900, p. 246.
(3) L. Lutaud, *Rev. Géog. Phys. Géol. dyn.*, 1, fasc. 2, 1957.

(Laboratoires de Géologie appliquée et de Géologie marine de la Faculté des Sciences de Marseille.)

MÉTALLOGÉNIE. — *Sur l'existence de cinq formations métallifères dans le district plombo-zincifère du Sud-Ouest de la Sardaigne.* Note (*) de M. **François Lauzac**, présentée par M. Jean Orcel.

L'étude minéralogique des minerais plombo-zincifères du Sud-Ouest de la Sardaigne permet de mettre en évidence cinq formations métallifères bien distinctes, traduisant l'existence de conditions de dépôt variées, au cours de l'histoire de cette province métallogénique.

On sait que la notion de « formation métallifère », ou de paragenèse minéralogique, dégagée par A. Breithaupt en 1849, permet très généralement de définir l'évolution métallogénique des grands districts métallifères et ouvre des vues sur leur mode de genèse. L'étude minéralogique des minerais plombo-zincifères du Sud-Ouest de la Sardaigne m'a permis d'y mettre en évidence cinq formations métallifères bien distinctes. Cette complexité n'avait pas encore été décelée en Sardaigne. Signalons, en outre, l'intérêt de la découverte de *reniérite* (minéral germanifère) dans l'une de ces paragenèses.

La zone dans laquelle a été reconnue l'existence des cinq formations métallifères décrites ici s'étend du champ filonien d'Ingurtosu-Montevecchio, au Nord, jusqu'au bord Sud de l' « anneau métallifère » de l'Iglesiente au Sud, et de la bordure du granite de l'Oridda à l'Est jusqu'à la mer à l'Ouest. L'étude des différentes paragenèses décrites ici porte uniquement sur les caractères de la minéralisation originelle : les échantillons décrits ne montrent aucune modification pouvant être due aux phénomènes de cémentation ou d'oxydation superficielle du minerai.

Minéralisation de type Ingurtosu-Montevecchio. — Cette formation métallifère est spécifique du champ filonien d'Ingurtosu-Montevecchio, situé en bordure du batholite granitique d'Arbus. La paragenèse de ce champ filonien est d'une complication extraordinaire, puisqu'elle renferme une vingtaine d'espèces minérales, certaines, notamment les gangues et la galène, pouvant d'ailleurs donner lieu à des récurrences.

Les premiers minéraux déposés sont le quartz et la sidérite. Puis apparaissent les premiers éléments métalliques, appartenant à la paragenèse à Co-Ni-Bi-Ag-U [1], et qui n'existent plus dans le minerai qu'à l'état de reliques fortement disloquées et corrodées par les minéraux postérieurs, principalement la galène. Les espèces identifiées pour cette phase de minéralisation sont principalement des arséniosulfures de cobalt et nickel : rammelsbergite, minéraux du groupe de la linnéite et de la skuttérudite, et également, bien qu'en quantité moindre : nickéline, mauchérite, millérite. On note également la présence de minéraux d'argent (stéphanite) et de bismuth (bismuth natif, bismuthine). L'uranium paraît faire défaut.

A cette phase succède la mise en place de la minéralisation principale, la galène précédant ici partiellement la blende, qu'elle recoupe parfois. La blende est brun foncé, largement cristallisée. Lui succèdent des minéraux cuprifères : cuivre gris et chalcopyrite, cette dernière étant de loin la plus abondante. Les minéraux cuprifères apparaissent dans les clivages de la galène antérieurement formée, ou bien sont recoupés, ainsi que la blende, par une deuxième venue de galène. La pyrite est généralement récente, mais peut-être est-ce là le résultat d'une remise en mouvement d'une pyrite plus ancienne. L'histoire du gisement se termine avec le dépôt de marcasite et de gangues (quartz, sidérite, dolomie, calcite, barytine).

Type Arenas-su Zurfuru. — Cette formation se rencontre sur la bordure nord-est de l' « anneau métallifère » de l'Iglesiente, entre Fluminimaggiore et le granite de l'Oridda. Déjà décrite par ailleurs ([2]), elle est caractérisée par la présence de magnétite, de blende à inclusions (probablement d'exsolution) de chalcopyrite et pyrrhotine (de pentlandite accessoirement), et de galène. La gangue est constituée par du quartz et de la fluorine.

Type BPG blendeux. — Cette formation métallifère, répandue sur toute l'étendue du calcaire métallifère cambrien, se caractérise par l'extrême pauvreté de la paragenèse, réduite pratiquement à blende-pyrite-galène. C'est celle qu'on rencontre entre autre dans la plupart des amas de la mine de San Giovanni (Masses Idina, Pozzo III), à Buggerru (Pira Roma).

Les gangues sont totalement absentes, et la minéralisation se présente sous forme de très fines cristallisations de sulfures réparties dans la masse du calcaire. Le sulfure de fer existe sous deux formes distinctes : en petits globules très réguliers, un peu brunâtres au microscope (melnikovite) ou en plages à tendance automorphe (pyrite). La blende disloque cette pyrite et en cimente les débris. Il s'agit d'une blende très claire, presque incolore, présentant parfois le faciès schalenblende, et constituant la plus grande partie des sulfures. Elle est elle-même recoupée par la galène, toujours présente, mais parfois en quantité infime. Signalons la présence, tout à fait exceptionnelle cependant, d'un peu de mispickel en minuscules cristaux automorphes, et de fines inclusions de sulfo-antimoniures de plomb, installées dans les clivages de la galène. Aucun autre minéral, notamment de cuivre, n'est à signaler pour ce type de minéralisation.

Type BPG germanifère. — Il existe également sur toute l'étendue de l'Iglesiente. On le rencontre par exemple à San Giovanni (chantier Contact, masse Pozzo IV), à San Giovaneddu, Monte Onixeddu, Buggerru (Nanni Frau). Comme dans le type BPG blendeux, les gangues sont absentes, à l'exception d'un peu de barytine, parfois présente en très faible quantité.

La pyrite présente les mêmes caractères que dans le type précédent. La blende beaucoup plus largement cristallisée, est plus foncée, et nette-

ment moins abondante par rapport à la galène (elle peut même faire presque totalement défaut, comme à Nanni Frau). Lorsqu'elle existe en quantités appréciables, elle contient de façon très constante de fines inclusions de chalcopyrite et de reniérite (déterminée par analyse qualitative à la sonde de Castaing, cette dernière contient, outre le germanium, du cuivre, du fer, de l'arsenic). La galène est nettement postérieure, et contient des inclusions arrondies ou vermiculaires de cuivre gris, localisées dans les clivages. Elle renferme parfois aussi un peu de chalcopyrite, mais la proportion de cette dernière est toujours nettement inférieure à celle des cuivres gris.

Type BPG argentifère. — L'extension de cette formation semble être limitée au chantier « Riches en Argent » et au filon Burra (mine de San Giovanni). La minéralisation n'est pas diffuse comme dans les deux types précédents, mais se présente en filonnets, cocardes, groupés en petits amas, colonnes, et filons. Les teneurs en argent, qui sont couramment de 1,5 à 2 kg/t de concentré de galène, peuvent atteindre 6 kg/t.

L'histoire de cette formation débute par le dépôt de gangues abondantes (barytine, et surtout quartz) et d'un peu de pyrite. La blende, très peu abondante, est fortement corrodée par la galène. Cette dernière renferme également un peu de chalcopyrite, et, plus rarement, de bornite, qui lui sont peut-être antérieures. Le cuivre gris est particulièrement abondant, sous forme de fines vermiculures dans les clivages de la galène. Ces formes sont sans doute dues à un remplacement d'origine hypogène de la galène par le cuivre gris. Il est accompagné de bournonite et de divers minéraux d'argent (stéphanite, pyrargyrite, un peu d'argyrose).

Dans l'ensemble du district, une formation donnée peut se rencontrer dans divers gisements relativement éloignés les uns des autres, tandis que plusieurs formations peuvent coexister dans le même gisement. Les relations chronologiques entre ces diverses paragenèses ne seront pas envisagées ici, mais feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) J. Geffroy et J.-A. Sarcia, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 8, 1958, p. 531-536.

(2) F. Lauzac, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, no 7, 1962, p. 195.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte d'un Scélidosaurien (Dinosaure ornithischien) dans le Trias supérieur du Basutoland.* Note (*) de M. **Léonard Ginsburg**, présentée par M. Jean Piveteau.

Découverte d'un Scélidosaurien nouveau dans les Red Beds supérieurs de la série du Stormberg au Basutoland. Forme voisine mais plus petite que *Scelidosaurus* du Lias d'Angleterre. Cette trouvaille fait remonter au Trias supérieur nos connaissances sur les Stégosaures.

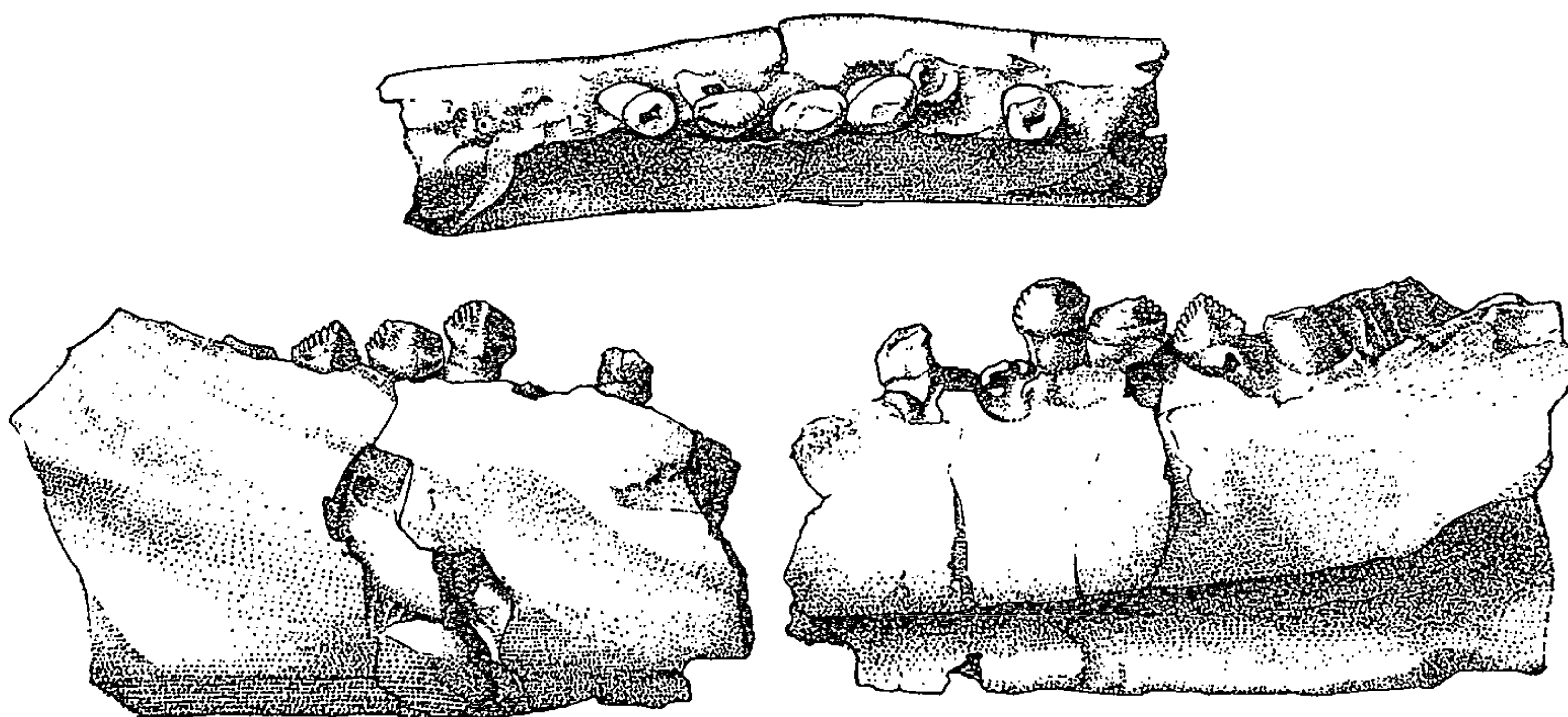
La série sédimentaire continentale du Stormberg, qui couronne en Afrique du Sud les couches bien connues du Beaufort, est traditionnellement divisée en trois parties : Molteno, Red Beds et Cave Sandstones, et s'étend approximativement sur la partie terminale du Trias moyen, le Trias supérieur et le Rhétien. Au point de vue paléontologique elle marque un important renouvellement de la faune : les Reptiles mammaliens de grande taille ont pratiquement disparu, tandis qu'apparaissent les Ictidosauriens, les Tritylodontes et les Dinosaures.

J'ai déjà décrit, provenant des Red Beds supérieurs de Likhœle près de Mapheteng au Basutoland, les restes d'un crâne de Tritylodonte [1]. Le même gisement m'a cédé, au cours de l'été 1959, un très intéressant fragment de mandibule portant encore quelques dents en excellent état de conservation.

La mandibule est mince, gracile et relativement peu élevée par rapport à son épaisseur. La fenêtre de Meckel est située en position assez basse mais on ne peut juger de son importance car son bord inférieur est brisé. Les dents, uniradiculées, possèdent de longues racines rectilignes et la couronne est plus large que le collet. Ces dents sont étroites, tranchantes et de profil triangulaire. De la pointe unique descendent deux carènes, l'une antérieure, l'autre postérieure. De fines crénelures dentellent le tranchant de ces carènes. Un léger renflement existe enfin à la base de ces dents, formant un petit cingulum à l'avant et à l'arrière de la face externe comme de la face interne. Les trois dents conservées ont 3,3 à 3,5 mm de longueur, contre 2,5 à 3 mm de hauteur et 2,3 mm de largeur maximale.

Ces dents fines, triangulaires et crénelées évoquent immédiatement des dents d'Ornithischiens. Elles n'ont cependant ni les longues cannelures caractéristiques des Ornithopodes, ni l'élancement des dents des Stégosauriens du Jurassique supérieur. Elles ressemblent par contre de très près aux dents mandibulaires de *Scelidosaurus harrinsoni* du Lias d'Angleterre [2]. Elles n'en diffèrent que par leur moindre hauteur et la faiblesse des deux crénelures basilaires qui, chez le fossile anglais, forment deux saillies fortement crochues à la base de la dent. Les dents de *Scelidosaurus* paraissent, de plus, légèrement couchées vers l'arrière,

alors que les nôtres sont dressées bien verticalement. Enfin *Scelidosaurus harrinsoni* était deux fois plus grand que notre fossile. L'autre représentant des Scélidosauridés, *Lusitanosaurus liasicus* ([3]) du Lias portugais, est une forme plus de deux fois plus grande que *Scelidosaurus* mais qui s'en rapproche étroitement par la présence sur chaque dent d'importantes pointes basilaires antérieure et postérieure. *Lusitanosaurus* ne saurait donc être confondu avec le fossile du Basutoland qui apparaît, par sa taille et ses caractères morphologiques, comme plus primitif. Je nommerai ce fossile *Fabrosaurus australis*, en l'honneur de M. Jean Fabre, géologue, qui fut mon compagnon de voyage et de recherches dans ces terres lointaines; tandis que le nom d'espèce rappelle la contrée d'origine de ce fossile.



Fabrosaurus australis nov. gen., sp. nov.
Fragment de mandibule droite, en vue externe à gauche, interne à droite, occlusale en haut. (Grandeur naturelle × 2.)

La diagnose sera la suivante : Dinosaure de petite taille, à dents uniradiculées, possédant de longues racines verticales; couronnes petites, étroites, à profil sensiblement équilatéral, crénelées régulièrement sur les deux tranchants. L'échantillon unique sert de type et a été déposé au Muséum National d'Histoire naturelle de Paris.

La présence d'un Scélidosauridé dans le Trias supérieur d'Afrique du Sud n'est pas sans intérêt. C'est à cette époque qu'apparaissent les plus anciens restes connus de Dinosauriens. Au Basutoland, les Saurischiens sont bien représentés et déjà différenciés en Carnosauriens (avec *Gryponyx* et *Aetonyx*), en Prosauropodes (avec plusieurs genres dont *Massospondylus* et *Plateosaurus*) ([4]) et même peut-être en Sauropode ([5]) (*Euskelosaurus* ?). Les genres d'Ornithischiens étaient jusqu'alors beaucoup moins nombreux. On ne connaissait avec certitude que les genres *Geronosaurus* ([6]) et *Heterosaurus* ([7]), tous deux attribuables au sous-ordre des Ornithopodes.

La présence d'un Stégosaurien montre que les Ornithischiens étaient représentés par au moins deux sous-ordres, comme les Saurischiens. Si l'on considère de plus que les Thécodontes, qu'on place à l'origine des Archosauriens, sont uniquement triasiques, on doit conclure à l'extrême rapidité de l'évolution des Dinosaures au début de leur histoire. Une fois de plus, on peut parler d'une phase explosive et buissonnante de l'évolution. Comme les Mammifères euthériens au début du Tertiaire, les Dinosauriens apparaissent brusquement au début de l'ère secondaire et la suite de leur histoire sera peu importante sur le plan morphologique par rapport à celle, plus ancienne et d'âge uniquement triasique, qui nous est encore cachée.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) *Annales de Paléontologie*, 48, 1962.

(2) C. B. Owen, *Paleontographical Soc.*, 1862.

(3) A. F. de Lapparent et G. Zbyszewski, *Mém. Serv. Géol. Portugal*, nouv. série, n° 2, 1957.

(4) S. H. Haughton et A. S. Brink, *Paleontographica africana*, n° 2, 1954.

(5) F. et P. Ellenberger, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 4, 1958.

(6) S. H. Haughton, *Annals of the South African Museum*, 1924.

(7) A. W. Crompton et A. H. Charig, *Nature*, n° 4859, 1962.

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum.*)

MICROPALÉONTOLOGIE ET SPOROLOGIE. — *Sur la conservation de pollens et de spores dans des silex oligocènes de Haute-Provence.* Note (*) de M. **Georges Deflandre**, présentée par M. Jean Piveteau.

Des pollens et des spores bien conservés sont signalés pour la première fois dans des silex d'origine lacustre (ou lagunaire ?) du Tertiaire continental. Colorables *in situ* dans certaines conditions, leur mode de fossilisation comporte des micro-inclusions gazeuses, probablement de dimension moléculaire. Gymnospermes, Angiospermes, Filicinées, Muscinées et Champignons sont représentés dans cette microflore.

En 1934, j'ai signalé ici [1] la présence de pollen de Conifère dans nos silex crétacés. J'ai évoqué, pour l'expliquer, les nuages de pollen apportant des pluies de grains dans les mers du Secondaire, en parfaite analogie avec ce qui se passe encore à l'époque actuelle.

Peu d'études étaient alors consacrées aux pollens et aux spores, tant actuels que fossiles, qui font maintenant l'objet d'une branche fort développée de l'Histoire naturelle pour laquelle il eut été désirable de retenir le nom de Sporologie. En effet, ce terme est plus ancien, plus correct et plus compréhensif que celui de Palynologie, étymologiquement mauvais, aujourd'hui fort usité dans certains pays, mais non universellement adopté [*cf.* G. Deflandre [2]]. Dès la découverte de pollens dans les silex d'origine marine du Crétacé, j'acquis l'espoir d'en retrouver dans les silex d'origine lacustre des formations tertiaires continentales. J'entrepris donc l'examen de nombreux silex (au sens large) tertiaires et de meulières de diverses provenances. Plusieurs échantillons me furent remis, à l'époque, par Lucien Cayeux, qui s'était lui-même fort intéressé à ces roches. Ces recherches furent vaines et j'en vins à admettre *in petto* que les silex engendrés dans un milieu lacustre, d'eau douce, n'étaient pas susceptibles de favoriser la conservation de microfossiles à l'état de matière purement organique. C'est un fait que les dits silex et les meulières, jusqu'à présent, n'ont pas fourni de vestiges d'algues unicellulaires ou de thèques de Protistes (comme les coques chitineuses de certains Thécamœbiens), alors qu'on en a trouvé dans d'autres roches, dans des schistes bitumineux, par exemple.

Tout ceci explique l'intérêt particulier que j'attache à la découverte récente de nombreux pollens, souvent très bien conservés, dans des silex oligocènes de Revest-Saint-Martin (Basses-Alpes) [3]. Dès 1956, j'avais systématiquement examiné de nombreux silex noirs du bassin de Forcalquier, provenant surtout de l'Eocène supérieur continental (Ludien). Ces silex ne m'avaient jusqu'ici fourni que des vestiges de Charophytes et des coquilles embryonnaires de Mollusques, que personne, à ma connaissance, n'a encore étudié systématiquement.

Les pollens des silex oligocènes de Revest-Saint-Martin se présentent sous un aspect analogue à celui des pollens actuels montés après simple

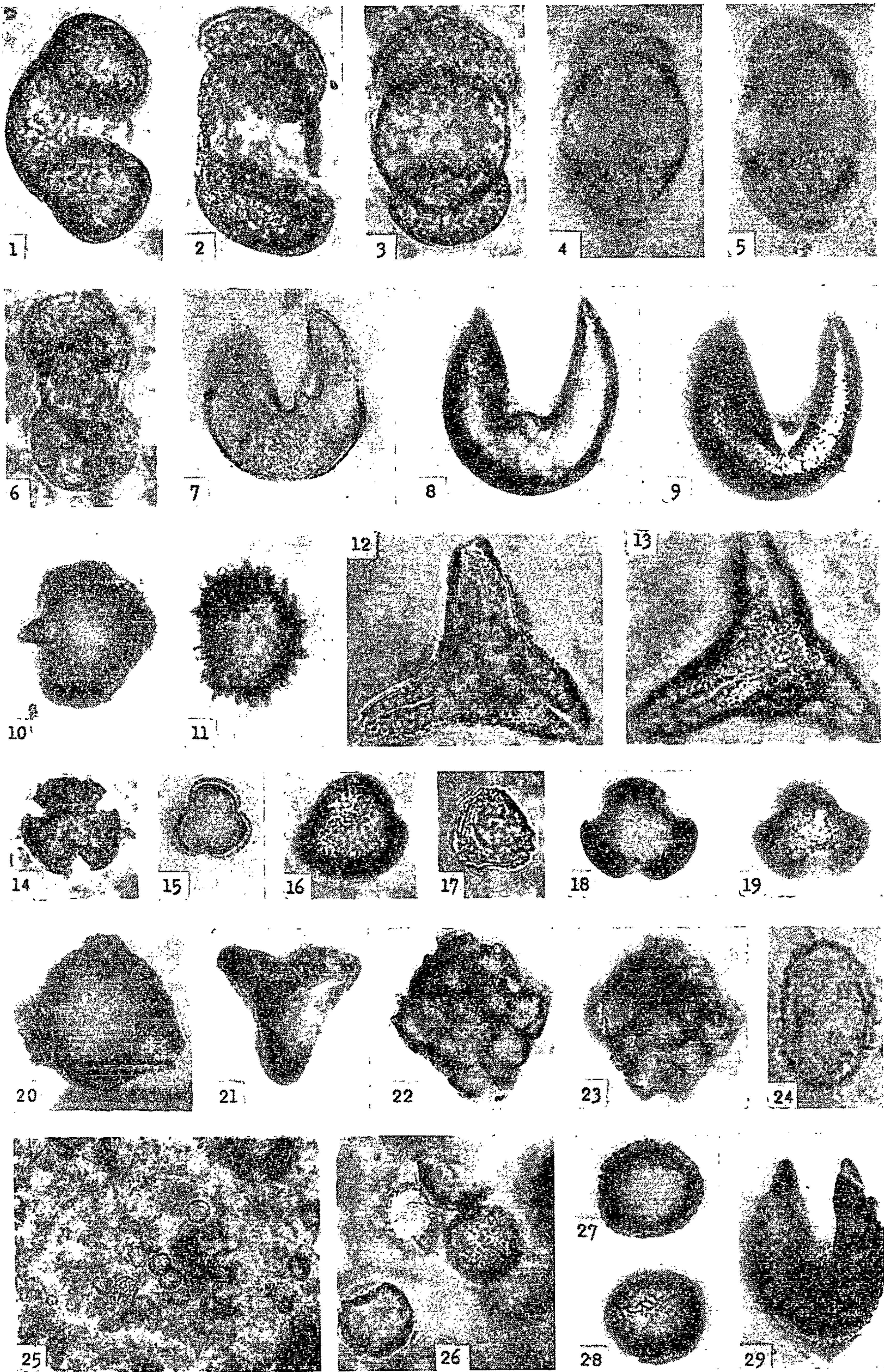
dessiccation dans un milieu résineux. Le mode de fossilisation est souvent semblable à celui que j'ai signalé dans les silex crétacés ([4]) : ces microfossiles apparaissent très fortement contrastés grâce aux microinclusions gazeuses ([5]). Il y a lieu d'insister sur ce phénomène qui se présente sous deux aspects. Le microfossile peut être entièrement rempli par une bulle (*fig.* 8 et 9), ou bien la membrane seule recèle des microinclusions qui en soulignent la texture fine. La taille de ces microinclusions est d'un ordre de grandeur inférieur à ce que peut résoudre le microscope ordinaire : on peut penser à des dimensions moléculaires. Dans certaines conditions, de tels microfossiles sont susceptibles d'être pénétrés par des liquides chassant les microinclusions ([6]) et c'est ce qui permet d'obtenir des colorations *in situ*, comme je l'ai démontré en 1935 ([7]). Des pollens oligocènes ont été ainsi colorés au violet Dahlia.

Les pollens et les spores fossiles des silex sont évidemment de conservation illimitée. Les types qui seront choisis dans des préparations ne risqueront pas d'être perdus, comme c'est fatalement le cas de tous ceux qui ont été décrits ces dernières années par les palynologistes qui s'en tiennent à des montages dans des milieux aqueux à base de glycérine et de gélatine. Notons aussi l'intérêt qu'il y a à observer et à conserver des pollens et des spores n'ayant pas subi les traitements chimiques classiques, généralement violents, que nécessite leur extraction des roches.

L'étude cursive qui a été faite d'éclats et de lames minces des silex oligocènes de Haute Provence m'a permis de constater la présence de pollens de Gymnospermes et d'Angiospermes, dont certains (*fig.* 12-13, *cf.* Loranthacées; *fig.* 29, *cf.* Graminées) présentent un intérêt particulier, ainsi que celle de spores (ou sporomorphes) de position systématique plus ou moins imprécisée [*fig.* 11, Filicinées; *fig.* 25-26, Muscinées; *fig.* 22-23, Champignons ([8])]. Les microphotographies (*fig.* 1 à 29) montrent quelques types dont les attributions sont indiquées dans la légende ([9]). Leur

LÉGENDE DES FIGURES.

Fig. 1 à 29. — Pollens et spores fossiles des silex oligocènes de Revest-Saint-Martin (Basses-Alpes). 1 à 5, *Pityosporites* spec. (cf. *Pinus*) (1 à 3, aspect avec les micro-inclusions gazeuses et 4-5, après leur expulsion); 6, *Disaccites* spec. ind.; 7 à 9, *Inaperturopollenites* cf. *hiatus* Pot. (*cf.* Taxodiacées) (7, spécimen transparent, microinclusions chassées; 8 et 9, spécimen entièrement rempli par une bulle); 10, *Inaperturopollenites* cf. *polyformosus* Thierg. (cf. *Sequoia*); 11, *Monoletes* spec. (cf. Aspidiacées); 12 et 13, *cf.* Loranthacées (Loranthoidées); 14, *Tricolpites* spec. (cf. *Quercus*); 15, *Tricolporopollenites* spec.; 16, *Tricolporopollenites* spec.; 17, *Triporopollenites* spec.; 18 et 19, *Tricolpopollenites* spec.; 20, *Trivestibulopollenites* spec.; 21, *Lævigatisporites* spec.; 22 et 23, *Cœlastrosporulites* nov. gen. *revestensis* nov. spec.; 24 Indet.; 25 et 26, *Sporites* spec. (Muscinées); 27 et 28, *Sporites* spec. ind.; 29, *Monoporopollenites* spec. (*cf.* Graminées). Anulus perceptible au fond de la déchirure du grain, opercule au centre et quelques trabécules le reliant à l'anulus (*fig.* 1 à 6 et 24 : G × 625; *fig.* 7 à 13, 15 à 21, 26 à 29 : G × 1000; *fig.* 14 : G × 770; *fig.* 22 et 23 : G × 800; *fig.* 25 : G × 300).


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29

classement dans le système morphologique en usage pour les *Sporæ dispersæ* fossiles sera fait ultérieurement. Quant à leur signification stratigraphique, intéressante puisqu'aucune étude sporologique n'a encore été faite dans la région considérée, elle fera l'objet d'un autre travail.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 797.

(2) *Pollen et Spores*, 4, 1962, p. 181-188.

(3) Lieu-dit Coraïne, Le Revest-Saint-Martin (Basse-Alpes) Coord. L. 878, 8-196. Les silex proviennent du « Calcaire de Fontienne » (base de l'Oligocène supérieur), lequel passe vers l'Ouest aux « Marnes de Viens ». Des influences saumâtres ont été reconnues dans ces niveaux (*sec.* Barthe, 1949, *Diplôme Études supérieures*, inéd.). Celles-ci sont-elles responsables de la conservation des microfossiles organiques dans les silex ? La question reste posée.

(4) *Bull. Soc. franç. Microsc.*, 5, 1936, p. 78.

(5) C'est ainsi que j'interprète les structures observées : il me paraît peu probable qu'il s'agisse d'espaces réellement vides au sens physique habituel du mot.

(6) Ils deviennent alors translucides (*fig.* 4, 5, 7, 15 et 24).

(7) Parmi celles-ci, la fréquence d'un type agglomérant des cellules pour former des sortes de colonies globuleuses, cœlastroïdes, m'incite à créer pour lui le nom de *Cœlastrosporulites* n. g. Ce type a été déjà figuré par Thomson et Pflug (*Palaeontographica*, B 94, 1953, *pl.* 15, *fig.* 94-95) et par Tchiguriaeva (*Atlas mikrosporiz tretitchnykh otlozheniy*, S. S. S. R., Kharkov, 1956, *pl.* 1, *fig.* 7). Ces auteurs l'ont classé parmi les vestiges de spores de champignons.

Cœlastrosporulites n. g. Agglomérats moruleux de cellules en nombre varié, polyédriques par compression, toutes semblables ou bien différenciées à la périphérie. Type : *C. revestensis* n. sp. Cellules périphériques munies de petites protubérances. D. cell. : 8 à 12 μ environ. Oligocène, silex, Revest-Saint-Martin (Basses-Alpes). Fig. 22-23 : holotype, CV 6.

(8) Ces précisions sont dues à Mme M. Van Campo, qui a examiné elle-même les spécimens photographiés les plus intéressants.

(Laboratoire de Micropaléontologie de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.)

SÉISMOLOGIE. — *Formation du signal séismique lors d'une explosion souterraine.* Note (*) de M. **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

1. Pour la plupart des tirs nucléaires enterrés, la profondeur sous la surface est telle que l'onde réfléchie par la surface contribue à donner un caractère oscillant au signal.
2. L'inclinaison de la surface du sol peut provoquer des variations des signaux séismiques selon la direction, aisément dans un rapport de 1 à 2.

Il est bien connu que les signaux séismiques propagés loin d'une explosion souterraine sont fortement marqués par la propagation. L'objet de cette Note est d'analyser les phénomènes au départ. L'explosion initiale est symétrique, on peut admettre qu'elle engendre des ondes P seulement, et que la variation de pression de l'onde primaire au cours du temps est de la forme prévue par la théorie :

$$e^{-0,7\omega t}\sin\omega t, \tag{1}$$

ω étant une pulsation propre liée à la puissance du tir, le facteur $\sin\omega t$ provenant de la réponse élastique de la roche, et le facteur $e^{-0,7\omega t}$ lié au fait que le coefficient de Poisson peut être pris égal à 1/4 pour la plupart des roches.

La formule (1) se traduit (*fig.* 1), par une courbe (1) se réduisant pratiquement à une seule arche.

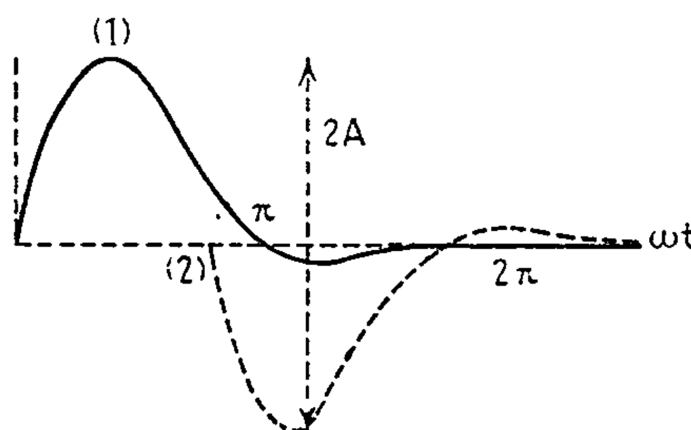


Fig. 1.

Supposons une explosion contenue et une onde séismique émergeant à 2 500 km : cette onde au départ se propage vers le bas, à une incidence disons de 30° par rapport à la verticale, pour se réfracter finalement dans le manteau, à environ 45°. La pluralité des couches traversées (tuf, calcaire, granite, basalte), ne modifie guère ce résultat d'ensemble, sauf cas exceptionnel.

Par contre, une onde est également partie vers la surface, et s'y réfléchit en changeant de signe; la proportion de l'énergie qui garde la forme d'onde P va donc repasser dans le manteau avec un retard de phase qui résulte d'un chemin accru d'un aller et retour vers la surface venant du fait que le tir est enterré, et de l'inversion de phase à la réflexion.

Si l'on considère les explosions nucléaires tirées contenues, il se trouve qu'elles sont presque toujours tirées juste contenues, à une profondeur H telle que $W/H^3 = Cte$ (W étant l'énergie libérée dans l'explosion). Mais la pulsation ω qui détermine la largeur de l'arche de la figure 1 correspond à une longueur d'onde λ telle que $W/\lambda^3 = Cte$, de sorte que H est vis-à-vis de λ dans un rapport qui, en pratique, est à peu près fixé.

On trouve que grâce à cette circonstance, le profil d'onde d'extension qui revient vers le bas se place à peu près comme la courbe (2) vis-à-vis de (1), c'est-à-dire que, pour ces tirs juste contenus, l'onde réfléchie donne à l'effet séismique un caractère oscillant dès le départ, avec l'apparence d'une double amplitude 2 A doublée.

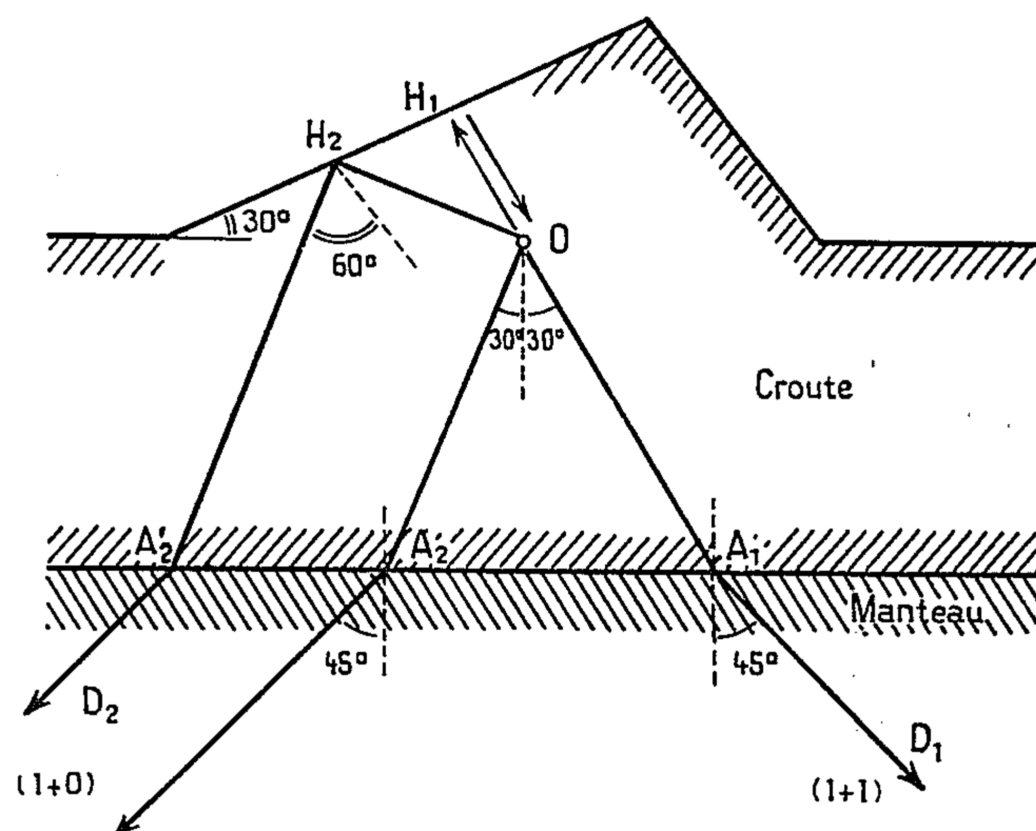


Fig. 2.

La description qui vient d'être faite est correcte pour une réflexion sous un « toit » horizontal et sous un angle d'incidence petit. Les choses sont bien différentes si l'on tire sous un toit incliné. Soit (*fig.* 2) un toit incliné à 30° sur l'horizontale, le tir a lieu en O, et satisfait à la condition d'être juste contenu, ou comme il revient au même, de prolonger le choc initial par une onde réfléchie avec la meilleure phase pour augmenter l'effet.

Imaginons un signal séismique qui ira à 2 500 km dans la direction D_1 : le rayon réfléchi qui y contribue a été réfléchi en H_1 sous incidence nulle : c'est donc une onde P qui revient sans avoir rien perdu de son amplitude, l'amplitude double 2 A au loin vaudra $1+1$.

Soit au contraire le signal qui part à 2 500 km dans la direction inverse D_2. L'onde réfléchie qui ira se réfracter en A_2' pour repasser à 45° dans le manteau et contribuer à prolonger le signal venu par OA_2, s'est réfléchie sous une incidence de 60° en H_2. Or la théorie de l'élasticité montre que dans le solide pour lequel le coefficient de Poisson vaut 1/4, l'amplitude P réfléchie d'une onde P sous l'incidence 60° est nulle. Le signal partant

vers D_2 apparaîtra donc au loin avec une amplitude moitié du signal partant vers D_1. Dans le cas de figure que nous avons traité, on voit donc que l'amplitude séismique, dans tous les azimuts autour de O va varier dans un rapport de 1 à 2.

Ainsi on explique que, dans certains champs de tirs, des déplacements relativement très petits de points des tirs produisent dans les signaux au loin des variations d'amplitude qui ne sont pas uniquement en rapport avec la puissance du tir.

On peut compléter cette analyse en tenant compte des ondes SV engendrées à la réflexion en H_1, H_2,... puis reconverties en ondes P à la réfraction en A_1, A_2,... mais elles ne donnent que des signaux faibles, et, de plus, retardés.

(*) Séance du 17 février 1964.

COSMOCHIMIE. — *Radicaux libres dans les météorites carbonées.* Note (*) de MM. **Freddy Villée, Jules Duchesne** et **Joseph Depireux**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude, par résonance de spin électronique des météorites carbonées, *Alais* et *Cold Bokkeveld*. Mise en évidence, outre une résonance ferromagnétique déjà observée par les auteurs dans leur laboratoire antérieurement, des raies étroites attribuées à la présence de radicaux libres organiques en concentration de l'ordre de 10^{16} par gramme de carbone. L'origine de ces radicaux libres est discutée.

Dans un travail récent (1), Duchesne et Depireux avaient mis en évidence le fait que des météorites carbonées, telles que *Alais*, *Cold Bokkeveld* et *Orgueil*, donnaient lieu à des résonances ferromagnétiques caractérisées par des raies larges d'environ 2 400 Oe et un facteur g de 2,19. Toutefois, les radicaux libres qu'ils avaient espéré mettre en évidence par cette méthode ne s'étaient pas manifestés. Le but de la Note actuelle est de démontrer leur existence, grâce à l'usage d'une technique semblable, mais plus raffinée. On a utilisé ici un spectromètre Varian de type V 4502, dont le champ magnétique est modulé à une fréquence de 100 kHz (dans les expériences antérieures, la modulation s'élevait seulement à 400 Hz), ce qui, en améliorant considérablement le rapport signal/bruit, devait rendre la détection d'une éventuelle raie faible beaucoup plus aisée. Dans ces conditions, de petits blocs de météorites *Alais* et *Cold Bokkeveld*, d'un poids égal à environ 1 g (ces échantillons nous ont été offerts par les PP. J. Junkes et E. W. Salpeter de l'Observatoire du Vatican et par le Professeur J. Orcel du Muséum d'Histoire naturelle de Paris), ont respectivement donné lieu à des raies d'absorption uniques caractérisées par $g = 1{,}96$ et une largeur de 10 Oe environ, ainsi que le montrent les figures 1 et 2, où l'on voit les raies fines se détacher nettement sur la raie large d'origine ferromagnétique.

En adoptant une teneur en carbone commune aux deux météorites de l'ordre de 1 % (2) et en supposant que les radicaux libres y sont liés, on trouve pour *Alais* une concentration, dont l'ordre de grandeur peut être estimé à 10^{16} centres par gramme de carbone, tandis que pour *Cold Bokkeveld* la valeur correspondante semble être au moins égale à 10^{15}. En fait, dans ce second cas, on n'a pas réussi, jusqu'ici, à obtenir un signal permettant une meilleure évaluation.

Que les signaux en cause se rattachent à des radicaux libres présents dans les substances organiques de ces météorites ne fait guère de doute, puisqu'ils ont une largeur comparable à celle qui caractérise les signaux, auxquels les radicaux libres des lignites et des charbons donnent généralement lieu (3).

En outre, la valeur de g est voisine de celle du spin libre (2,0023), et le fait qu'elle lui soit légèrement inférieure représente un effet qui doit résulter de la présence du champ interne dû aux composés ferro-

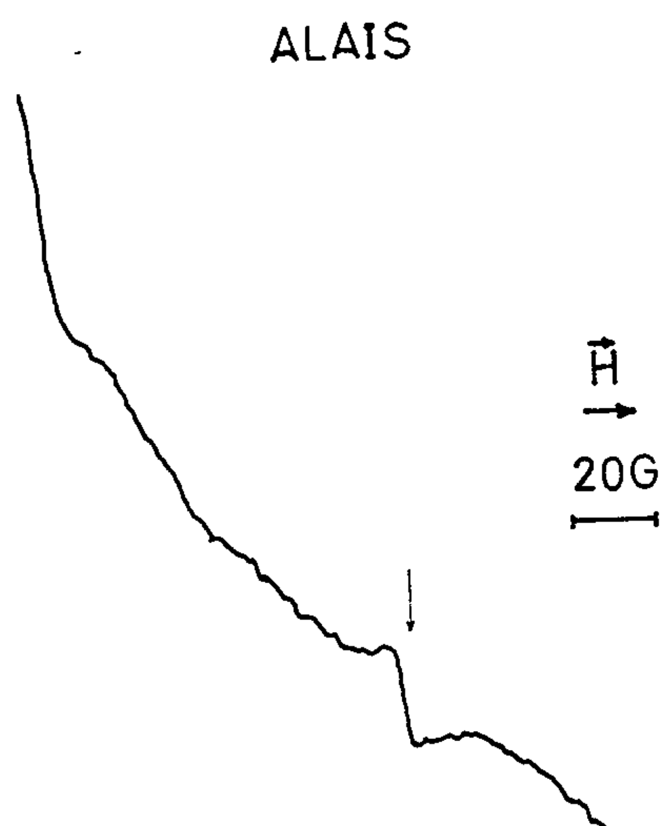


Fig. 1.

magnétiques. Dans ces conditions, l'électron responsable des signaux serait un électron fortement délocalisé dans des structures aromatiques, probablement de dimensions assez importantes, analogues à celles qu'on rencontre dans les acides humiques, qui semblent avoir été mis en évidence dans certaines météorites carbonées ([4]).

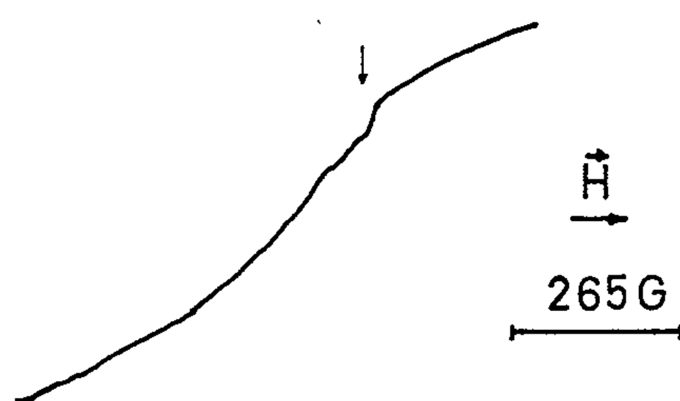


Fig. 2.

Il y aurait donc ici une analogie extrêmement frappante avec le comportement des lignites qui, comme cela a été démontré dans notre laboratoire ([3]), présentent des teneurs comprises entre 10^{16} et 10^{17} radicaux libres par gramme. Or, dans ce dernier cas, leur genèse se rattache incontestablement à l'action des radiations émises par les éléments radioactifs des roches en cause, agissant à une concentration de l'ordre de 10^{-6} g/g pendant une vingtaine de millions d'années ([3]).

Pour obtenir un effet identique dans les météorites, il faudrait donc, puisque la concentration en matière radioactive peut y être de l'ordre de 10^{-8} g/g (5), une action radiochimique pendant 2 milliards d'années. Il faut cependant remarquer ici qu'il est impossible de distinguer quelle part compétitive peut avoir joué, dans cet effet, la chaleur d'origine radioactive qui semble avoir déterminé une température assez élevée, peut-être jusque 1000°C, lors de la formation des météorites (2). Indépendamment des conséquences possibles de cette découverte au point de vue de l'origine des météorites elles-mêmes, les résultats actuels mettent en évidence la présence, au sein de ces corps extra-terrestres, d'une source d'énergie libre, utilisable, ainsi que Bernal en a souligné la nécessité (6), en vue de l'élaboration de biomolécules dont certains constituants, comme la cytosine, ont déjà été mis en évidence par Calvin (7).

Notre laboratoire est actuellement occupé à compléter ces premières observations par l'étude de tout un ensemble d'autres météorites carbonées.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) J. DUCHESNE et J. DEPIREUX, *Nature*, 182, 1958, p. 931.

(2) A. E. RINGWOOD, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 24, 1961, p. 159.

(3) J. DUCHESNE, J. DEPIREUX et J. M. VAN DER KAA, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23, 1961, p. 209.

(4) B. NAGY, W. G. MEINSCHEIN et D. J. HENNESSY, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 108, 1963, p. 534.

(5) K. F. CHACKETT, J. GOLDEN, E. R. MERCER, F. A. PLANETH et P. REASBECK, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1, 1951, p. 3.

(6) J. D. BERNAL, *Nature*, 193, 1962, p. 1127.

(7) M. CALVIN, *Chem. Eng. News*, 39, n° 21, 1961, p. 96.

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

MYCOLOGIE ET LICHENOLOGIE. — *Sur les ascocarpes du* Lecidea elæochroma *Ach. (Lichen).* Note (*) de Mme **Marie-Agnès Letrouit-Galinou**, présentée par M. Roger Heim.

Le *Lecidea elæochroma* Ach. est un Discolichen crustacé épiphyte. Ses apothécies, circulaires, petites (de 0,5 à 1 mm de diamètre) et noires, sont entourées par un amphithécium sombre du type lécidéin, c'est-à-dire dépourvu de gonidies et non thalloïde.

L'apothécie est d'abord interne, et ne crève le thalle que plus tard. Au cours de son développement, on peut distinguer les cinq stades suivants :

Stade 1 : *le plexus initial et le peloton ascogonial.* — Les plus jeunes ébauches observées, mesurant de 20 à 30 μ de diamètre, sont formées par un petit plexus initial prosenchymateux, de nature stromatique. Le plus souvent, ce plexus contient déjà dans son centre quelques cellules plus larges et plus colorables, qui sont les premiers éléments du complexe ascogonial. Dans quelques cas toutefois, ces cellules apparaissent plus tardivement, quand le peloton atteint de 40 à 50 μ de diamètre.

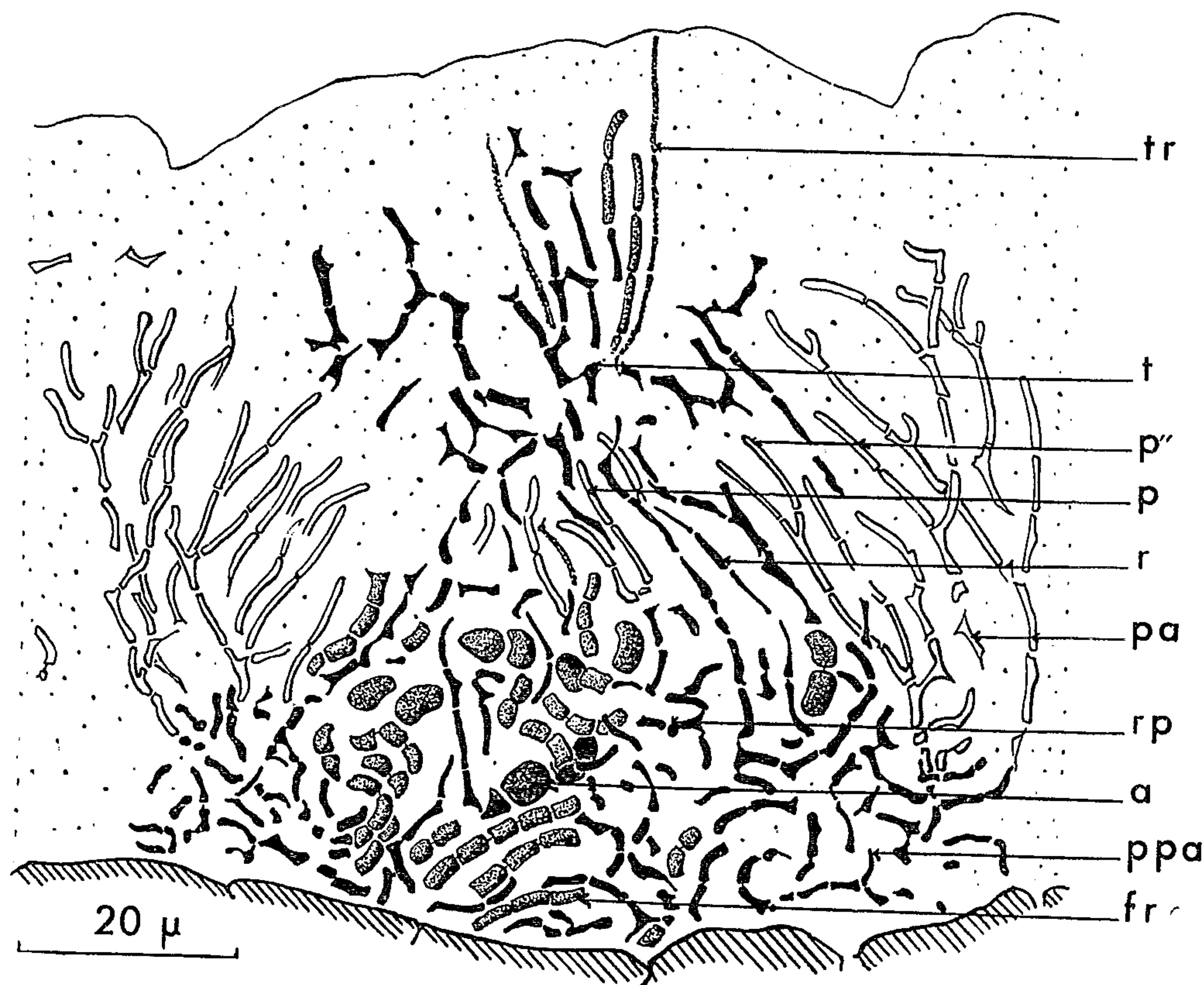
Ces éléments engendrent les premiers filaments ascogoniaux, dont la base est formée de cellules larges et courtes, à contours réguliers, tandis que la partie distale, à cellules au contraire longues et contournées, est un trichogyne, qui atteint puis perce le cortex.

Ensuite, d'autres filaments, semblablement constitués, prennent naissance autour des premiers. Ils divergent à partir de leur base, et ils forment avec eux un bouquet d'une quinzaine de filaments ascogoniaux, tous épais et pourvus d'un trichogyne.

Plus tard encore se forment des filaments stériles qui, moins robustes et à partie distale souvent réduite, semblent être des filaments ascogoniaux abortifs, jouant le rôle de filaments recouvrants. En se développant, ils subdivisent le bouquet de filaments ascogoniaux en trois ou quatre faisceaux, qu'ils enveloppent.

L'ensemble de ces faisceaux et des filaments recouvrants constitue un peloton ascogonial volumineux et compact qui, comme celui du *Buellia canescens*, repousse à la périphérie les hyphes du plexus initial, entre lesquelles il descend, jusqu'à atteindre la base du jeune ascocarpe. Ces hyphes forment une mince enveloppe stromatique, dont la partie supérieure ou toit est parfois prosoplectenchymateuse, *sensu* R. Dughi [1] (= prosenchymateuse, mais avec hyphes coalescentes et cellules à paroi épaisse), tandis que sa base (ou plancher) et ses flancs (formant le mur parathécial) sont seulement prosenchymateux. Tant que dure le stade 1, les hyphes de l'enveloppe n'envoient pas de ramifications dans le peloton ascogonial.

STADE 2 : *le réseau paraphysoïde.* — A ce stade, le peloton ascogonial s'élargit et devient plus lâche. Des hyphes grêles et diversement orientées se mêlent aux filaments robustes qui le constituent. Anastomosées et en continuité avec l'enveloppe, elles forment peut-être l'équivalent d'un réseau paraphysoïde qui, parfois très réduit, présenterait la particularité de se développer secondairement, aux dépens de la paroi stromatique, au lieu de dériver directement du plexus initial.



Lecidea elæochroma Ach. — Jeune apothécie au début du stade 4 de son développement; *tr*, trichogyne; *t*, toit de l'enveloppe stromatique; *p″*, paraphyses parathéciales; *p*, paraphyses primaires; *r*, sommet étiré du réseau paraphysoïde; *pa*, parathécium; *rp*, réseau paraphysogène; *a*, filament ascogonial; *ppa*, proparathécium; *fr*, filaments recouvrants. Figure demi-schématique : en *noir*, formations présumées stromatiques; en *grisé*, peloton ascogonial; en *blanc*, formations secondaires (parathécium et paraphyses).

STADE 3 : *le pro-parathécium, le pro-sporophyte, le réseau paraphysogène et les premières paraphyses.* — Autour de la base du jeune ascocarpe, au bord du plancher, se forme un anneau prosenchymateux lâche, d'une trentaine de microns de large : c'est le pro-parathécium.

Au centre du peloton ascogonial, sur quelques filaments, quelques cellules consécutives s'hypertrophient. Il s'agit sans doute de cellules ascogoniales qui commencent à se transformer en cellules pro-sporophytiques; mais nous ne pouvons l'affirmer, car nous n'avons pu suivre

l'évolution de leurs noyaux. Le reste du peloton régresse; les filaments meurent, sauf parfois les cellules de leur base, qui s'incorporent au plancher.

A la fin de ce stade, la base et le sommet du réseau paraphysoïde se comportent différemment. Son sommet s'accroît, plus ou moins selon les cas et parfois très peu; il soulève le toit, et remplit l'espace ainsi formé entre celui-ci et le peloton ascogonial. Sa base, dans laquelle est inclus ce peloton, engendre les paraphyses primaires, qui demeurent peu nombreuses. Autour du bord interne du pro-parathécium naissent ensuite des paraphyses pro-parathéciales. En s'allongeant, les diverses paraphyses pénètrent dans la partie sommitale du réseau paraphysoïde, qui pour leur faire place, disparaît. Si le réseau paraphysoïde est peu développé, les paraphyses primaires et pro-parathéciales peuvent faire défaut.

STADE 4 : *le parathécium, les paraphyses parathéciales et l'amphithécium.* — Contrairement au cas du *Buellia canescens*, le stade 3 dure peu. On n'observe qu'assez rarement de jeunes ascocarpes pourvus seulement de paraphyses primaires et pro-parathéciales, et le pro-parathécium ne s'accroît pas. Très vite, il engendre, sur son bord externe, des hyphes allongées, qui forment l'ébauche du parathécium, et dès lors commence le stade 4.

Sauf à leur sommet, les hyphes parathéciales s'anastomosent entre elles. Sur la face interne du parathécium, s'en séparent de nombreuses paraphyses parathéciales qui, en les traversant, disloquent le toit et le mur de l'enveloppe stromatique. Les bases des diverses paraphyses sont enchevêtrées et forment le sous-hyménium. Dans celui-ci, sans doute aux dépens des cellules pro-sporophytiques, se développent des filaments asco-sporophytiques ramifiés, garnis d'anses latérales. Plus tard, le parathécium engendre, sur sa face externe, des hyphes amphithéciales qui forment l'ébauche de l'amphithécium.

A la fin du stade 4, l'enveloppe stromatique ayant complètement disparu, les jeunes ascocarpes du *Lecidea* rappellent beaucoup ceux du *Lecanora subfuscata*, au même point de leur développement.

STADE 5 : *l'apothécie adulte.* — Quand prend fin le stade 4, le thalle se fend, ce qui libère la jeune apothécie. Son parathécium s'évase et elle prend la forme d'une coupe surbaissée, pourvue d'un pied court, enfoncé dans le thalle.

Les hyphes amphithéciales se multiplient et brunissent. Leur ensemble constitue un amphithécium noir, du type lécidéin. Les paraphyses, nombreuses, grêles, non ramifiées, sont disposées en couche palissadique, qui est l'ébauche de l'hyménium. Leurs sommets, légèrement brunis, forment un épithécium noirâtre. Leur sous-hyménium s'épaissit, mais demeure incolore.

Conformément aux observations de O. Galloe ([2]), les hyphes asco-sporophytiques ne donnent pas immédiatement naissance aux asques, comme c'est le cas, par exemple chez le *Lecanora subfuscata* ou le *Buellia*

canescens. Elles demeurent d'abord longuement à l'état végétatif, état pendant lequel elles se ramifient dans le sous-hyménium, s'allongent le long du parathécium et pénètrent dans la base de l'hyménium. C'est seulement lorsque l'apothécie atteint de 200 à 300 μ de diamètre que les asques se développent entre les paraphyses, ce qui achève l'édification de l'hyménium.

En conclusion, le développement des apothécies du *Lecidea elæochroma* est conforme au schéma général que nous avons décrit chez les Lécanorales (3) : on y observe les mêmes stades et les mêmes formations. La présence d'un peloton ascogonial volumineux, entouré d'une paroi stromatique réduite, puis la naissance des premières paraphyses à l'intérieur d'une cavité apothéciale close, rappellent plus particulièrement le cas du *Buellia canescens*, tandis que le faible développement du pro-parathécium et l'apparition précoce du parathécium font penser, au contraire, à ce qui se passe chez le *Lecanora subfuscata*. Le développement des apothécies du *Lecidea elæochroma* est donc intermédiaire entre celui du *Buellia* et celui du *Lecanora*.

Le *Lecidea elæochroma* est toutefois remarquable par la présence de filaments stériles (= filaments recouvrants ?) dans le peloton ascogonial et autour de celui-ci, l'origine du réseau paraphysoïde, engendré secondairement par l'enveloppe stromatique, sa variabilité et le comportement très particulier de son sommet, et l'apparition tardive des asques, que l'asco-sporophyte ne produit qu'après une longue phase végétative. Enfin, l'étude du développement de ce Lichen confirme les observations de R. Dughi (1), selon lesquelles l'enveloppe des apothécies lécidéines et des apothécies lécanorines a même structure, et se compose pareillement d'un parathécium et d'un amphithécium.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) R. Dughi, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 2e série, 21, 1952, p. 219-241; *Rev. Bryol. Lichénol.*, 23, 1954, p. 300-316.

(2) O. Galloe, *Natural History of the Danish Lichens*, 1, Aschehoug, Copenhague, 1927.

(3) M.-A. Letrouit-Galinou, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3456; *Bull. Soc. Bot. France*, 108, 1961, p. 281-290 et 109, 1962, p. 245-253.

ALGOLOGIE. — *Sur une nouvelle espèce de* Myrionema *des environs de Roscoff et son cycle.* Note (*) de Mme **Susan Loiseaux**, présentée par M. Roger Heim.

Cette nouvelle espèce (*M. Feldmannii*) caractérisée en particulier par l'épais mucilage qui entoure les productions dressées, présente en culture un cycle complexe haplodiplophasique à deux générations morphologiquement différentes qui peut être raccourci par copulation des zoïdes issus des sporocystes uniloculaires (cycle uniquement diplophasique). Les zoïdes naissant des sporocystes pluriloculaires portés par les thalles discoïdes montrent, en outre, une hétéroblastie très nette.

Au cours de recherches sur le cycle de quelques Myrionémacées de la région de Roscoff, j'ai eu l'occasion d'étudier un *Myrionema* abondant en août et septembre sur les frondes âgées du *Laminaria saccharina* provenant de stations toujours immergées (en place ou en épave), qui, par ses caractères et son cycle, ne peut être rattaché à aucune espèce décrite (1).

Cette espèce se rapproche du *Myrionema papillosum* Sauv. et du *Myrionema polycladum* Sauv. (2) mais s'en distingue par :

— La gelée pectique constante qui entoure les filaments dressés quel que soit l'âge de la plante, aussi bien dans la nature qu'en culture.

— La présence simultanée sur les mêmes thalles de sporocystes uni- et pluriloculaires.

— Les poils à gaine courte, mais toujours présente et visible.

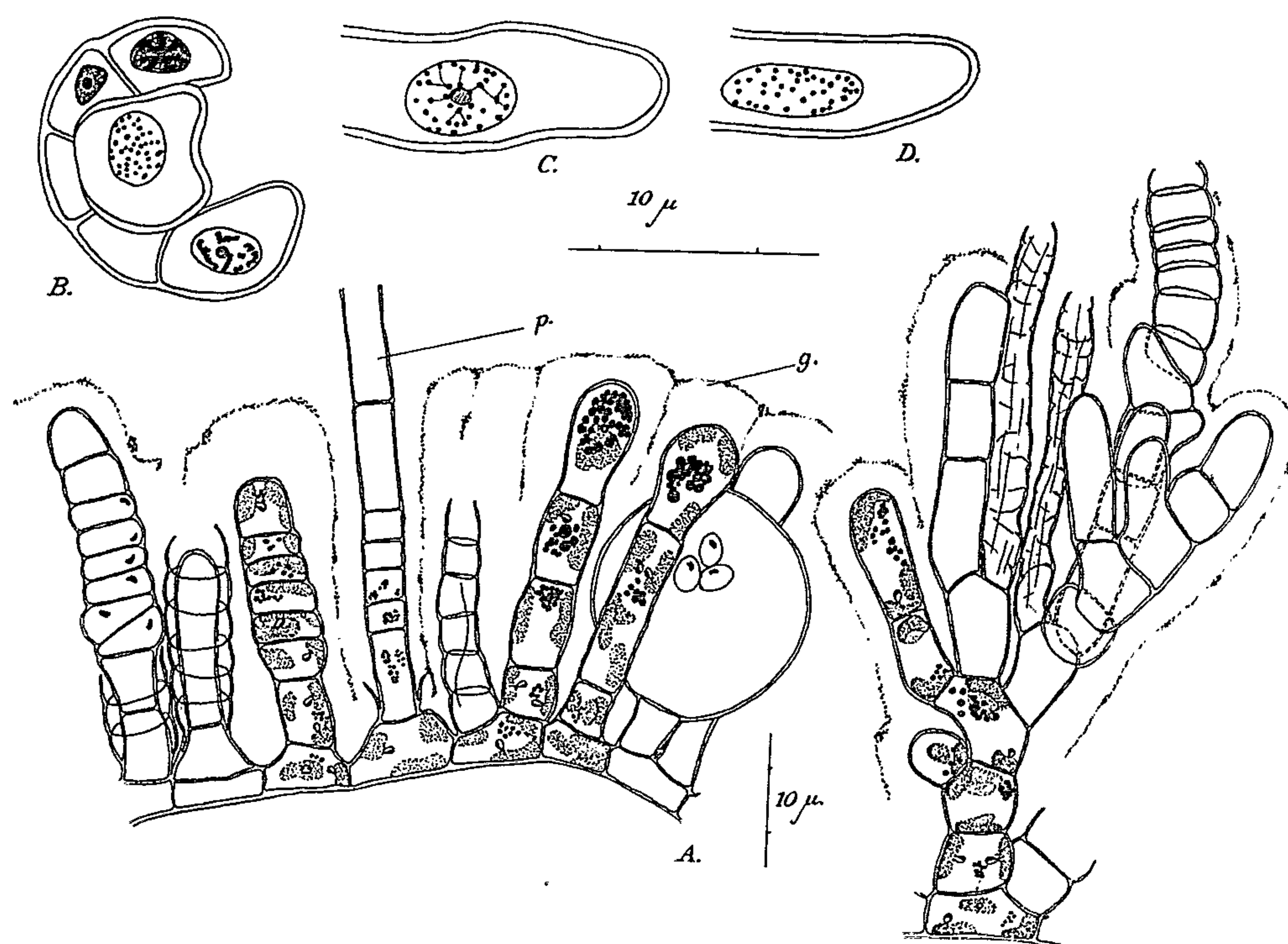
— Le substrat différent de celui du *Myrionema polycladum*.

— L'ensemble de ses dimensions plus larges que celles des deux autres espèces.

Les sporocystes pluriloculaires produisent des zoïdes de 12 μ de long sur 8 à 10 μ de large, contenant quatre à six plastes discoïdes et qui, sans copulation, germent en présentant une hétéroblastie comparable à celle signalée par Sauvageau chez l'*Ascocyclus Magnusii* (3). Ces germinations se développent soit en disques myrionématoïdes, semblables à la plante mère, et fertiles, soit en plantes ectocarpoïdes, ramifiées, portant uniquement des sporocystes pluriloculaires à logettes plurisériées et non unisériées comme celles des plantes discoïdes. Ces sporocystes libèrent des zoïdes plus petits, à deux plastes, qui germent, toujours sans copulation, en produisant des individus ectocarpoïdes semblables à la plante mère.

Les sporocystes uniloculaires renferment des zoïdes à un seul plaste de 4×4 μ, qui, tantôt copulent, tantôt germent directement sans copuler. Le zygote produit un thalle filamenteux diploïde ($2n$ étant compris entre 36 et 40 chromosomes) comparable aux thalles discoïdes trouvés dans la

nature, et plus rarement en culture, un thalle discoïde bien caractérisé. Ces plantes portent aussi à la fois des sporocystes uni- et pluriloculaires à logettes unisériées. Les zoïdes n'ayant pas copulé produisent des plantes haploïdes filamenteuses pourvues de sporocystes pluriloculaires unisériés dont les zoïdes peuvent copuler ou non.



A : Filament radial d'un thalle discoïde jeune montrant les productions dressées et un faisceau ramifié formé de filaments assimilateurs et de sporocystes pluriloculaires pris dans un thalle plus âgé. *p*, poil endogène; *g*, gelée.

B, C et D : Noyaux diploïdes en fin de prophase colorés par la méthode de Feulgen. En B : dans un jeune thalle discoïde; en C et D : dans des cellules terminales des filaments ectocarpoïdes obtenus par hétéroblastie.

Ces premières recherches confirment tout d'abord la réalité de l'hétéroblastie, découverte par Sauvageau, mais mise en doute par Kylin. Elles apportent en outre un nouvel exemple de copulation entre zoïdes issus de sporocystes uniloculaires, que beaucoup d'auteurs ont considérés comme étant toujours asexués.

Le cycle de cette algue sera comparé ultérieurement à celui d'autres Myrionémacées actuellement à l'étude.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) En voici la diagnose : *Myrionema Feldmannii* nov. sp.

Thallus discoideus, regularis, unistratosus, 5 mm *diam., filamenta assimilatoria, pilos endogeneos et sporocysta uni- et plurilocularia gerens. Partes erectæ muco proprio sat denso cinctæ et muco diffuso coalitæ.*

Filamenta assimilatoria, 10-12 μ *lata, primum simplicia et claviformia, dein, in partibus adultioribus, ramosa et usque ad* 150 μ *longa.*

Pili endogenei 8-10 μ *diam., vagina brevi, ad basim instructi.*

Sporocysta unilocularia subsphærica, 30-45 μ *diam., pedicellata et terminalia vel sessilia ad basim filamentorum erectorum.*

Sporocysta plurilocularia, uniseriata, pedicellata, terminalia vel lateralia, ad fasciculos filamentorum erectorum, 40-70 μ *longa,* 12 μ *lata, loculis* 5-7 μ *alta.*

Habitat in Freto Gallico ad oras Armoricæ, ad frondes adultiores Laminariæ saccharinæ. *Aestate viget.*

Typus (Leg. S. Loiseaux, Roscoff, 3 septembre 1963) *in Herb. Crypt. Mus. Paris.* et *in Herb. J. Feldmann.*

(2) C. SAUVAGEAU, *Ann. Sc. Nat.*, 5, 1898, p. 73 et 82.

(3) C. SAUVAGEAU, *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 1381 et 1576.

(Laboratoire de Biologie végétale marine de la Faculté des Sciences de Paris.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur les pigments anthocyaniques et la coloration des fleurs de* Jacaranda acutifolia. Note (*) de M. **Jean Billot**, transmise par M. Raoul Combes.

Les fleurs de *Jacaranda* contiennent des anthocyanosides du delphinidol. Le complexe pigmentaire violet peut être extrait en milieu acétonique, mais il n'est pas stable.

Le *Jacaranda acutifolia* H. et B. (Bignoniacées) est un arbre introduit à Madagascar où il est cultivé comme ornement sur les Hauts-Plateaux. La floraison a lieu d'octobre à décembre. Les fleurs ont une corolle en tube colorée en violet. L'épiderme externe de la corolle porte de nombreux poils pluricellulaires, formés de trois à quatre cellules, à parois ornementées, dont les contenus apparaissent entièrement colorés en violet. Les pigments anthocyaniques responsables de cette coloration ont été analysés et la décoloration des extraits acétoniques a été suivie.

L'extraction des anthocyanes des fleurs du *Jacaranda* est faite suivant les méthodes classiques, par l'acide chlorhydrique 1 % (1) et par le méthanol contenant 1 % de HCl (2). On obtient les chlorures colorés en rouge. Les extraits sont purifiés par précipitation des anthocyanosides avec l'acétate de plomb. Ceux-ci sont repris en solution, soit par le méthanol-HCl 1 %, soit par HCl 1 %, ce qui permet, en même temps, une concentration par rapport à l'extrait initial. L'extrait obtenu dans l'acide chlorhydrique 1 % est hydrolysé par HCl 2 N (1). La fraction aglycone libérée est reprise dans un volume minimal d'alcool amylique.

Extraits total et hydrolysé sont chromatographiés dans différents solvants sur papier Whatman n° 1 [(1), (3), (4)]. Les taches sont éluées par l'éthanol contenant 0,1 % de HCl ou le méthanol contenant 0,01 % de HCl. Les spectres d'absorption des extraits initiaux, avant chromatographie, et des éluats, sont réalisés dans la partie visible du spectre.

Analyse des anthocyanes des fleurs de Jacaranda.

	Maximum ÉtOH HCl 0,1 %.	Maximum MeOH HCl 0,01 %.	$AlCl_3$.	R_f. Bu OH-HCl, 2 N.	R_f. BuOH-acide acétique-eau.	R_f. eau-acide acétique-HCl.	R_f. « Forestal ».
Extrait hydrolysé	560	–	Bleu	0,36-0,37	–	–	0,29
Extrait total. Non chromatographié	554	538	»	–	–	–	–
Extrait total. A	–	540	»	0,14	0,24-0,26	0,22	–
Extrait total. B	–	538	»	0,04	0,11-0,13	0,35	–

ÉtOH : éthanol; MeOH : méthanol; BuOH : butanol normal; BuOH-HCl 2 N : 1-1; BuOH-acide acétique-eau : 4-1-5; Eau-acide acétique-HCl concentré : 82-15-3; Forestal : eau-acide acétique-HCl 10-30-3, proportions données en volumes.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-avant. L'extrait hydrolysé présente un seul maximum dans le visible à 564 mμ (dans l'éthanol-HCl 0,1 %). Chromatographié, il donne une seule tache. Après élution, la courbe d'absorption est semblable à celle de l'extrait avant chromatographie, mais le maximum est situé à 560 mμ. Les fleurs de *Jacaranda* contiennent donc un seul anthocyanidol qui est vraisemblablement du delphinidol (ou delphinidine). La présence de groupements hydroxyles sur le noyau latéral est responsable de l'effet bathochrome observé avec $AlCl_3$. Le maximum d'absorption du delphinidol dans l'éthanol-HCl 0,1 % est de 557 ou 561 mμ suivant les auteurs [(1), (2), (3)]. Bate-Smith (4) donne comme R_f du delphinidol 0,35 dans le butanol-HCl 2 N et 0,30 dans le solvant Forestal, tandis que Roux (6) indique 0,29 dans le solvant Forestal, ce qui est parfaitement en accord avec les résultats obtenus.

L'extrait initial, non hydrolysé, donne par chromatographie deux taches A et B qui représentent deux anthocyanosides du delphinidol. Les valeurs des R_f obtenues dans les trois solvants utilisés, comparées aux valeurs données par Harbone (3) et Hayashi (2), permettent de conclure que A est le 3-monoglucoside et B le 3.5-diglucoside (ou delphine).

Il a été vérifié que la précipitation par l'acétate de plomb ne modifiait pas la nature des pigments anthocyaniques. Une chromatographie de l'extrait HCl 1 % non purifié donne le même résultat que celui obtenu après purification et concentration. Les extraits ne contiennent pas d'anthocyanosides acylés, car il n'y a pas de modifications des R_f après traitement par la soude (3).

In vivo, dans les vacuoles des cellules, les anthocyanosides ont une coloration violette. En traitant des fleurs par l'acétone 80 % (acétone, 4 vol; eau distillée, 1 vol) dans un broyeur « Turmix », on obtient, après centrifugation, une solution limpide intensément colorée en violet. Le « complexe pigmentaire » ainsi extrait n'est pas stable *in vitro*. La solution acétonique se décolore lentement à la température ordinaire. La décoloration, suivie par la mesure de la densité optique à 550 mμ, est totale en 2 à 3 h à 22°C. La solution obtenue est jaune très pâle.

En traitant l'extrait acétonique par un égal volume d'éther éthylique, il y a séparation en deux phases : une phase éthérée jaune pâle et une phase acétonique purifiée toujours colorée en violet. La décoloration de la solution acétonique est nettement plus rapide après purification par l'éther éthylique : elle est totale en 30 à 45 mn à 22°C. Le « complexe pigmentaire » violet est donc moins stable après que diverses substances soient passées dans l'éther éthylique.

Les extraits décolorés, traités par l'acide chlorhydrique N, se recolorent immédiatement en rouge. Avec la soude, la coloration devient jaune, puis brun foncé. La coloration violette initiale n'est jamais obtenue par l'action

d'un acide ou d'une base. L'extrait recoloré en rouge par l'acide chlorhydrique a été analysé. Il contient les deux anthocyanosides A et B du delphinidol identifiés ci-dessus. Lors de la décoloration *in vitro* des extraits acétoniques les anthocyanosides passent à l'état de pseudobases incolores. La réaction étant réversible, les sels d'oxonium rouges sont régénérés en milieu fortement acide ([1]). Mais la coloration violette observée *in vivo* et celle des extraits acétoniques ne sont pas dues aux seuls anthocyanosides, d'autres facteurs devant intervenir. Nous avons précisé l'influence de divers facteurs sur la décoloration *in vitro* des extraits acétoniques violets.

La lumière paraît sans influence, la décoloration se faisant à la même vitesse à l'obscurité et à la lumière ordinaire.

La vitesse de décoloration augmente très rapidement avec la température. L'extrait total se décolore en 45 mn à 60°C, et l'extrait purifié par l'éther en 4 à 6 mn. Bien que nettement ralentis, la décoloration est complète aux basses températures (— 20°C).

Plusieurs extractions ont été faites en utilisant des solutions acétoniques contenant 20 % de tampons pH 1, 2, 4,6 et 9. Pour les tampons pH 1 et 2, la décoloration est obtenue dès le broyage des fleurs. A pH 1, la solution est rose pâle, ce qui est du à la formation d'une petite quantité de chlorure d'oxonium. La décoloration en présence du tampon pH 4,6 (tampon acétate) est plus rapide qu'en présence d'acétone contenant 20 % d'eau distillée. Avec le tampon pH 9 l'extrait total obtenu est violet foncé. L'extrait purifié par l'éther est nettement plus bleu. La décoloration est rapide, mais contrairement aux résultats précédents, c'est l'extrait total qui est le moins stable.

Le milieu d'extraction a une grande importance pour l'obtention de la coloration violette *in vitro*. Celle-ci n'est obtenue qu'avec l'acétone pure ou avec l'acétone à 80 %. Avec le méthanol la décoloration est immédiate dès le broyage. Avec une solution acétonique à 50 % (acétone, 1 vol; eau distillée, 1 vol), la coloration violette disparaît à la fin du broyage, en quelques minutes. L'acétone 20 % (acétone, 1 vol; eau, 4 vol) ou l'eau distillée ne permettent pas d'obtenir la coloration violette *in vitro*. Les extraits obtenus sont jaune brun et ne se colorent pas en rouge par l'acide chlorhydrique. Il n'y a aucun précipité bleu vert avec l'acétate de plomb. ce qui permet d'affirmer que les extraits par l'acétone 20 % ou l'eau distillée ne renferment pas les anthocyanosides. On note, dans ces deux cas, la présence d'une couche solide à la surface du liquide de centrifugation. Cette couche, traitée par le méthanol-HCl 1 %, donne une solution rose qui précipite en bleu vert par l'acétate de plomb; elle contient donc les anthocyanosides.

En conclusion, alors que les anthocyanosides présents dans les vacuoles des cellules sont facilement extraits en milieu aqueux en présence d'acide chlorhydrique, ils ne sont pas extraits par l'eau à pH neutre ou faiblement

acide. *In vivo*, ces anthocyanosides du delphinidol se trouvent vraisemblablement sous une forme particulière responsable de la coloration violette, soit à l'état de solution colloïdale, soit à l'état de complexes organométalliques ([7]). L'intervention de copigments modifiant la coloration est également à envisager. L'extraction de ce « complexe pigmentaire violet » est possible en milieu acétonique, mais il n'est pas stable.

(*) Séance du 3 février 1964.

([1]) P. Ribéreau-Gayon, *Recherches sur les anthocyanes des végétaux*, Librairie Générale de l'Enseignement, Paris, 1959.

([2]) K. Hayashi, *in* T. A. Geissman, *The Chemistry of flavonoid compounds*, Pergamon Press, 9, 1962, p. 248-285.

([3]) J. B. Harbone, *Chromatographic Review*, Elsevier, 1, 1959, p. 209-224.

([4]) E. C. Bate-Smith, *Biochem. J.*, 58, 1954, p. 122-125.

([5]) J. B. Harbone, *Biochem. J.*, 70, 1958, p. 22-28.

([6]) D. G. Roux, *Nature*, 179, 1957, p. 305-306.

([7]) F. Blank, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Springer-Verlag, Berlin, Gottingen-Heidelberg, 10, 1958, p. 300-343.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Tananarive.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence d'une dorsiventralité biochimique des rameaux juvéniles de* Hedera helix (*Étude par chromatographie sur papier*). Note (*) de Mme **Josette Tronchet**, transmise par M. Raoul Combes.

La face inférieure de l'écorce des rameaux « juvéniles » pendants ou rampants de *H. helix* est totalement dépourvue de 3-hétérosides de flavonols et notamment de rutine, alors que cette substance est abondante à la face supérieure. La scopoline et les acides chlorogéniques sont également répartis sur les deux faces.

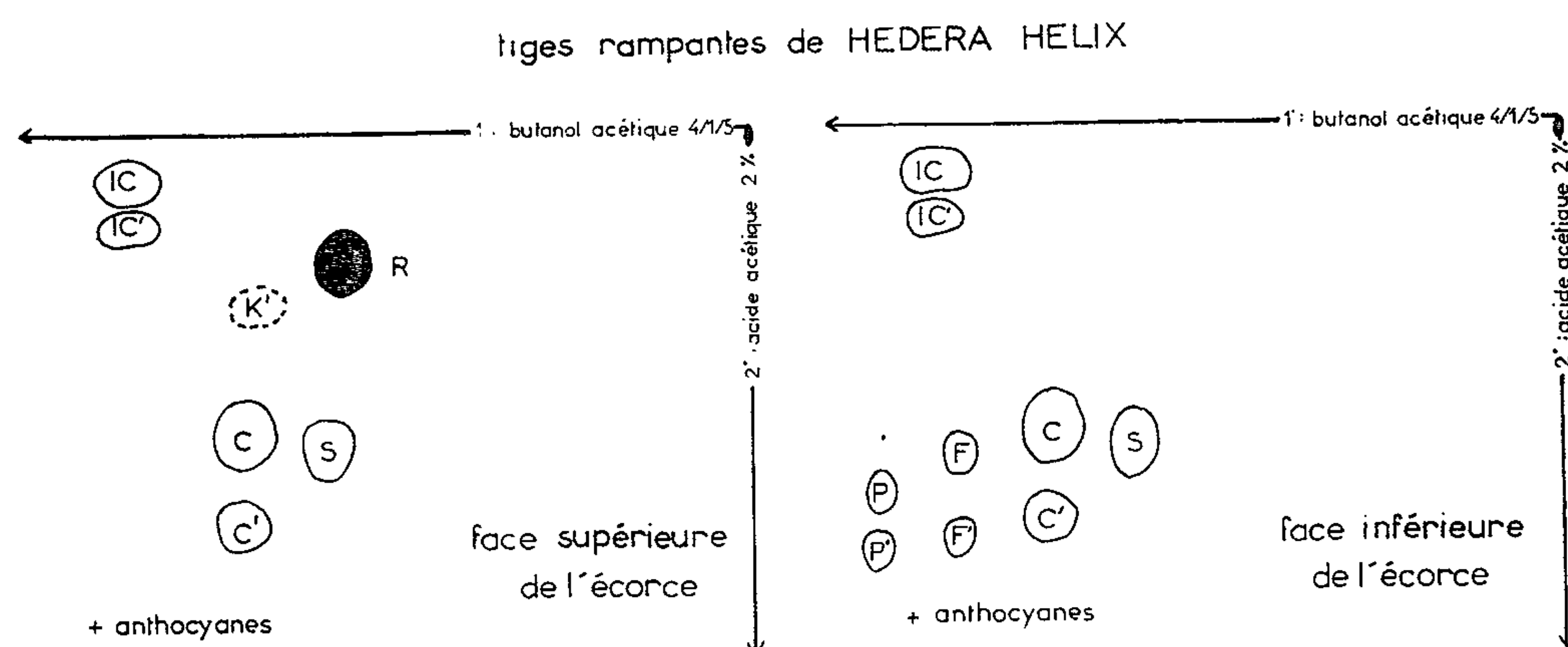
Nous avons précédemment étudié ([1]) le contenu en flavonoïdes (au sens large) des écorces de rameaux juvéniles *pendants* de *Hedera helix* et montré qu'il n'est pas modifié par un traitement gibbérellique. Les applications d'acide gibbérellique sont d'ailleurs sans effet tant sur l'agéotropisme de ces rameaux que sur la forme des feuilles. Nous avions alors avancé l'hypothèse que l'échec du traitement gibbérellique pourrait être attribué à la présence d'une coumarine, la scopoline.

Nous nous proposons de comparer la teneur en flavonoïdes des deux faces *opposées* des rameaux juvéniles, dont la dorsiventralité est très accusée. On sait que ces rameaux, non florifères, ont des feuilles très lobées disposées sur deux rangs et qu'ils portent à leur face inférieure des racines adventives, en plus ou moins grand nombre et plus ou moins développées, suivant qu'il s'agit de rameaux rampants sur un support, ou pendants.

Nous avons récolté des rameaux juvéniles provenant de stations différentes par l'altitude et l'exposition, soit pendants, soit rampants et dans ce cas fixés sur divers supports. Dans chaque série, et pour les trois plus jeunes entre-nœuds, nous avons détaché séparément la face inférieure et la face supérieure de l'écorce en laissant les faces latérales.

	Écorce des rameaux rampants.		Écorce des rameaux pendants.	
	Face supérieure.	Face inférieure.	Face supérieure.	Face inférieure.
Rutine	+	o	+	o
Isoquercitrine			Traces	o
3-rhamnoglucoside de kaempférol	Traces	o	»	o
Scopoline	+	+	+	+
Acide chlorogénique vrai	+	+	+	+
Acide isochlorogénique	+	+	+	+
Dérive d'acide *p*-coumarique		+	+	+
Dérivé d'acide férulique		+	+	+

Les extraits éthanoliques sont concentrés et déchlorophyllés, puis soumis à une chromatographie bidimensionnelle sur papier Whatman nº 1, en utilisant comme système de solvants le butanol acétique (4/1/5, phase organique) en première dimension, et l'acide acétique à 2 % en deuxième dimension. Les chromatogrammes sont observés en lumière ultraviolette (3 650 Å), en présence de vapeurs d'ammoniaque. Dans ces conditions toutes les taches sont visibles, cependant il est nécessaire d'appliquer du chlorure d'aluminium (pour les flavonols) et le réactif de Benedikt (pour les substances phénoliques n'ayant pas d'hydroxyles adjacents) qui accroissent considérablement les fluorescences et permettent de déceler même de faibles traces.



Hedera helix : Face supérieure et face inférieure de l'écorce de rameaux juvéniles rampants. Chromatographie en deux dimensions.

R, rutine; K', 3-rhamnoglucoside de kæmpférol; IC-IC', acide isochlorogénique; C-C', acide chlorogénique vrai; S, scopoline; F-F', dérivé d'acide férulique; P-P', dérivé d'acide *p*-coumarique.

Nous groupons dans la figure deux chromatogrammes correspondant respectivement à la face *supérieure* et à la face *inférieure* de l'écorce de rameaux *rampants*, fixés sur des troncs d'arbres et récoltés fin août.

Leur comparaison fait apparaître une différence essentielle : l'absence totale de rutine R (3-rhamnoglucoside de quercétine) à la face inférieure de l'écorce alors qu'elle est abondante à la face supérieure. Le 3-rhamnoglucoside de kaempferol (K') manque également mais il n'existe déjà qu'à l'état de traces à la face supérieure. Les acides isochlorogénique (IC-IC') et chlorogénique vrai (C-C') et la scopoline S (7-glucoside de scopolétine) gardent les mêmes proportions dans les deux faces et nous servent de référence. Des pigments anthocyaniques sont présents dans les deux faces mais leur répartition est variable et semble dépendre des conditions écologiques et notamment de l'insolation.

L'absence de dérivés de flavonols à la face inférieure de l'écorce se retrouve dans toutes les séries (*voir* tableau).

C'est ainsi que dans le cas de rameaux *pendants*, la face supérieure contient — en plus de la rutine — des traces d'isoquercitrine (3-glucoside de quercétine) alors que la face inférieure est dépourvue de l'une et de l'autre.

Notons que dans les rameaux *pendants* la face supérieure de l'écorce montre, comme la face inférieure, mais en quantité moindre, les dérivés d'acides cinnamiques F-F′ et P-P′ alors que nous les trouvons seulement à la face inférieure dans les rameaux rampants.

Ainsi chez *Hedera helix* des différences importantes dans le contenu biochimique en flavonoïdes accompagnent la dorsiventralité morphologique des rameaux juvéniles.

Ces faits nouveaux apportent — semble-t-il — une confirmation à notre hypothèse concernant un rôle biologique possible des flavonoïdes au sens large. Nous avons précédemment montré [(2), (3)] que, pour une même plante, des organes biologiquement différents (tiges rampantes ou tiges dressées, vrilles « vierges » ou vrilles stimulées, tiges libres ou tiges enroulées, tiges libres ou spires haustoriales dans le cas de *Cuscuta*) ont un contenu en flavonoïdes différent. De plus, lorsque nous provoquons par un traitement gibbérellique certaines transformations morphologiques et physiologiques (redressement de tiges rampantes, induction de mouvements révolutifs chez des espèces ou des organes non volubiles) *nous observons constamment un réajustement du contenu en flavonoïdes.*

Dans le cas de *Hedera helix*, nous notons dans les rameaux *dressés* « adultes » l'absence presque totale de la scopoline et des pigments anthocyaniques alors que ces substances sont abondantes dans les rameaux *juvéniles*. De plus, comme nous venons de le montrer, pour un même organe (rameaux juvéniles) le contenu en flavonoïdes est différent dans les deux faces opposées.

Sur la face inférieure des rameaux juvéniles il se forme (sur chaque entre-nœud) et en sens basipète à partir des nœuds, des racines adventives même lorsqu'il n'y a pas contact avec un support, comme c'est le cas pour les rameaux pendants. Cette « vocation » de la face inférieure à développer des racines doit être rapprochée du fait que, par suite de la disparition de la rutine et des autres 3-hétérosides de quercétine ou de kaempférol, elle ne contient plus que des dérivés de coumarines et d'acides cinnamiques.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) *Bull. Soc. Hist. nat. Doubs*, 63, n° 3, 1961.
(2) *Ann. sci. Univ. Besançon*, 18, 1962.
(3) *Ann. sci. Univ. Besançon*, 19, 1963.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La culture d'ovules de* Nicotiana tabacum *L.* in vitro. Note (*) de M. **Hubert-Louis Dulieu**, présentée par M. Roger Gautheret.

Nous avons déjà montré qu'il était possible d'obtenir des graines viables en cultivant les ovaires isolés avant la fécondation, si l'on effectue la pollinisation dans les tubes de culture (1). Dans le but d'appliquer de telles techniques à l'étude des problèmes de stérilité et de génération sans fécondation, il est nécessaire d'atteindre un rendement plus élevé en graines viables par ovaire fécondé. Un moyen paraissant très efficace est l'isolement des ovules fécondés le plus tôt possible après leur fécondation, suivi du repiquage sur un milieu adéquat.

Les premiers succès de la culture d'ovules sont récents. N. Maheswhari (2) a pu cultiver jusqu'à maturité des ovules isolés de *Papaver somniferum* alors que ceux-ci contiennent seulement un zygote avant sa première mitose ou un proembryon de deux à quatre cellules.

Dernièrement, Kanta (3) est parvenu à féconder *in vitro* les ovules de la même espèce, isolés avec un peu de placenta, par du pollen germant sur le même milieu.

D'autres travaux, surtout de l'école indienne, permettent d'espérer qu'il deviendra possible de maîtriser en laboratoire les différentes phases de la fécondation chez les plantes supérieures, ouvrant la voie à l'emploi au moment le plus favorable de l'ontogenèse, des microirradiations ou des substances actives apportées par le milieu nutritif, ainsi qu'à l'étude plus poussée des phénomènes de barrières interspécifiques et d'auto-stérilité.

Les expériences que nous avons réalisées comportent tout d'abord la mise au point d'un milieu de culture favorable au développement d'un embryon capable de germer normalement ou sur milieu gélosé.

Les ovaires sont prélevés sur les plantes 4 à 5 jours après la pollinisation. A ce moment, leur volume s'est accru huit fois environ; les ovules eux-mêmes ont subi un accroissement de même importance. L' « ensemencement » a lieu sous une cage protectrice désinfectée à l'alcool et par des rayons ultraviolets. Après désinfection, les ovaires sont disséqués; les ovules sont transférés en nombre élevé sur la solution nutritive gélosée qui a refroidi dans des tubes inclinés. La répartition régulière des ovules et le contact intime avec le milieu sont des facteurs importants de réussite.

La concentration en sucre permettant un gonflement optimal est de 4 %. Le phénomène d'oxydation de l'assise tégumentaire est aisément évité si les manipulations sont rapidement exécutées à la température normale. Il n'est pas utile d'adjoindre au milieu une substance réductrice, telle l'acide ascorbique.

La formule de base que nous utilisons est composée de la solution minérale d'Hildebrandt, Riker et Duggar [4] pour les macroéléments et de la solution de microéléments de Heller [5]; cependant, le fer est fourni sous forme de complexe avec l'acide éthylène diamine tétraacétique, afin d'éviter sa précipitation lors de l'adjonction d'acides aminés.

Le milieu de culture contient en outre les vitamines suivantes : pantothénate de calcium (10^{-6}), acide nicotinique (10^{-6}), aneurine (10^{-6}) et biotine (10^{-8}).

Le lait de coco, filtré sur bougies « Sélas », permet un développement de l'ovule jusqu'au moment où l'embryon est au stade cœur. Par après, l'endosperme continue à croître et se différencie plus rapidement qu'*in vivo*, alors que les embryons n'évoluent plus. Le lait de coco n'est donc pas nécessaire; il devient même inhibiteur du développement embryonnaire en déséquilibrant les relations entre l'endosperme et l'embryon.

D'autre part, nous avons cherché à mettre en évidence les effets simples et combinés des substances considérées comme actives, telles que l'hydrolysat de caséine (500 mg/l), la kinétine (0,5 mg/l), et l'acide naphtalène-acétique (1 mg/l). Le critère utilisé est la longueur moyenne des embryons disséqués 18 jours après la mise en culture. Nous avons utilisé les principes de l'analyse factorielle pour donner une structure à l'expérience et pour interpréter les résultats.

L'hydrolysat de caséine s'est montré défavorable dans tous les cas, mais son effet est beaucoup plus marqué en l'absence des autres facteurs. Dans ce dernier cas, la taille des embryons n'atteint que 40 % de celle des embryons cultivés dans un milieu sans hydrolysat.

La kinétine empêche la croissance dans tous les cas. La diminution de longueur est de 41 % en moyenne par rapport aux milieux sans kinétine.

L'acide naphtalène-acétique n'est pas utile; on peut observer son effet défavorable lorsqu'il agit seul : — 28 % par rapport au témoin. De plus, les effets de l'hydrolysat de caséine et de la kinétine ne sont pas additifs mais synergiques dans le sens négatif.

Nous avons tâché de déterminer les besoins en azote organique en utilisant l'hydrolysat de caséine à différentes doses, en le remplaçant par un seul acide aminé, soit la glutamine, soit l'asparagine, à des concentrations équivalentes pour la quantité d'azote, à celle de l'hydrolysat.

Aucune concentration en glutamine, de 0 à 600 mg/l, ne s'est montrée utile ni défavorable, la longueur moyenne des embryons oscillant toujours aux alentours de 380 μ, après 18 jours de culture.

L'asparagine atteint son niveau dépressif vers 600 mg/l, tout en n'ayant aucun effet à des concentrations plus faibles.

Le niveau inhibiteur de l'hydrolysat de caséine est situé au-dessus de 200 mg/l; la présence de cette substance ne se manifeste pas au-dessous de ce seuil. Il est donc clair que la croissance est normale dans tous les cas où le milieu ne contient aucune source d'azote organique.

Nous avons d'autre part ajouté au milieu de base indiqué ci-dessus les substances suivantes utilisées par Rijven [6] pour cultiver les embryons de *Capsella* :

0,5 mg/l d'acide paraaminobenzoïque;

1 mg/l de riboflavine;

0,01 mg/l d'acide folique.

Leur présence nous a paru à plusieurs reprises utile à la croissance.

Lorsque les embryons ont atteint 400 à 500 μ de longueur, il est possible de les mettre en état de germer, soit après les avoir isolés de la graine, soit en faisant germer la graine entière, par un transfert sur un milieu contenant 2 % de saccharose, la solution minérale et 0,8 % de gélose. Le taux de germination atteint 50 % des ovules transplantés.

Il est donc relativement aisé d'obtenir des plantules à partir d'ovules isolés 5 jours après leur fécondation. Cependant, l'augmentation de volume, qui a lieu après la caryogamie et qui arrive à la moitié de son cours au moment de la division du zygote, paraît difficile à provoquer *in vitro*; on ne peut compter sur un effet de l'acide naphtalène-acétique et de la kinétine.

Afin de pouvoir cultiver les ovules qui viennent d'être fécondés, il est donc nécessaire de trouver le processus qui stimule le début du gonflement : celui-ci peut être recherché dans le gamétophyte mâle. Cette hypothèse est d'autant plus digne d'attention que Kanta [3] a obtenu des graines à partir d'ovules fécondés *in vitro*, donc ayant subi tout leur développement en dehors de l'ovaire.

(*) Séance du 17 février 1964.

[1] H. L. Dulieu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3344.

[2] N. Maheswhari, *Science*, 127, 1958, p. 342.

[3] K. Kanta, N. S. Ranga Swamy et P. Maheswhari, *Nature*, 194, 1962, p. 1214-1217.

[4] A. C. Hildebrandt, A. J. Riker et B. M. Duggar, *Amer. J. Bot.*, 33, 1946, p. 591-597.

[5] R. Heller, *Ann. Sc. Nat. Bot. Biol. Vég.*, 14, 1953, p. 1-223.

[6] A. H. G. C. Rijven, *Acta Bot. Neerl.*, 1, 1952, p. 157-200.

(Laboratoire de Cytogénétique,
Centre d'Études de la Reproduction végétale,
Université de Louvain.)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observation sur* Ficus carica *L. : comparaison entre la fructification du figuier domestique et celle du caprifiguier.* Note (*) de M. **Georges Valdeyron**, transmise par M. Louis Emberger.

Le développement des rameaux et la fructification du figuier ont déjà fait l'objet de travaux approfondis [(1), (2), (3)]. A notre connaissance, toutefois, ces études n'ont porté que sur le « figuier domestique » (FD). Or, il existe à cet égard, entre le figuier domestique et le caprifiguier (FC), des différences importantes. Il nous semble que l'étude de ces différences a un intérêt profond pour la compréhension de la biologie de l'espèce.

Rappelons brièvement les principales particularités de la biologie florale du figuier intervenant dans ce qui suit :

1° Les réceptacles (figues) sont tapissés intérieurement de fleurs femelles, cependant que l'ostiole est entouré de fleurs morphologiquement hermaphrodites. Ces dernières peuvent avoir des étamines fonctionnelles chez les FC, mais non chez les FD : c'est la seule différence absolument constante. Les fleurs femelles du FC sont brévistylées; celles du FD ont un style environ trois fois plus long, interdisant généralement le parasitisme par le blastophage (*Blastophaga psenes* L.). Ces deux caractéristiques différentielles — présence ou absence d'étamines fonctionnelles, possibilité ou non possibilité de parasitisme des ovaires — sont très rigoureusement associées, encore qu'on trouve, exceptionnellement, des fleurs longistylées parasitées chez le figuier domestique.

2° Les réceptacles sont axillaires. A chaque nœud, il y en a un ou, parfois, deux, toujours accompagnés d'un bourgeon végétatif. Un rameau d'un arbre adulte porte des nœuds en nombre assez variable; la moyenne de ce nombre est de l'ordre de la dizaine. Les réceptacles peuvent se développer au cours de l'été, en même temps que le rameau poursuit sa croissance, pour donner des « figues » d'été (Cfe et Dfe), ou passer l'hiver sans se développer et ne le faire qu'au printemps suivant (« figues » de printemps, Cfp et Dfp).

3° Les larves de blastophages qui parasitent les Cfe les plus tardives y passent l'hiver, pour éclore en avril ou mai. Les femelles fécondées pénètrent alors dans les Cfp, pour y pondre, et ce sont les insectes issus de cette ponte printannière qui, en juillet, sortiront de ces Cfp en se garnissant de pollen et iront féconder les fleurs femelles de Dfe : les graines fertiles produites par l'espèce sont, probablement pour plus de 90 %, issues de cette fécondation.

Les FC, à partir du début août, portent très peu de réceptacles développés (Cfe), à tel point qu'il est possible de distinguer les FC et les FD, à la fin de l'été et au début de l'automne, d'après cette seule particularité de la biologie de la fructification. L'observation paraît valable aussi bien pour le midi de la France que pour l'Italie et l'Afrique du Nord. Elle explique les erreurs commises par certains naturalistes, et que nous avons signalées [(4), (5)].

Nous avons étudié plus précisément 27 figuiers choisis au hasard, très probablement issus de semis spontanés, et situés dans les environs de Montpellier. Le fait que, sur ce total, il y ait 14 FC et 13 FD donne du

poids à cette supposition, comme il est en accord avec l'hypothèse d'une ségrégation 1 : 1 des deux formes.

Sur chaque arbre, nous avons examiné, au cours de l'hiver 1963-1964, un rameau pris au hasard dans la frondaison. Les deux ou trois nœuds les plus proches de la base portent des cicatrices petites, correspondant à des réceptacles qui sont tombés au début de leur développement (ligne 3 du tableau ci-dessous). Viennent ensuite des nœuds portant les cicatrices des réceptacles d'été qui se sont normalement développés (ligne 4), puis les « figues » les plus tardives, parasitées (Cfe) ou desséchées (Dfe), et passant l'hiver sur l'arbre (ligne 5) et enfin, des réceptacles « mis en réserve » en quelque sorte, et destinés à se développer au printemps 1964.

Les chiffres sont les suivants :

		FC.	FD.
1.	Nombre de rameaux (arbres) examinés	14	13
2.	» total de nœuds examinés	132	135
3.	» de cicatrices petites	22	29
4.	» de cicatrices normales	10	54
5.	» de « figues » restant sur l'arbre	4	1
6.	» moyen de nœuds par rameau	9,4	10,4
7.	» moyen de réceptacles d'été $\left(\frac{4+5}{1}\right)$	1,0	4,2
8.	» moyen de réceptacles non développés $\left(\frac{2-3-4-5}{1}\right)$	6,9	3,9

Tout se passe, comme si la « mise en réserve » de réceptacles pour le printemps suivant leur apparition, se faisait plus facilement chez le caprifiguier que chez le figuier domestique.

Il est clair que cette différence n'est pas la condition de la reproduction sexuée. On peut affirmer que les « caprifigues » de printemps (Cfp) sont généralement beaucoup plus nombreuses qu'il n'est nécessaire pour assurer la fécondation des « figues » d'été (Dfe), au moins dans le midi de la France, où elle a lieu normalement sans la moindre intervention de l'homme. Ne resterait-il que quatre réceptacles parra meau au lieu de sept pour se développer en Cfp (pour nous en tenir, approximativement, aux nombres cités) que l'avenir du système n'en serait nullement compromis.

Il est non moins clair que les caprifiguiers les plus capables de cette « mise en réserve » sont ceux qui se reproduisent le plus; ils auraient, ici, un avantage sélectif de 6,9 : 3,9, qui suffirait largement à expliquer leur prédominance. La situation est donc assez comparable à celle de la sélection sexuelle chez les animaux.

Il est moins facile de comprendre comment les gènes ainsi sélectionnés peuvent n'agir que chez le caprifiguier. Il n'y a chez *Ficus carica, aucune* différence connue, permettant de distinguer les réceptacles très jeunes,

qui pourrait faire penser à un dimorphisme sexuel précoce. Il faut donc supposer, si l'on admet qu'il y a eu sélection sexuelle :

— ou bien un élément encore inobservé du dimorphisme;

— ou bien, ce qui paraît plus probable, un mécanisme capable d'incorporer ces gènes à l'unité héréditaire responsable du dimorphisme des réceptacles développés, en mettant l'action de ces gènes sous la dépendance de cette unité.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) S. GIANNUOLI, *Nuovo Giorn. Bot. Ital.*, 54, 1946, p. 432-465.
(2) V. E. PETRUCCI et Y. C. CRANE, *Amer. Soc. Hort. Sc. Proc.*, 56, 1950, p. 86-92.
(3) P. RIVALS, *J. Agric. Trop. Bot. Appl.*, 9, 1962, p. 55-64.
(4) G. VALDEYRON, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 162.
(5) G. VALDEYRON, *Soc. Hist. Nat. Afr. Nord* (Volume dédié à René MAIRE), 2, 1949, p. 291-297.

(*Institut National Agronomique*, 16, *Rue Claude Bernard*, *Paris*, 5e)

ANTHROPOLOGIE. — *Recherches sur le phénomène d'accroissement de la stature en France.* Note (*) de Mme **Marie-Claude Chamla**, présentée par M. Jacques Millot.

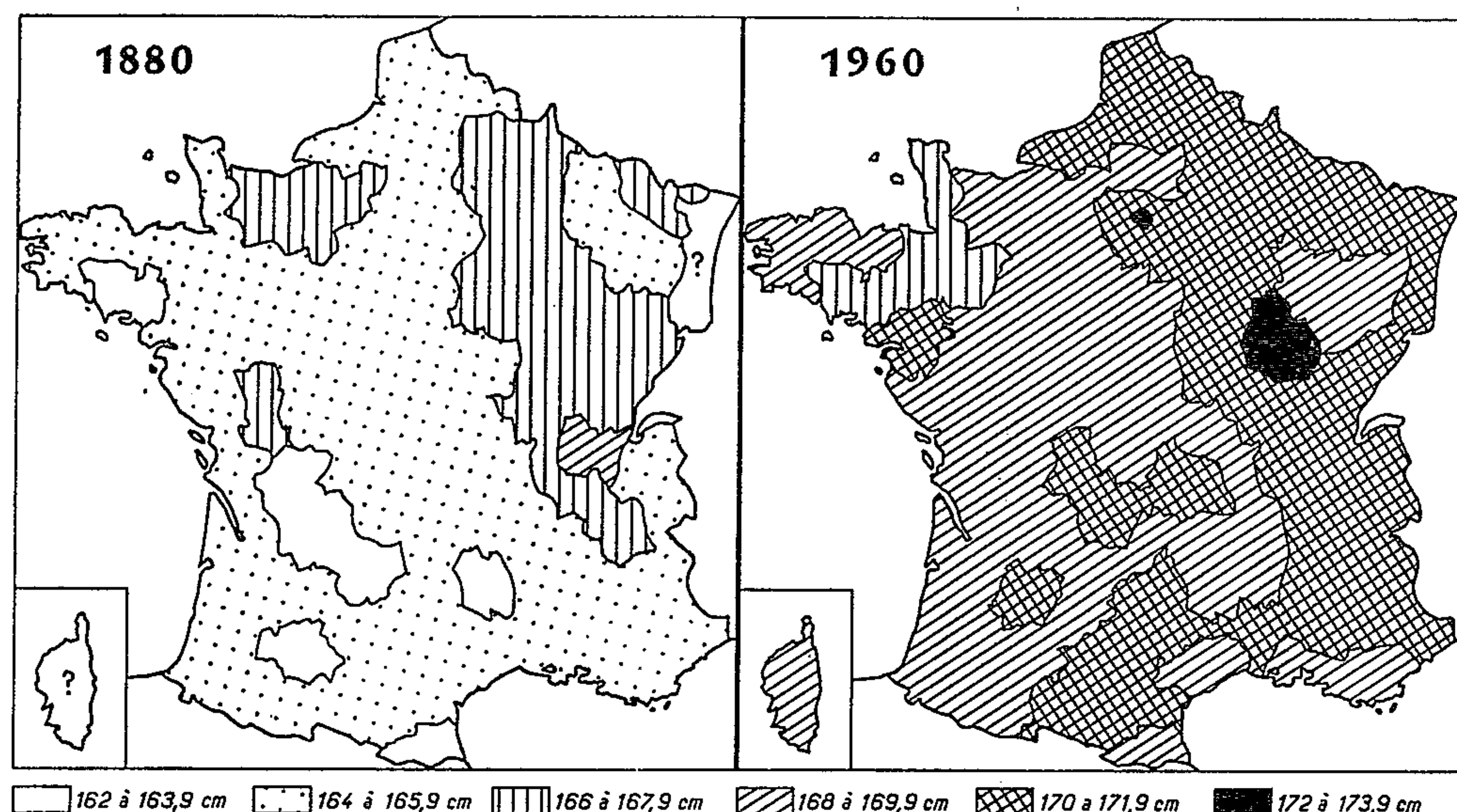
La stature apparaît, en Europe occidentale, comme un caractère essentiellement instable depuis le siècle dernier. L'étude du phénomène d'accroissement que l'on constate en France depuis 80 ans montre, en particulier, que le processus s'en est accéléré notablement depuis une trentaine ou une quarantaine d'années. D'après les données actuelles, il ne semble pas être appelé à se stabiliser dans le proche avenir.

Depuis longtemps signalée par les anthropologistes, l'augmentation de la stature en France était un phénomène d'observation courante qui n'avait pas été étudié de façon systématique à l'échelon départemental et par périodes régulièrement échelonnées. Dans le but d'apprécier à sa juste valeur l'extension et les modalités de cet accroissement « diachronique », l'étude de la stature entre 1880 et 1960 chez 96 494 conscrits français a été faite de 10 en 10 ans pour tous les départements.

L'examen de l'évolution des moyennes générales et des moyennes départementales a montré qu'en 80 ans la moyenne de la stature s'est accrue de 4,6 cm, soit de 2,7 % par rapport à la taille calculée pour 1880. Le processus d'accroissement ne présente pas un caractère linéaire mais a été marqué par des phases de ralentissement, d'accélération et même de régression. Ces dernières qui se situent aux environs de 1920 et de 1950, correspondent à des périodes faisant suite aux deux guerres successives qui semblent avoir exercé une action défavorable sur le développement normal des adolescents et retardé ainsi le processus d'augmentation générale. Dans l'ensemble la taille des Français n'a augmenté de façon très sensible qu'après la première guerre mondiale, à partir de 1930. Actuellement on peut considérer ceux-ci comme une population à la limite de la grande taille (169,9 cm), alors qu'en 1880 ils se classaient parmi les groupes de taille moyenne (165,3 cm).

A l'échelon régional, les taux d'augmentation varient de 1,8 cm à plus de 7 cm selon les départements. Les maximums de gains de taille — entre 6 et 7, 9 cm — sont localisés dans le centre du pays, notamment dans la presque totalité de l'Auvergne, et également en Savoie, dans les Pyrénées orientales, dans les Alpes de Provence, dans la Somme et dans le département de la Seine, c'est-à-dire correspondant à des régions où la taille était autrefois la plus faible. Une corrélation négative de $r = -0,416$ entre les moyennes staturales et les taux d'accroissement montre en effet qu'il semble exister un lien entre ces deux facteurs, en ce qui concerne la France tout au moins. Les taux d'accroissement minimaux — 2 à 3,9 cm — occupent une grande partie de la région occidentale et s'étendent jusqu'à la frontière allemande au niveau de la Loire, de la Bourgogne et d'une partie de la Lorraine. Dans le Nord du pays et dans la majorité

des régions situées au Sud de la Loire, les gains de taille varient entre 4 et 5,9 cm. Le processus d'accroissement semble s'être accompli selon une direction bien déterminée : apparaissant d'abord au Nord, à l'Est et au Centre de la France, il a gagné le Sud-Ouest, s'est étendu ensuite à toute la région méridionale et en dernier lieu a atteint la partie occidentale du pays. Au cours de la période envisagée, et dans presque tous les départements, on constate deux phases d'accélération maximale dans l'évolution du phénomène, l'une entre 1920 et 1930, la seconde entre 1950 et 1960.



Évolution de la stature en France entre 1880 et 1960.

D'après l'étude des modifications observées dans les différents groupes de taille, il apparaît que l'augmentation de la stature moyenne est due non seulement à la diminution du nombre des petites tailles (moins de 160 cm) et de celle des tailles sous-moyennes (160 à 164 cm) — la fréquence des statures sur-moyennes (165 à 169 cm) restant inchangée — mais surtout à l'augmentation très nette du nombre des grandes tailles (170 cm et plus). Actuellement on compte 50 % d'individus au-dessus de 1,70 m, et seulement 5 % d'une taille inférieure à 1,60 m, alors qu'en 1880, la fréquence des premiers n'était que de 21 % et celle des seconds de 17 %. Le nombre des Français de taille « moyenne » (1,60 à 1,70 m) est passé de 60 à 44 %. D'après la répartition actuelle de ces différentes catégories de tailles, il ne semble pas qu'on assiste à une homogénéisation de la stature en France ni que celle-ci soit appelée à se stabiliser d'ici peu. Au contraire, une hétérogénéité marquée apparaît dans la répartition des tailles moyennes et des grandes tailles, contrastant avec la relative homogénéité en 1880 et indiquant que la stature actuelle des Français aura encore à subir des modifications ultérieures importantes.

Des changements sensibles relevés dans les valeurs de l'écart-type, autrefois comprises entre 5 et 6 et actuellement entre 6 et 7, montrent que la dispersion des valeurs autour de la moyenne staturale était en effet moins grande autrefois qu'à l'époque actuelle.

L'augmentation de la stature apparaît comme un phénomène général dans la presque totalité des autres pays d'Europe occidentale. Cependant le taux d'augmentation séculaire observé chez les Français, loin d'atteindre les valeurs constatées dans la plupart des populations européennes, se classe parmi les chiffres les plus bas. Dans la majorité des pays, sauf en Espagne, en Italie et peut-être en Grande-Bretagne, la stature des conscrits s'est accrue de 6 à 10 cm au cours d'une période équivalente.

(*) Séance du 17 février 1964.

(Laboratoire d'Anthropologie du Musée de l'Homme.)

PROTISTOLOGIE. — *Mise en évidence d'un cycle d'enkystement chez* Fabrea salina *Henneguy* (*Cilié Hétérotriche*). Note (*) de M. **Jean Génermont**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

L'enkystement, chez *Fabrea salina*, peut être induit par l'appauvrissement du milieu de culture. En pratique les kystes apparaissent, dans une culture dont le milieu n'est pas renouvelé, à 26°C, vers le 4e jour après la fin de la croissance. Toutefois les résultats obtenus varient considérablement d'une expérience à l'autre : il arrive en particulier que tous les individus meurent sans que se forme aucun kyste. Cette variabilité suggère que le déterminisme de l'enkystement met en jeu, outre des facteurs externes tels que l'appauvrissement du milieu de culture, des facteurs internes. Ceux-ci peuvent être de deux sortes : facteurs génétiques ou variations cycliques de l'aptitude à l'enkystement. C'est à ce dernier aspect qu'est consacré le présent travail.

La souche étudiée a été récoltée en Camargue en septembre 1962 et a été maintenue en culture pendant 7 mois, à 26°C, sans que se produise ni enkystement ni phénomène sexuel. Le milieu de culture est une décoction de laitue séchée, ensemencée en *Aerobacter aerogenes*, et additionnée, pour 1 l de décoction, de :

$NaCl$	28 g	$MgSO_4$	4,2 g
KCl	1,4	$CaSO_4$	0,4

L'éclosion des kystes peut être provoquée en les soumettant à un milieu renfermant ces mêmes sels dans les mêmes proportions relatives mais à concentration plus forte ([1]). Nous désignons par « milieu de concentration x » un milieu x fois plus concentré en sels que le milieu normal.

Après enkystement, puis éclosion, est isolé un clone, constituant un matériel génétiquement homogène. Puis, dans ce clone est induit l'enkystement. 200 kystes environ sont récoltés et placés les uns en milieu de concentration 4 (lot 1), les autres en milieu de concentration 5 (lot 2). Après 7 jours chacun des deux lots est ramené au milieu de culture normal. Des éclosions ont lieu permettant, 4 jours plus tard, d'isoler à partir de chaque lot 6 individus actifs. Chacune des 12 lignées ainsi obtenues est maintenue constamment en multiplication exponentielle : 3 jours après l'isolement, 10 individus sont repiqués sur salière, puis 10 individus sont repiqués toutes les 48 h, pendant toute la durée de l'expérience. A intervalles réguliers l'aptitude à l'enkystement de chaque lignée est testée : 10 individus sont prélevés, repiqués sur salière; la population obtenue au bout de 2 jours est transferée dans un tube à essai où elle se multiplie durant 48 h; 50 individus sont alors placés dans 0,6 ml de milieu de culture normal : l'aptitude à l'enkystement est mesurée par le nombre

de kystes apparus au bout de 4 jours dans une telle culture. Trois mesures sont faites simultanément pour chaque lignée. L'expérience a été poursuivie pendant 51 jours. Pendant cette période se sont produites, suivant les lignées, 79 à 86 divisions cellulaires (moyenne : 81).

Les résultats (variations de l'aptitude à l'enkystement en fonction de l'âge des lignées) sont consignés dans le tableau I. Les valeurs indiquées sont les nombres totaux de kystes formés dans les six lignées issues de chacun des lots de kystes.

Tableau I.

	Temps (jours).					
	9.	15.	21.	31.	41.	51.
Lot 1	251	50	15	8	4	4
» 2	48	0	1	0	0	0

Il ressort de ces résultats que l'aptitude à l'enkystement décroît au cours du temps (*fig.* 1 et 2). Cette décroissance, très rapide d'abord, devient ensuite bien plus lente. Finalement cette aptitude devient nulle : dans

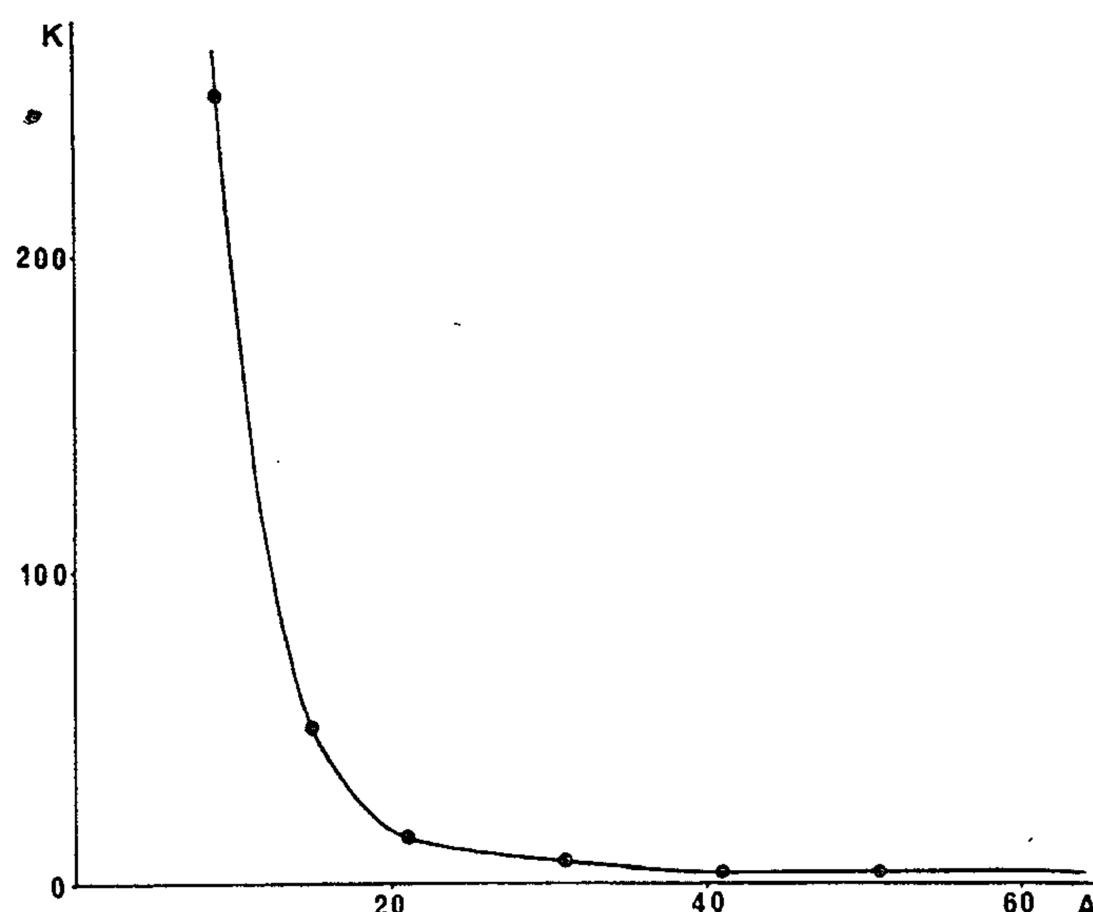


Fig. 1. — Variations de l'aptitude à l'enkystement (K) en fonction de l'âge des lignées (A), exprimé en jours, chez les lignées issues des kystes du lot 1.

de nombreuses souches conservées au laboratoire et perpétuées par multiplication exclusivement végétative, il est devenu impossible d'obtenir l'enkystement.

L'aptitude à l'enkystement disparaît plus ou moins rapidement suivant les lignées; dans l'expérience décrite ici elle a disparu plus rapidement dans les lignées issues du lot 1 : elle y était d'ailleurs dès le début plus faible et deux des lignées n'ont jamais fourni de kystes. Les données actuelles ne permettent pas de dire si ces différences sont dues à la diffé-

rence de traitement subi par les deux lots de kystes, ou à l'intervention de mécanismes épigénétiques.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'existence d'un cycle dont la phase visible est l'enkystement et se traduisant par la perte progressive de l'aptitude à l'enkystement au cours de la multiplication végétative. Ces résultats peuvent être comparés à ceux qui ont été obtenus par Calkins ([2]) et par Beers ([3]) chez *Didinium nasutum* : là aussi existe un cycle d'enkystement, mais la sénescence se traduit, à l'inverse de ce que nous avons trouvé ches *Fabrea salina*, par l'acquisition d'une tendance à l'enkystement, celui-ci survenant même obligatoirement dans les lignées cultivées

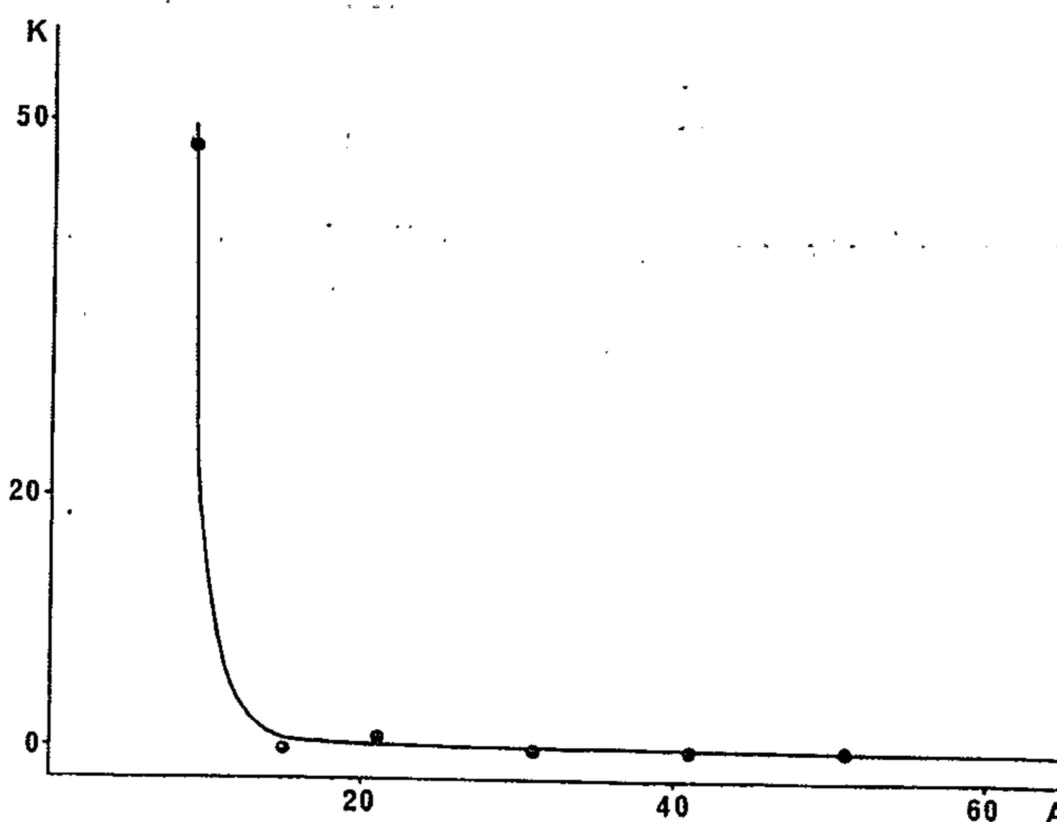


Fig. 2. — Variations de l'aptitude à l'enkystement (K) en fonction de l'âge des lignées (A), exprimé en jours, chez les lignées issues des kystes du lot 2.

dans des conditions sub-optimales. Plus comparable au cycle d'enkystement de *Fabrea salina* apparaît le cycle sexuel de *Paramecium caudatum* ([4]) chez qui l'on observe après la conjugaison la perte, au cours de la multiplication végétative, de l'aptitude à se conjuguer.

Remarquons enfin que si l'on peut, dans une certaine mesure, parler de sénescence à propos de la perte de l'aptitude à l'enkystement, cette sénescence n'affecte pas simultanément tous les caractères physiologiques : en effet, dans cette expérience, aucune variation significative de la vitesse de multiplication au cours du temps n'a été observée.

La question qui se pose maintenant est de savoir s'il existe chez *Fabrea salina* un cycle sexuel et, dans ce cas, quelles seraient ses relations avec le cycle d'enkystement.

(*) Séance du 17 février 1964.

([1]) J. Génermont (sous presse).
([2]) G. N. Calkins, *J. Exp. Zool.*, 19, 1915, p. 225.
([3]) C. D. Beers, *J. Morph.*, 42, 1926, p. 1.
([4]) E. Vivier, *Ann. Sc. Nat., Zool.*, 12e série, 2, 1960, p. 387.

(*Laboratoire de Zoologie, École Normale Supérieure.*)

CYTOLOGIE INFRAMICROSCOPIQUE. — *Observations sur l'infrastructure d'organites à membrane simple dans des hépatocytes de la souris nouveau-née.* Note (*) de MM. **Jean-Pascal Turchini, Louis Joyon** et **Paul Malet**, présentée par M. Albert Policard.

Étude infrastructurale et tentative de classification d'organites à membrane « simple » des hépatocytes du souriceau nouveau-né. Ces organites très polymorphes, sont de types divers : vacuolaires, golgiens, lysosomiques, lipofusciniques, multivésiculaires, etc.

Des études précises ont porté sur l'infrastructure des hépatocytes chez l'adulte [*cf.* : revues générales ([8]), ([17])] et sur diverses formations intra-hépatocytaires limitées par une membrane « simple » : microbodies ([16]), corps denses péribiliaires [([3]), ([4])], lysosomes [*cf.* ([6]), ([13])], vacuoles, vésicules golgiennes, sacculations de canalicules biliaires ([2]), corps lipofusciniques et lipopigments [([5]), ([7])]. Mais chez l'embryon ([9]) ou au moment de la naissance [([11]), ([12])] les cellules hépatiques présentent des caractères inframicroscopiques particuliers. Nous examinons ici, en micoscopie électronique, la conformation d'organites à membrane simple dans les hépatocytes néonataux chez la Souris. Nous tentons de classer ces organites très divers, de dimensions variables, de constitution hétérogène, de signification différente, en fonction de leur taille et de leur morphologie interne.

Les animaux choisis sont des souriceaux nouveau-nés, de souche C 57 B 1, âgés de 1 h ou de 20 h. Les fragments de foie sont fixés dans l'acide osmique tamponné, selon Palade, et inclus à l'épon. Les coupes sont faites au microtome Servall Porter Blum et examinées au microscope Siemens Elmiskop 1. Les préparations sont contrastées par le protoxyde de plomb.

On note d'abord, pour comparaison, dans les cellules de Kuppfer, la présence de lysosomes typiques, mais de grande taille, dits « Cytosomes » (*fig.* 1), de nombreuses vacuoles, et de lipopigments complexes en association avec des granulations du type ferritine.

Dans les hépatocytes eux-mêmes on peut décrire :

A. des corps de petite taille (jusqu'à 0,2 μ de diamètre). Ce sont : *a.* des microvacuoles, à membrane quelquefois épaisse, à contenu clair, situées souvent près des pôles sanguins (*fig.* 2) ou biliaires (*fig.* 7, 11 et 12), en rapport vraisemblablement avec des phénomènes de pinocytose ou d'excrétion; *b.* des microvésicules (*fig.* 2, 3 et 13), de contenu très variable : granules, structures lamelleuses, inclusions denses, etc. Elles siègent généralement au sein du cytoplasme. Elles peuvent être associées en grand nombre et former des images en « lâcher de ballons » (*fig.* 3), ou bien être unies par une substance moyennement dense aux électrons (*fig.* 3). Ces microvésicules sont probablement apparentées aux éléments de

l'appareil de Golgi; *c.* des microcorpuscules, ronds ou ovalaires, morphologiquement voisins des microvésicules, mais avec contenu dense, homogène ou granulaire (*fig.* 6, 9, 10 et 11). Ils pourraient être rapprochés des microbodies décrits par Rouiller et Bernhard [16]. Certains paraissent contenir des granulations ferriques;

B. des corps de taille moyenne (de 0,2 à 0,4 μ environ), c'est-à-dire : *a.* des corpuscules à stroma dense, granulaire (*fig.* 4, 11 et 13) très semblables, excepté leur diamètre, aux microcorpuscules précédents. Il sont de forme généralement sphérique. Ils peuvent contenir des amas opaques aux électrons (*fig.* 9 et 12), des granulations de type ferrique (*fig.* 9) et fréquemment des cristalloïdes en batonnets (lipoprotéiques ? (*fig.* 4). Ils correspondent peut-être à des microbodies ou à de petits lysosomes d'apparition récente; *b.* des corps vésiculaires composés, avec vésicules secondaires internes (*fig.* 5), très semblables aux « corps multivésiculaires » décrits dans diverses cellules [*cf.* [1], [10], [14], [15], [18]];

C. des corps de grande taille (de 0,4 à 1,5μ en moyenne), à savoir : *a.* des inclusions de nature lipopigmentaire (*fig.* 6 et 9) bien connues chez l'adulte [[5], [7]]; *b.* des corps macrovacuolaires à contenu hétérogène (*fig.* 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11 et 12), particulièrement nombreux, à membrane épaisse. Leur fond est habituellement de faible densité; leur contenu partiel est très variable : structures pseudo-membraneuses feuilletées,

Explication des Figures.

CB, canalicule biliaire; M, membrane cellulaire; S, capillaire sinusoïde; N, noyau d'hépatocyte; mva, microvacuole; mve, microvésicule; mc, microcorpuscules; CD, corpuscules à stroma dense; CM, corps vésiculaires composés (corps multivésiculaires); L, inclusions polycycliques lipopigmentaires; CMVH, corps macrovacuolaires hétérogènes; Cy, cytosomes (grands lysosomes des cellules de Kuppfer); LF, lipopigments + fer.

Fig. 1-4, 5-13 : Foie 1 h après la naissance. Fig. 5 : Foie 20 h après la naissance.
Fig. 3 : Traitement par MnO_4K.

Fig. 1. — Cellule de Kuppfer. (G × 18 000.) Cytosomes (Cy) et enclaves lipopigmentaires en association avec des granulations ferriques (LF).

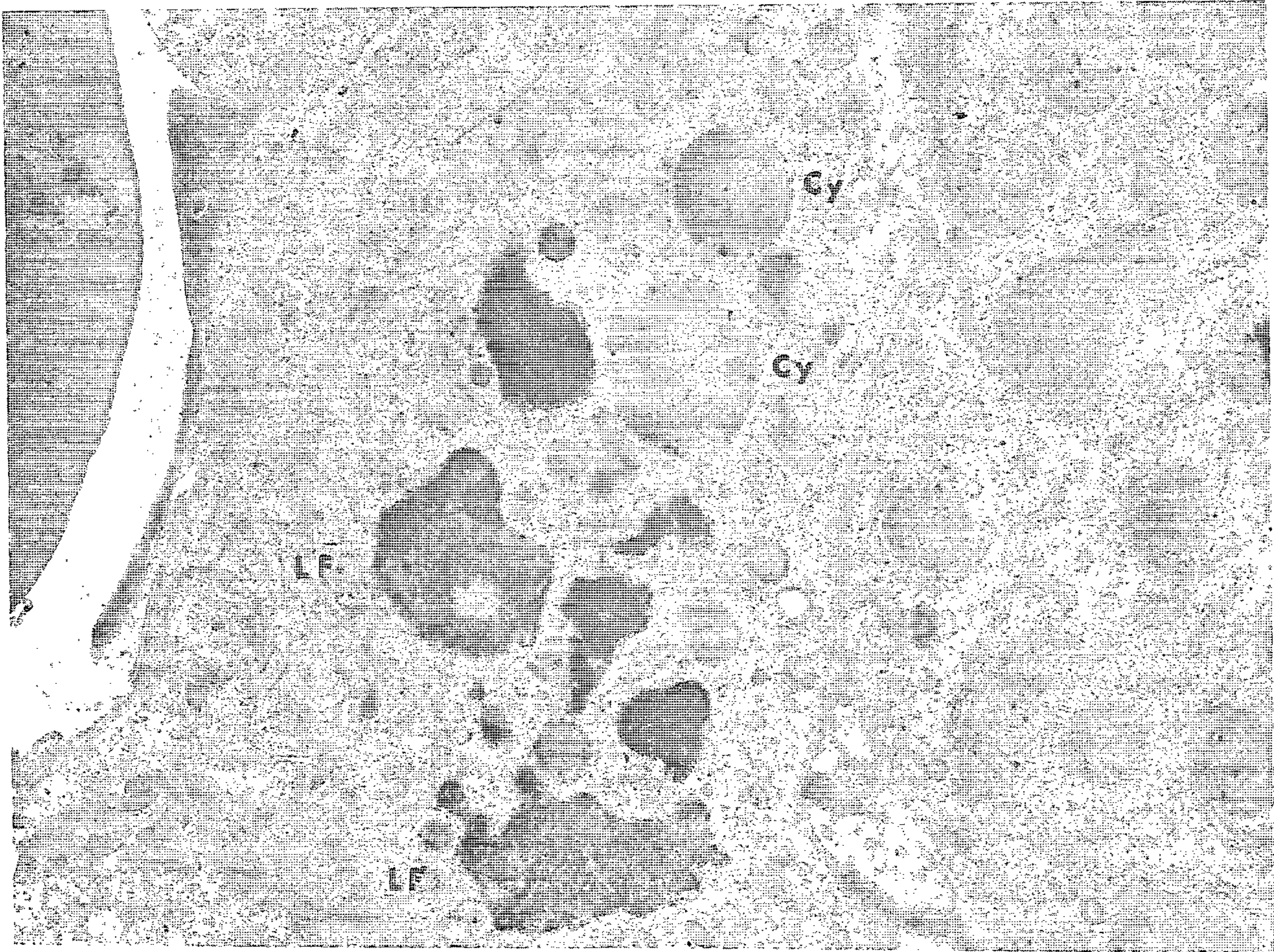
Fig. 2. — Sinusoïdes (S). Pôle sanguin d'un hépatocyte. (G × 24 000.) Dans l'hépatocyte, présence d'un grand nombre de microvésicules (mve) et de deux corps macrovacuolaires à contenu hétérogène (CMVH 1, CMVH 2).

Fig. 3. — Portion d'hépatocyte. (G × 18 000.) Grand nombre de microvésicules (mve) de taille et de contenu variable, peut-être dérivées de l'appareil de Golgi. Image en « lâcher de ballon ».

Fig. 4. — Portion d'hépatocyte. (G × 30 000.) Corpuscules à stroma dense (CD), à inclusions cristalloïdes batonnoïdes.... Deux corps macrovacuolaires hétérogènes (CMVH 1 et CMVH 2).

Fig. 5. — Deux hépatocytes séparés par leurs membranes (M). (G × 18 000.) Un canalicule biliaire (CB). Corps vésiculaires composés (Corps multivésiculaires) (CM) (flèches). Deux corps macrovacuolaires hétérogènes (CMVH 1 et CMVH 2) dont l'un (CMVH 2) à contenu d'opacité identique à celui du canalicule (CB) voisin.

Fig. 6. — Hépatocyte. (G × 30 000.) Lipopigments (L). Nombreux microcorpuscules à contenu dense (mc. flèches).

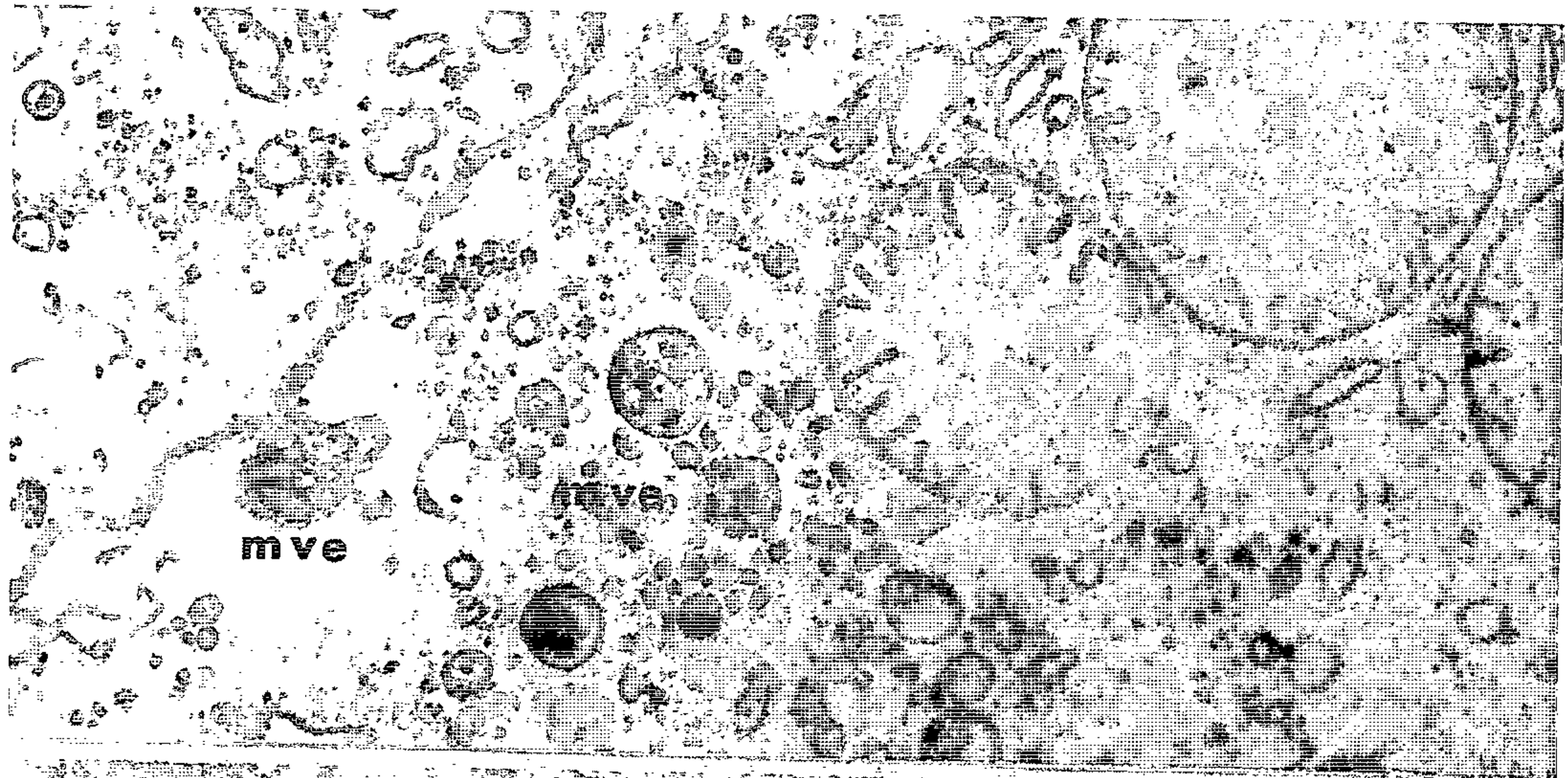


1

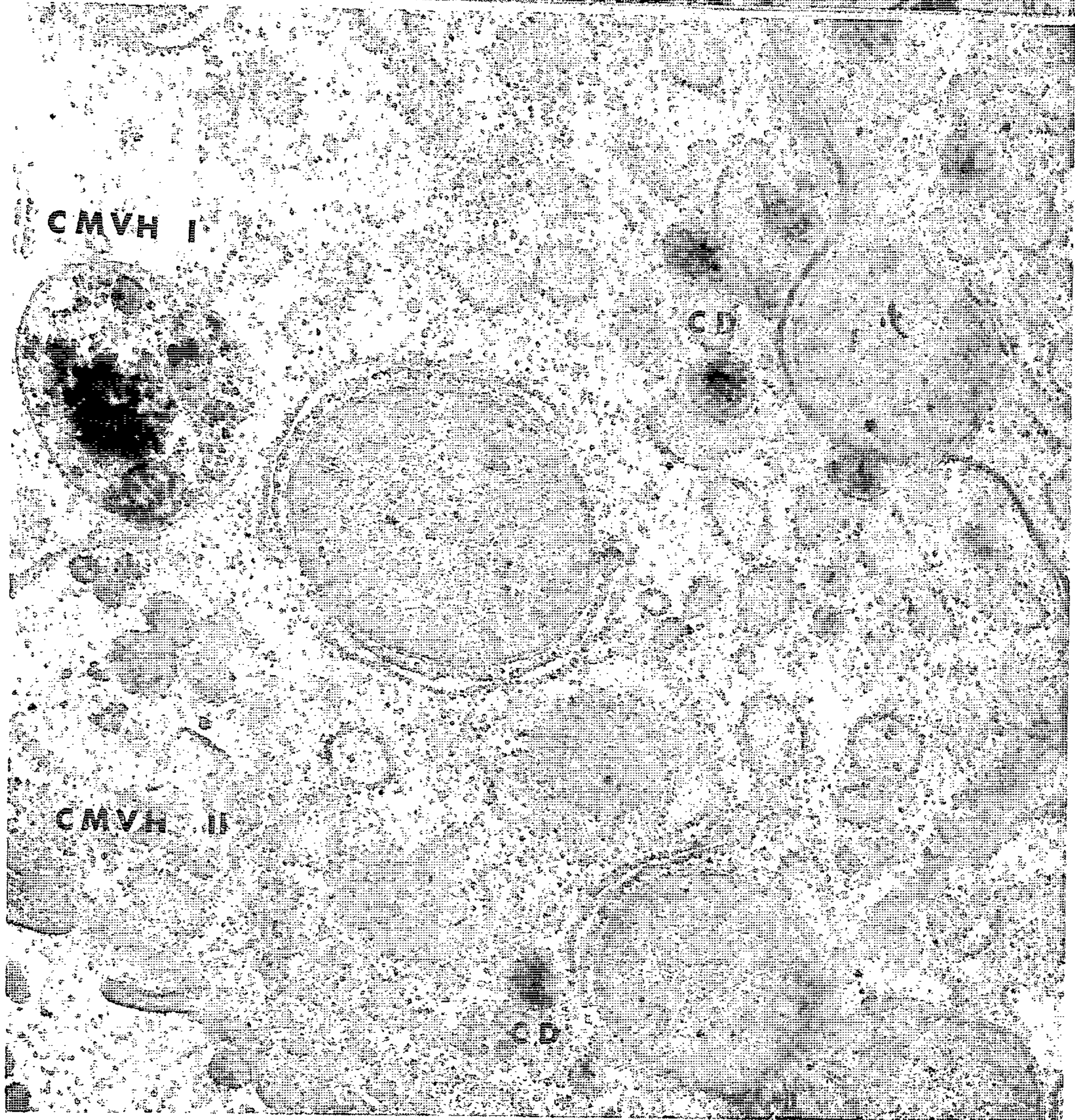


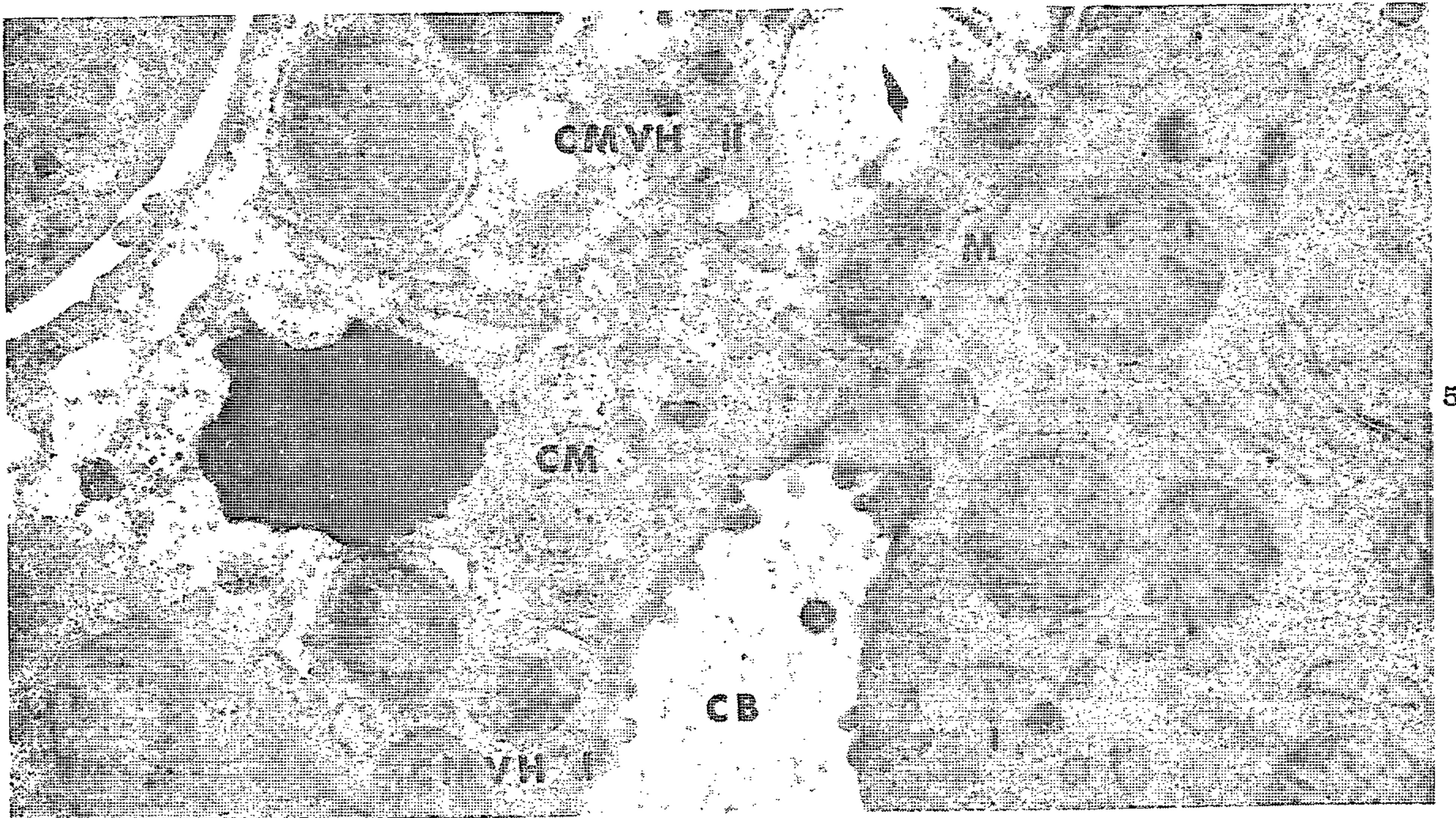
2

3

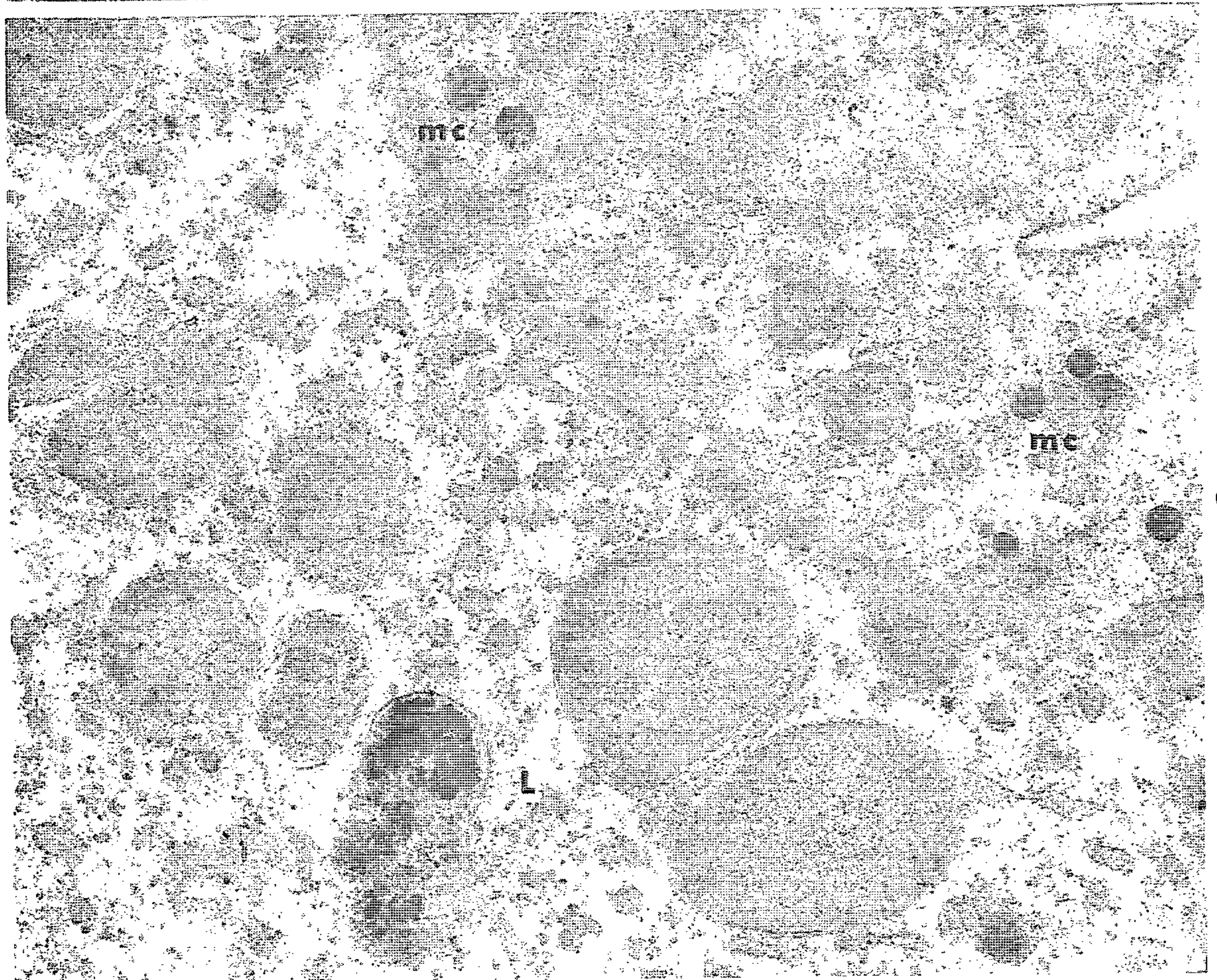


4

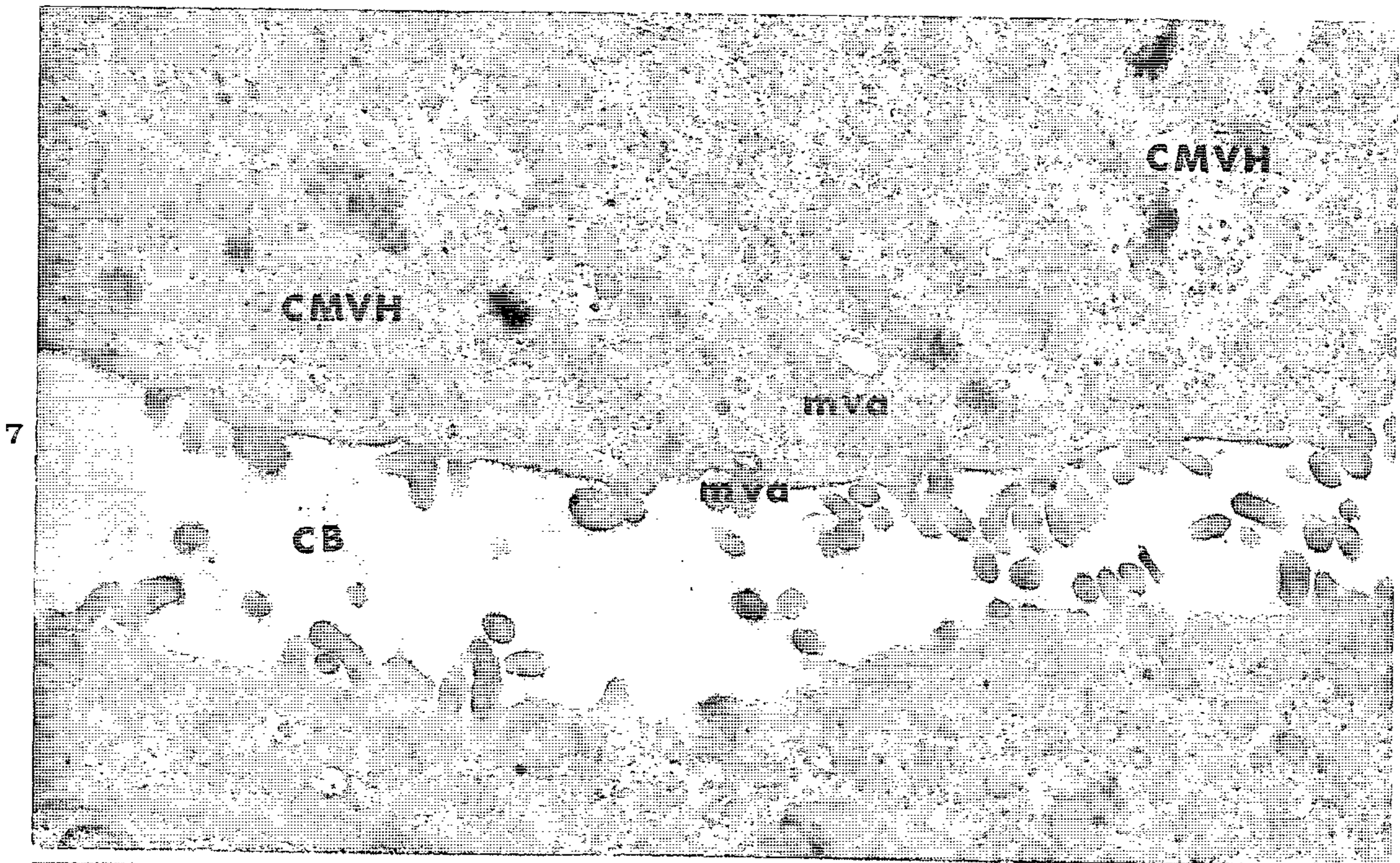


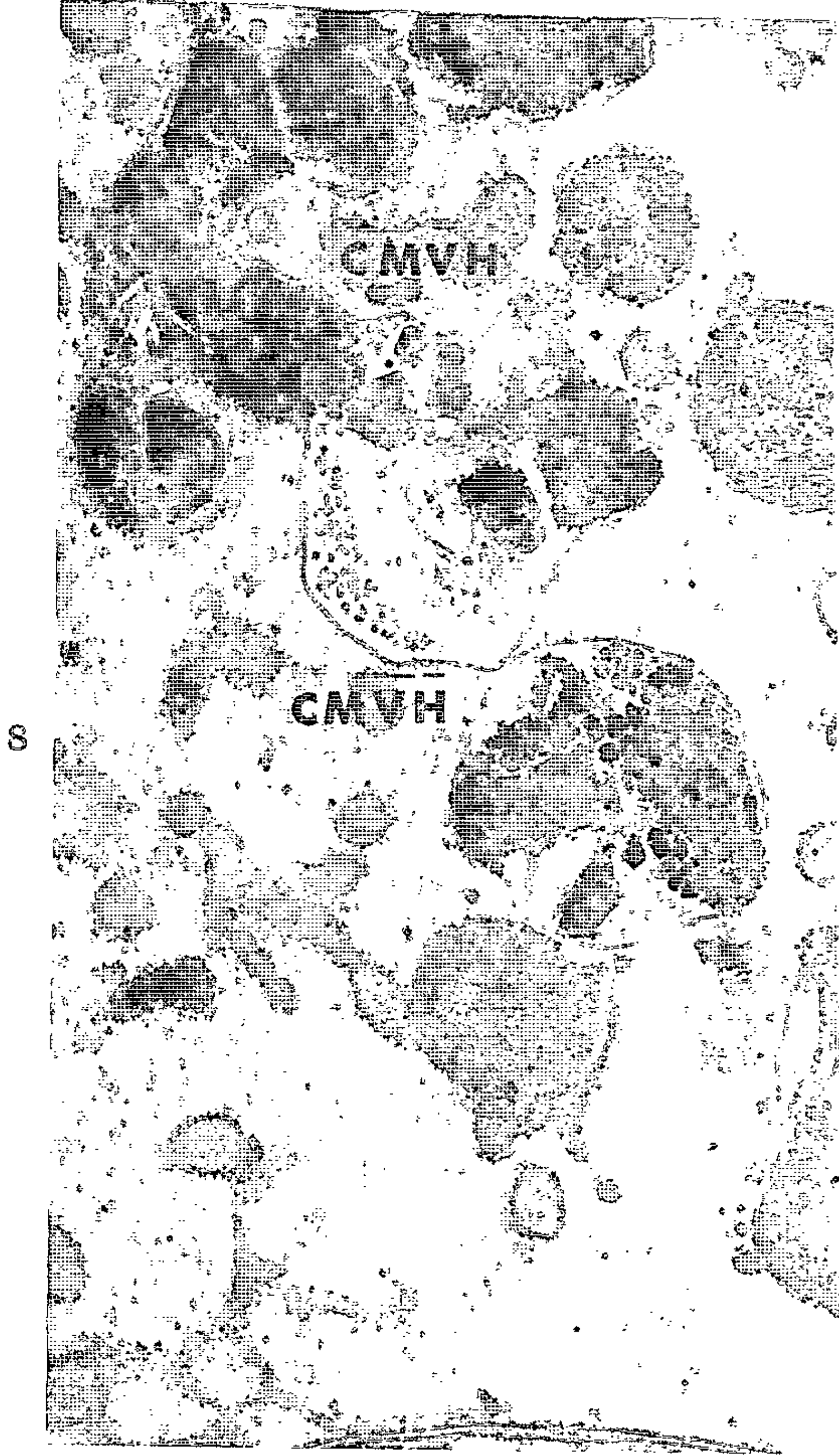


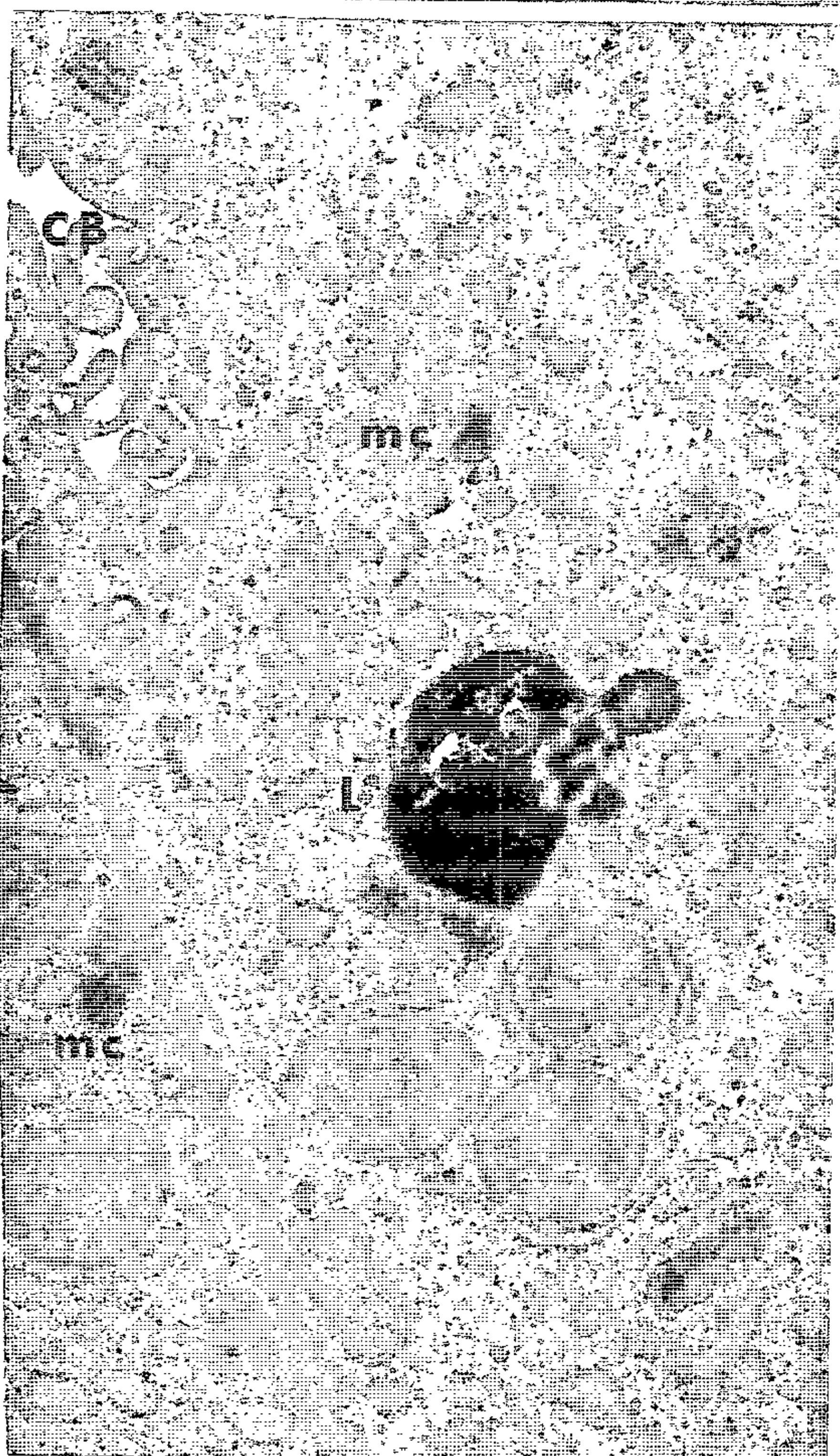
5



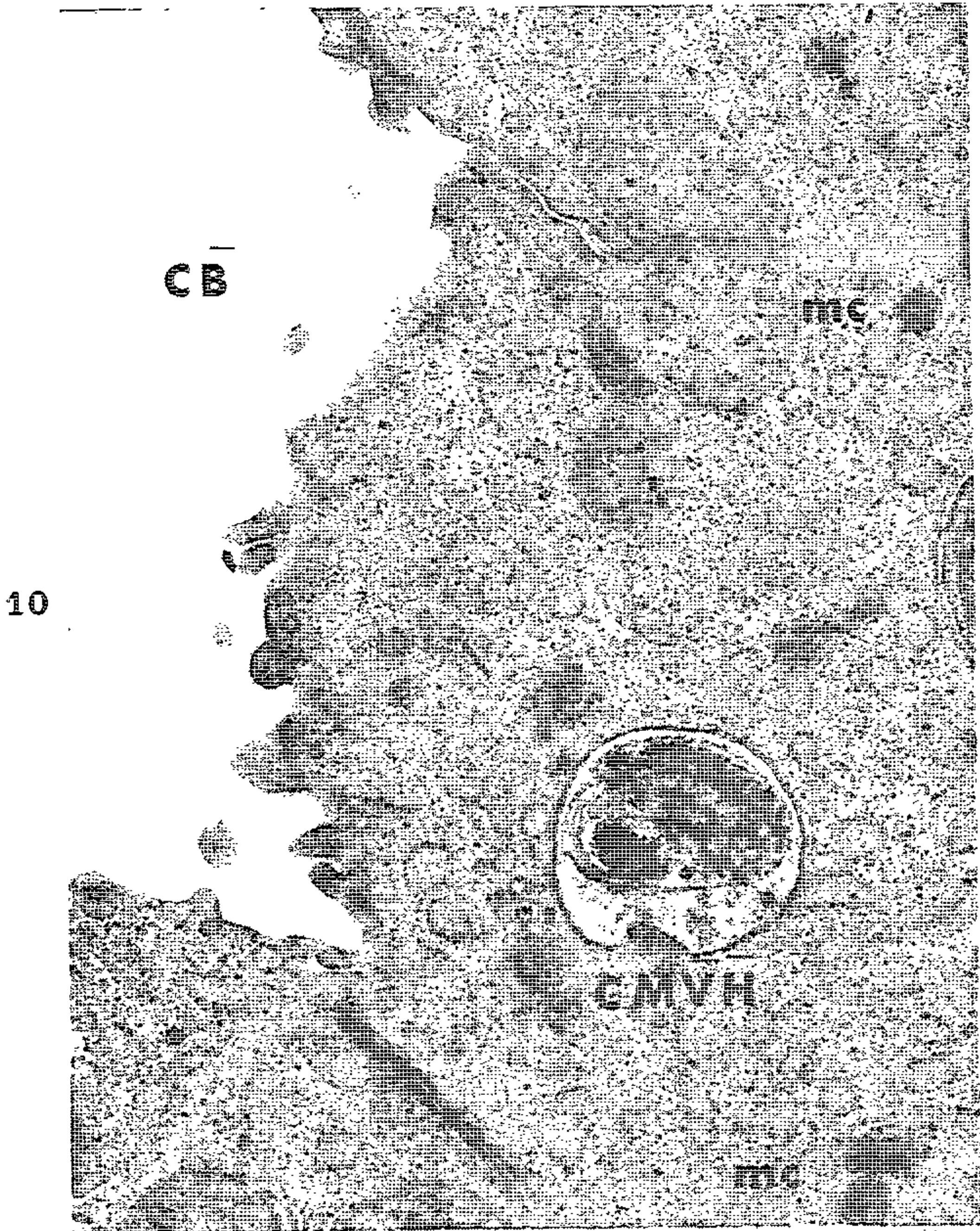
6

7


8


9


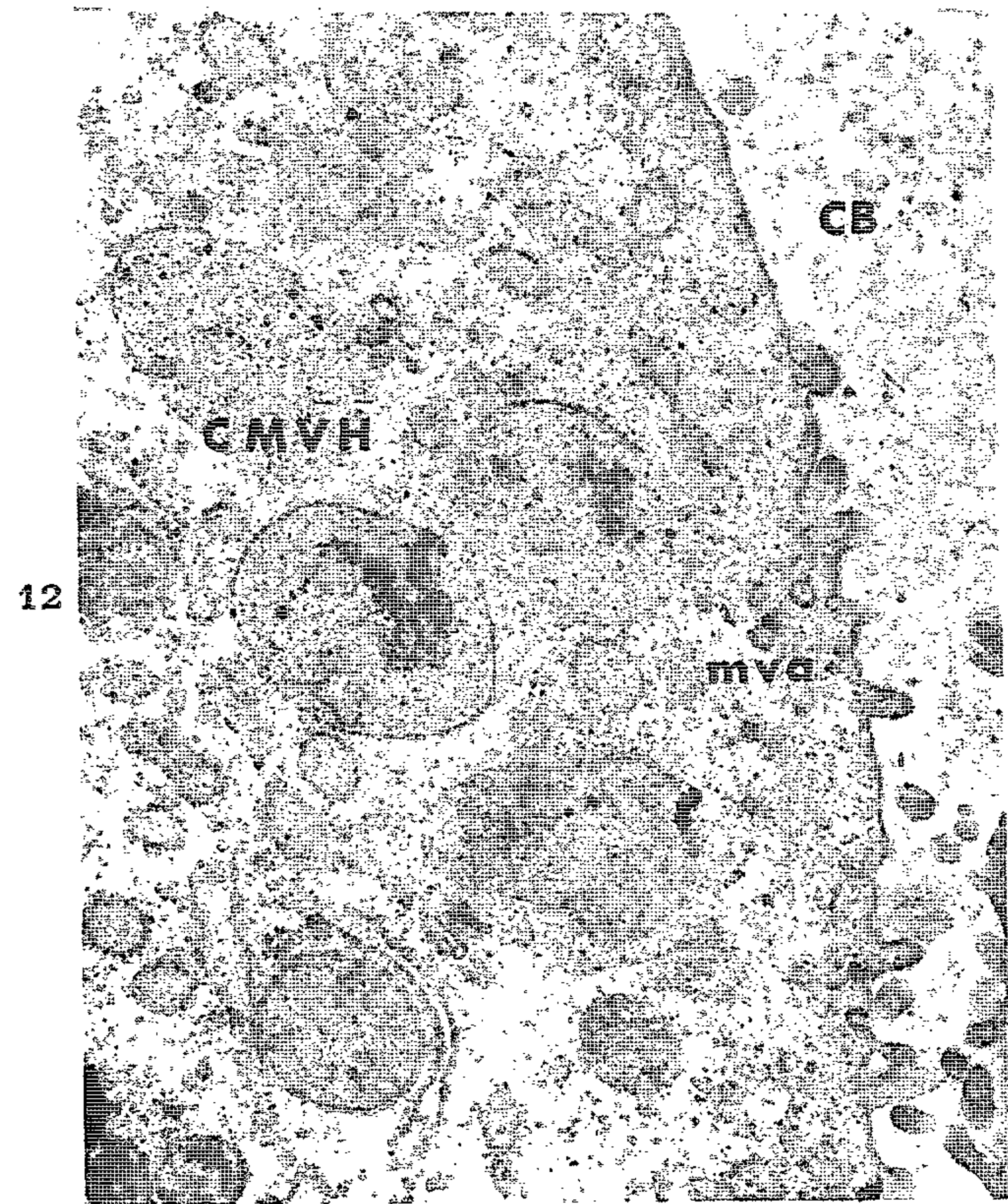
10



11



12



13

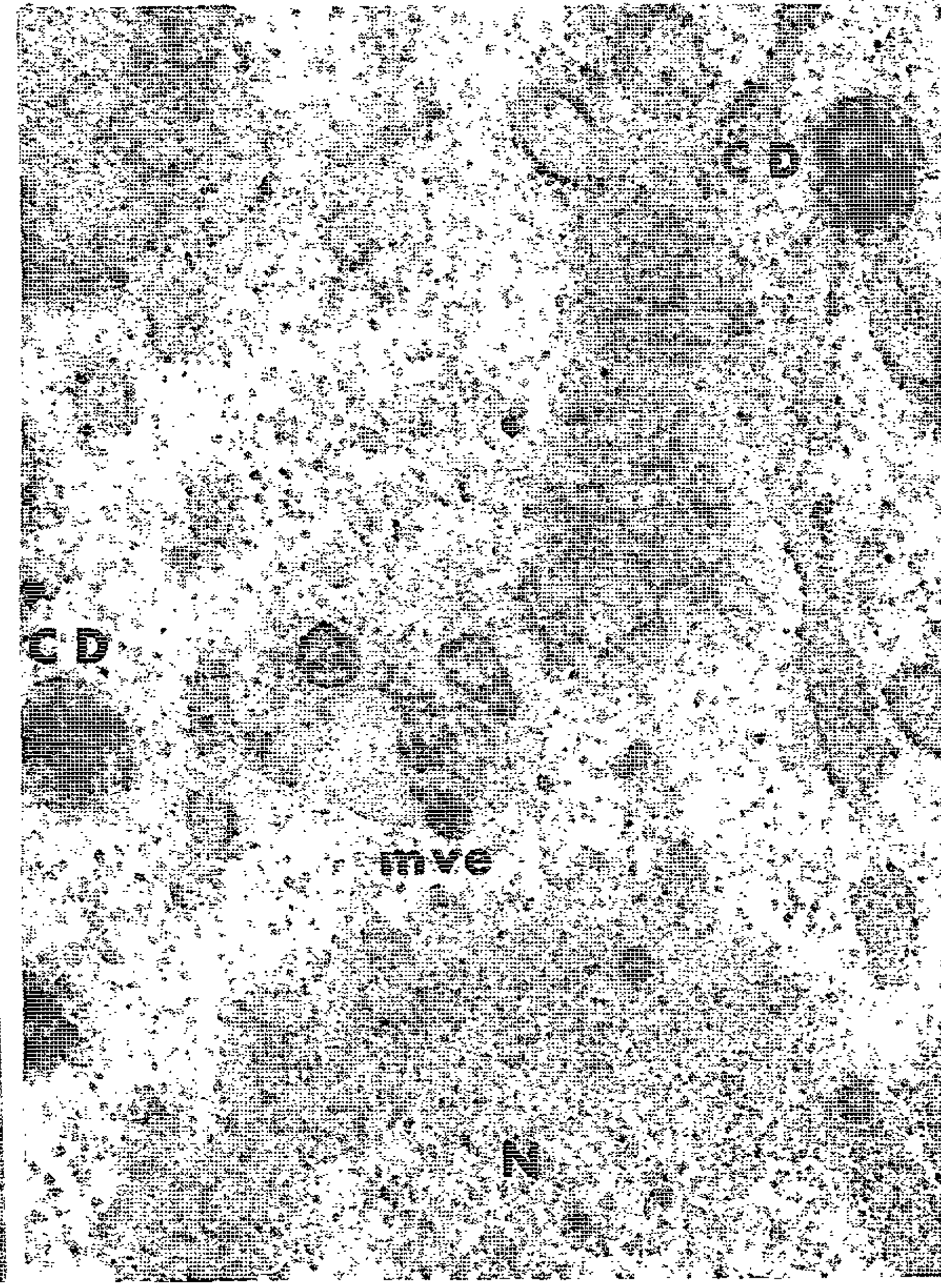


Fig. 7. — Cytoplasmes hépatocytaires. Un canalicule biliaire (CB) en section longitudinale. (G × 30 000.) Nombreuses microvacuoles (mva) à contenu clair près du canalicule. Quatre corps macrovacuolaires (CMVH) à contenu hétérogène.

Fig. 8. — Hépatocyte. (G × 24 000.) Nombreux corps vacuolaires (CMVH) à contenu hétérogène (grand lysosomes ?). Certains paraissent contenir des granulations « feritin like ».

Fig. 9. — Hépatocyte. (G × 18 000.) Canalicule biliaire (CB). Dans l'hépatocyte une enclave lipopigmentaire (L) et des microcorpuscules (mc) et corpuscules à contenu granulaire, probablement ferrique.

Fig. 10. — Canalicule biliaire (CB), cytoplasme juxtacanaliculaire. (G × 18 000.) Microcorpuscules (mc) denses. Un corps macrovacuolaire hétérogène (CMVH).

Fig. 11. — Un canalicule biliaire (CB). Portion d'hépatocyte juxtacanaliculaire. (G × 24 000.) Microvacuoles (mva), microcorpuscules à contenu granulaire (mc). Un corpuscule à stroma dense (CD). Un corps macrovacuolaire hétérogène (CMVH) dont le fond est de même opacité que le contenu du canalicule.

Fig. 12. — Idem Fig. 11. (G × 18 000.) Canalicule biliaire (CB) et cytoplasme juxtacanaliculaire. Nombreuses microvacuoles (mva) (de pinocytose ?). Trois corps macrovacuolaires hétérogènes (CMVH).

Fig. 13. — Portion d'hépatocyte avec son noyau (N). (G × 24 000.) Microvésicules (mve) à contenu granulaire. Deux corps à stroma dense (CD) dont l'un avec inclusion batonnoïdes.

enroulées, denses (*fig.* 2, 10 et 11); granulations opaques, isolées ou en amas; inclusions granuleuses sphériques ou en haltère (*fig.* 4 et 12); vacuoles; masses irrégulières, etc. Ces corps, par leur structure, évoquent les vacuoles « digestives » des organismes inférieurs. Ils siègent parfois au sein du cytoplasme (*fig.* 8) ou près des faces sanguines des hépatocytes (*fig.* 2), mais dans la plupart des cas, à proximité immédiate des canalicules (*fig.* 4, 5, 10, 11 et 12). Ils peuvent être soupçonnés de transporter un matériel d'excrétion, peut-être pigmentaire biliaire, à destinée endocanaliculaire. D'ailleurs on notera que certains ont un intérieur dont la densité électronique est exactement celle des lumières canaliculaires contiguës (*fig.* 5). Ils représenteraient alors des sacculations intracytoplasmiques transitoires des canalicules, invaginations signalées par ailleurs dans des cas pathologiques [ictères par obstruction ([2])]. D'autres corps macrovacuolaires, à matrice dense (*fig.* 8 et 12) ont des points de ressemblance avec des catégories de « corps denses péribiliaires » retrouvés dans le foie de souris adulte, de souche 0-20 [([2]), ([4])]. En fait, tous ces corps macrovacuolaires paraissent être des lysosomes, ici de grande taille, avec des signes internes de métabolisme ou de lyse très avancés. Enfin leur fréquente position au voisinage des éléments microvacuolaires ou vésiculaires (*fig.* 2 et 5) pourrait être un indice de leur origine golgienne, ce point restant à démontrer.

Quels sont les produits élaborés, métabolisés ou transportés par tous ces organites ? L'histochimie infrastructurale apportera sur ce sujet d'utiles indications. Y a-t-il parenté, filiation entre ces éléments ? On a récemment insisté ([6]) sur une possible interconvertibilité de divers systèmes membranaires « lisses » ou « rugueux », pinocytiques ou golgiens,

dans les cellules. On peut penser que ces structures à membrane simple subissent, en fonction des besoins immédiats de l'hépatocyte, des flexions morphologiques importantes dans le sens pinocytique simple, lysosomique ou golgien. Reste à expliquer entre autres faits, comment s'obtient l'acquisition par ces structures, lors de leur conversion, de propriétés enzymatiques spécifiques différenciées non préexistantes propres à chacun de ces états morphologiques.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) J. Brachet, M. Decroly-Briers et J. Hoyez, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 2039-2048.

(2) J. S. Carruthers et J. W. Steiner, *Arch. Pathol. A. M. A.*, 74, 1962, p. 117-126.

(3) W. T. Daems et T. G. J. Van Rijssel, *J. Ultr. Res.*, 5, 1961, p. 263-290.

(4) J. C. H. de Man, W. T. Daems, R. G. J. Willihagen et T. G. Van Rijssel, *J. Ultr. Res.*, 4, 1960, p. 43-57.

(5) E. Essner et A. B. Novikoff, *J. Ultr. Res.*, 3, 1960, p. 374-391.

(6) E. Essner et A. B. Novikoff, *J. Cell. Biol.*, 15, 1962, p. 289-312.

(7) J. Gadrat, H. Planel, A. Guilhem et J. Izard, *Path. Biol.*, 8, 1960, p. 697-708.

(8) A. M. Jezequel, *Path. Biol.*, 10, 1962, p. 501-525.

(9) H. E. Karrer et J. Cox, *J. Ultr. Res.*, 5, 1961, p. 116-141.

(10) F. N. Low et J. A. Freeman, *Electron microscopic atlas of normal and leukemic human blood*, 1 vol., Mc Graw Hill, New-York, 1958, p. 116.

(11) P. Malet, L. Joyon et J.-P. Turchini, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1367.

(12) P. Malet, L. Joyon et J.-P. Turchini, *Path. Biol.* (sous presse).

(13) A. B. Novikoff, *in* J. Brachet et A. E. Mirsky, *The Cell*, II, 1961, Academic Press, New York, p. 423.

(14) J. J. Pasteels et E. Harven, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 415-437.

(15) A. Policard, A. Collet, J.-C. Martin, S. Pregermain et C. Reuet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2731.

(16) C. Rouiller et W. Bernhard, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956 (suppl.), p. 355-360.

(17) C. Rouiller et G. Simon, *Rev. Internation. Hépatol.*, 12, 1962, p. 167-206.

(18) J. R. Sotelo et K. R. Porter, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 5, 1959, p. 327-342.

(Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine et Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

PHYSIOLOGIE. — *Glycolyse anaérobie dans la phase prémitotique du foie de Rat en hypertrophie compensatrice.* Note (*) de M. **Roger Derache**, Mlles **Marie-France Viala** et **Danièle Gaillard**, transmise par M. Albert Vandel.

La glycolyse anaérobie d'un homogénat de foie de Rat hypertrophié par compensation après hépatectomie partielle est plus élevée 2 h après l'hépatectomie, mais reste peu modifiée par la suite, par rapport au tissu témoin. Au cours de la réparation tissulaire, l'activité déphosphorylante du foie est diminuée et le glucose n'est pas utilisé que ce soit par l'homogénat de tissu en régénération ou l'homogénat du tissu témoin.

Des recherches de Warburg ([1]) et de Corcoran et Le Page ([2]) et de Elliot, Grieg et Benoy ([3]) ont pu montrer que des coupes de tumeurs diverses ou de cerveau provenant du rat dégradent rapidement le glucose en anaérobiose. Les valeurs de $Q^{N}_{CO_2}$ pour les tumeurs ([1]) sont de 27-42 et pour le cerveau de 15. Par contre, des coupes de foie normal ne sont pas capables d'utiliser le glucose, le $Q^{N}_{CO_2}$ étant voisin de 1 d'après Burk ([4]). Il faut cependant remarquer que l'emploi de glucose radioactif a permis à Hastings et coll. ([5]) à l'aide de coupes de foie de Rat de calculer la part de glucose transformé en glycogène et en acide lactique.

Le présent travail a pour but d'étudier la glycolyse anaérobie d'un tissu normalement peu glycolytique et facile à régénérer comme le foie, mais nous nous sommes surtout attachés à l'étude de ce qui se passe dans la phase prémitotique, c'est-à-dire pendant les premières 24 h qui suivent l'ablation partielle du foie de Rat. D'après de nombreux auteurs en effet, la vague de mitoses après l'hépatectomie partielle chez le Rat a surtout lieu entre les 24 et 28 h après l'ablation [([6]), ([7]), ([8])] et l'on ignore la plupart des phénomènes qui ont lieu pendant la phase prémitotique.

Méthodes. — Nous avons utilisé des rats Whistar W. A. G., d'un poids moyen de 150 g et répartis en cinq lots.

Ces lots sont désignés sous le nom de H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, comprennent des rats sacrifiés 2, 5, 10, 24 et 48 h après l'hépatectomie, pratiquée selon la technique de Higgins et Anderson ([9]). Les foies prélevés lors de l'hépatectomie nous ont servi d'échantillons témoins. Après les différents temps d'attente indiqués ci-dessus, les foies sont prélevés et homogénéisés dans un milieu contenant du KCl 0,15 M, à l'aide de l'appareil de Potter et Elvehjen.

Le pouvoir glycolytique de l'homogénat a été déterminé à l'aide d'un milieu de composition proche de celui donné par Le Page ([10]). ATP, 0,0006 M; DNP, 0,0006 M; pyruvate de sodium, 0,0006 M; Cl_2Mg, 0,003 M; HK_2PO_4, 0,003 M; glucose, 0,02 M; nicotinamide, 0,02 M; fructose-1.6-diphosphate, 0,003 M; HK_2CO_3, 0,0025 M. Le pH du milieu est de 7,2 et la température d'incubation de 37°. Après incubation de 1 h,

sous azote, nous faisons des prélèvements au bout de 15 mn, 30 mn et 1 h, 3 ml de milieu d'incubation sont déprotéinisés par l'acide perchlorique à 10 %. Sur le filtrat, après élimination de l'acide perchlorique par la potasse, nous dosons l'acide lactique par la méthode de Fiske-Subbarov [11] et le glucose par la méthode de Somogyi [12] après avoir éliminé les esters phosphates d'hexoses par la précipitation à l'aide du sulfate de zinc et de l'hydroxyde de baryum.

TABLEAU I.

Activité phosphatasique dans le foie en régénération.

Lots.	Micromoles de phosphore minéral libéré à partir du glucose-6-phosphate par milligramme de protéines sèches en 60 mn. Témoins.	Hépatectomisés.	Micromoles de phosphore minéral libéré à partir du fructose-1.6-phosphate par milligramme de protéines sèches en 60 mn. Témoins.	Hépatectomisés.
H_1 (2 h).....	1,50 ± 0,04	1,8 ± 0,14	0,62 ± 0,06	0,72 ± 0,03
H_2 (5).....	1,56 ± 0,1	1,16 ± 0,06	0,66 ± 0,07	0,74 ± 0,04
H_3 (10).....	1,56 ± 0,12	1,30 ± 0,14	0,70 ± 0,08	0,76 ± 0,02
H_4 (24).....	1,42 ± 0,05	1,36 ± 0,06	0,62 ± 0,05	0,60 ± 0,08
H_5 (48).....	1,54 ± 0,04	1,52 ± 0,12	0,76 ± 0,06	0,64 ± 0,05

TABLEAU II.

Glycolyse anaérobie dans le foie en régénération.

Lots.	Micromoles de phosphore d'acide lactique apparues en 60 mn par milligramme de protéines. Témoins.	Hépatectomisés.	Micromoles de phosphore apparues par milligramme de protéines. Témoins.	Hépatectomisés.
H_1 (2 h).....	0,84 ± 0,07	1,24 ± 0,02	2,6 ± 0,1	1,62 ± 0,04
H_2 (5).....	0,82 ± 0,07	0,86 ± 0,04	2,6 ± 0,1	1,76 ± 0,08
H_3 (10).....	0,80 ± 0,07	0,90 ± 0,02	2,58 ± 0,08	1,84 ± 0,04
H_4 (24).....	0,84 ± 0,04	0,86 ± 0,05	2,84 ± 0,12	2,2 ± 0,08
H_5 (48).....	0,92 ± 0,06	0,96 ± 0,03	2,73 ± 0,07	2,31 ± 1

Par ailleurs, nous avons déterminé l'activité déphosphorylante du système en mesurant le phosphore minéral libéré en présence soit de glucose-6-phosphate, soit de fructose-1.6-diphosphate à la concentration de 0,003 M et en présence d'un tampon TRIS pH 7,6, à la concentration de 0,002 M.

Par ailleurs, nous avons rapporté nos résultats au poids de tissu délipidé. Pour ceci, 2 ml d'homogénat sont traités par 4 volumes d'un mélange de méthanol-chloroforme (1 volume de méthanol pour 2 volumes de chloroforme) après centrifugation on lave le culot deux fois avec le même mélange, on sèche à l'étude et l'on pèse.

Résultats. — Nous n'avons constaté dans nos expériences aucune disparition du glucose. Il faut donc admettre que l'utilisation du glucose que ce soit par un homogénat de foie normal ou hépatectomisé est particulièrement

faible. En effet, comme le montre le tableau I, l'activité déphosphorylante du milieu est importante en prenant le glucose-6-phosphate comme substrat. Elle est plus faible avec l'hexose-diphosphate. On constate d'ailleurs une augmentation nette de cette activité 2 h parès l'hépatectomie; par contre, dans les heures qui suivent, l'activité diminue dans les proportions d'ailleurs peu significatives..

De même, on constate 2 h après l'hépatectomie une augmentation très nette de la concentration en acide lactique, avec une diminution du phosphore libéré dans le milieu. Le premier phénomène disparaît après 5 h, mais l'activité déphosphorylante du milieu reste faible par rapport aux témoins.

Discussion et conclusion. — Dans les deux premières heures qui suivent l'hépatectomie, on peut constater une élévation nette de la concentration en acide lactique; cette élévation provient vraisemblablement de la glycogénolyse accrue du milieu, mais des expériences parallèles nous montrent que le glucose n'est pas utilisé par des homogénats de foie normal ou en régénération. Au cours des heures qui suivent l'ablation, la production d'acide lactique reste la même que celle du tissu témoin avec cependant une nette augmentation après 48 h; par contre, au cours de la réparation l'activité déphosphorylante du système diminue dans le milieu glycolytique. L'activité phosphatasique est sensiblement la même qu'on prenne du glucose-6-phosphate ou le fructose-1.6-diphosphate comme substrat.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) O. Warburg, *Metabolism of tumours*, Emstable, 1930, ed., Co.
(2) A. C. Corcoran et I. H. Le Page, *Enzymologia*, 9, 1940, p. 10.
(3) K. A. C. Elliot, M. E. Grieg et M. P. Benoy, *Biochem. J.*, 31, 1937, p. 1003.
(4) D. A. Burk, *Symposium on respiratory enzymes*, Madison, 1942, p. 235-247.
(5) G. F. Cahill, J. Ashmore, S. Zotter et A. B. Hastings, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 237.
(6) D. B. Cater, B. E. Holmes et L. K. Mee, *Acta Radiol.*, 46, 1956, p. 655.
(7) W. Welling et J. A. Cohen, *Biochem. et Biophys. Acta*, 42, 1960, p. 181.
(8) K. Weinbren, *Gastroenterol.*, 37, 1959, p. 657.
(9) G. M. Higgins et R. M. Anderson, *Arch. Path. Lab. Med.*, 12, 1931, p. 186.
(10) G. A. Le Page, *Cancer Research*, 10, 1950, p. 77.
(11) C. H. Fiske et Y. Subbarov, *J. Biol. Chem.* 66, 1925, p. 375.
(12) M. Somogyi, *J. Biol. Chem.*, 160, 1945, p. 62.

(*Institut de Physiologie,*
84, *Grand'Rue Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la cortisone sur la circulation des métabolites chez le Lapin alimenté ou à jeun.* Note (*) de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

Les hyperglycémies et les hyperlipémies qui s'observent chez le Lapin avec des doses faibles de cortisone (1 mg/kg) sont liées à la prise de nourriture; elles sont, en général, plus intenses chez les femelles que chez les mâles et on ne les trouve pratiquement plus chez les animaux à jeun. L'augmentation du catabolisme azoté sous l'influence de la cortisone est peu importante chez l'animal alimenté, alors qu'elle est, au contraire, plus accusée chez l'animal jeûneur.

D'après les données éparses de la littérature, on sait que la cortisone produit des hyperglycémies et des hyperlipémies dont l'importance varie beaucoup avec les espèces envisagées : en particulier, les Carnivores semblent moins réactifs. Chez les Rongeurs, comme le Lapin, des effets très importants sont obtenus avec des doses faibles restant dans les limites physiologiques de sécrétion possible. On est encore peu renseigné sur les modalités de déclenchement de ces effets et sur leurs causes métaboliques. Plusieurs auteurs, ayant surtout étudié l'effet de la cortisone sur l'animal surrénalectomisé et à jeun, pensent que l'hyperglycémie cortisonique ainsi que l'augmentation du dépôt de glycogène qu'ils observent, ont leur source principalement dans une transformation excessive des protéines de l'organisme en glucose, puisqu'ils constatent parallèlement une forte augmentation de l'excrétion urinaire d'azote ([1]). Les causes des hyperlipémies restent assez obscures. On a montré que *in vitro* les composés corticoïdes augmentent la mise en circulation d'acides gras non estérifiés par le tissu adipeux ([2]). Or, ce sont des acides gras estérifiés qu'on trouve dans les hyperlipémies cortisoniques. D'autre part, la cortisone provoque comme action première une chute profonde des lipides circulants ([3]). C'est pour apporter quelques données à ces problèmes que les expériences suivantes ont été entreprises; elles ont surtout pour but de faire ressortir l'influence de l'alimentation sur les effets hyperglycémiants et hyperlipémiants de la cortisone.

Nous utilisons des lapins de race Zoo, adultes, mâles ou femelles, d'un poids voisin de 4 kg, dont l'élevage est fait au laboratoire. Ces animaux reçoivent leur ration alimentaire (avoine, luzerne, chou) régulièrement vers 11 h. Aussitôt avant nous effectuons une première prise de sang qui correspond au stade dit « post-absorptif »; puis vers 17 h, en pleine période digestive, nous en effectuons une seconde. Sur ces échantillons nous dosons le glucose par la méthode de Somogyi, et les acides gras estérifiés par la méthode décrite antérieurement ([4]). Les animaux reçoivent pendant 5 jours 1 mg/kg/jour d'acétate de cortisone (Roussel) par voie intramusculaire, juste après la prise de sang de 11 h. Les prises de sang biquotidiennes sont faites 3 jours avant l'injection, pendant toute la durée des

injections, ainsi que pendant les 3 jours qui suivent l'arrêt. On recueille les urines et l'on y détermine l'azote total (microméthode de Kjeldahl) et le glucose urinaire. Dans un second type d'expérience nous avons utilisé des Lapins maintenus au jeûne pendant 8 jours. Nous avons d'abord déterminé les variations de la glycémie et de la lipémie qu'entraîne le jeûne seul, puis, après un délai de 2 à 3 mois, nous avons répété l'expérience en leur injectant pendant les 8 jours de jeûne 1 mg par kilogramme de cortisone. L'ensemble des expériences a porté sur une douzaine d'animaux; nous ne rapportons ici que l'allure moyenne des phénomènes.

La glycémie des animaux normaux alimentés n'augmente que peu au cours de l'absorption digestive : quelques milligrammes pour 100, tout au plus. Dès qu'on administre la cortisone, la glycémie commence à s'élever; ces augmentations sont modérées pendant 2 ou 3 jours, puis s'accusent de jour en jour. Le caractère particulier de ces augmentations est qu'elles sont fortement accusées au moment de la résorption digestive. Au 5e jour d'administration de la cortisone, par exemple, la glycémie atteint en moyenne au moment de la résorption digestive la valeur de 200 mg % chez les mâles, et de 300 mg chez les femelles, alors que le lendemain matin, elle n'est plus en moyenne que de 130 et de 200 mg %. Les différences individuelles sont notables mais tous les animaux réagissent de la même manière. Les pointes hyperglycémiques post-prandiales s'observent encore pendant 2 jours après la cessation des injections, puis rapidement la glycémie redevient normale. Il y a constamment une liaison nette entre les pointes hyperglycémiques et la prise de nourriture, qui apporte en moyenne 50 à 60 g de glucose par jour : l'hyperglycémie cortisonique est donc d'origine alimentaire.

Si la glycémie n'augmente que faiblement les premiers jours de l'administration de cortisone, c'est qu'à ce moment l'organisme remplit au maximum ses dépôts de glycogéne dans le foie et dans le muscle. Cette augmentation rapide du glycogène hépatique et musculaire sous l'effet de la cortisone s'observe même chez l'animal à jeun; Long, Katzin et Fry l'ont signalée dès 1940 ([5]). Chez nos animaux alimentés nous avons observé après deux injections de cortisone, des taux de glycogène hépatique de plus de 14 pour 100 g frais, et nous avons trouvé en même temps que le foie avait doublé de masse. Le glycogène musculaire est voisin de 1 %, c'est-à-dire près du triple de la valeur normale. Ce n'est qu'une fois ces réserves remplies à leur maximum que le flot des sucres alimentaires provoque les pointes post-prandiales. La baisse de la glycémie observée le lendemain matin est due, d'une part à la combustion d'une certaine quantité de glucides et aussi à l'élimination urinaire de glucose. L'ampleur des différences individuelles est bien illustrée par l'importance des glucosuries observées : dans quelques cas, celles-ci ont été insignifiantes, dans d'autres elles ont atteint 6,25 et même 37 g de glucose en un jour. Puisque la glycémie ne revient pas à son niveau

normal dans la période post-absorptive, c'est que la cortisone doit exercer une action métabolique profonde, sur laquelle nous reviendrons dans une prochaine Communication.

Les quantités importantes de glycogène stockées dans le foie et le muscle, les quantités souvent très grandes de glucose éliminées par les urines, la concordance des pointes hyperglycémiques avec la résorption digestive d'une alimentation riche en glucides, enfin le fait que la cortisone n'augmente que faiblement le catabolisme protidique des lapins alimentés, montrent que chez le Lapin alimenté, et probablement chez d'autres herbivores, les glucides accumulés ne proviennent que pour une part minime des protéines dégradées.

Les résultats obtenus sur les lapins à jeun confirment que les troubles du transport des glucides sont liés à l'alimentation, puisque chez ces animaux on n'observe pendant les 8 jours d'administration de cortisone pratiquement pas d'hyperglycémies; les différences entre les jeûneurs-témoin et ceux qui reçoivent la cortisone ne dépassent en moyenne guère 10 à 15 mg %. Chez les jeûneurs, l'augmentation du glycogène hépatique peut provenir de la dégradation des protéines, car l'augmentation de celle-ci est alors plus importante (7 g de protéines supplémentaires par jour) que chez l'animal nourri. Rien ne s'oppose d'ailleurs à ce que cette néo-gluco-genèse des jeûneurs se réalise à partir des lipides comme on l'observe chez le jeûneur normal [6].

Si nous examinons maintenant chez l'animal nourri l'effet de la cortisone sur la circulation des acides gras estérifiés, nous trouvons tout d'abord une chute importante et précoce que nous avons déjà signalée [3], et qui dure à peu près 48 h. Les valeurs de la lipémie de départ se retrouvent vers le 3e ou le 4e jour d'injection, puis la montée s'accélère et montre des ascensions souvent brusques et importantes. Mais ces sommets sont aussi bien atteints dans la période post-prandiale que post-absorptive. Les lipides proviennent donc très probablement des tissus de réserve. Les valeurs maximales de la lipémie s'observent le lendemain ou le surlendemain de l'arrêt des injections; elles sont toujours plus accusées chez les femelles que chez les mâles, respectivement 10 et 5 fois les valeurs normales en moyenne. Curieusement cet énorme transport de lipides, presque exclusivement sous forme de triglycérides, n'est pas accompagné de l'habituel enrichissement du foie en acides gras.

Si nous nous adressons maintenant aux animaux à jeun, nous constatons, comme dans le cas de la glycémie, que l'augmentation des acides gras estérifiés circulants est minime par rapport à ce qu'elle est chez l'animal alimenté. On aurait pu penser que la mobilisation des lipides sous l'influence de la cortisone serait facilitée par le jeûne. Or il n'en est rien, et l'on est amené à penser que c'est la consommation accrue et presque exclusive de lipides pendant le jeûne qui masque cette mobilisation intense.

Nous avons remarqué souvent à la reprise de l'alimentation, et bien que les injections de cortisone soient arrêtées, une augmentation importante mais brève de la glycémie et surtout de la lipémie. Ce fait appuie l'idée que l'hyperlipémie est masquée par l'utilisation énergétique des lipides : quand celle-ci faiblit, l'hyperlipémie apparaît.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) C. N. H. Long, O. K. Smith et E. G. Fry, *Metabolic effects of adrenal hormones*, Churchill, Londres, 1960, p. 5.
(2) A. E. Renold, E. F. Cahill Jr., B. Lebœuf et M. G. Herrera, *Metabolic effects of adrenal hormones*, Churchill, Londres, 1960, p. 68.
(3) Th. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1009.
(4) J. Houget et G. Boutou, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1663.
(5) C. N. H. Long, B. Katzin et E. G. Fry, *Endocr.*, 26, 1940, p. 309.
(6) Th. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1033.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Mise en évidence d'un inducteur sexuel mâle distinct de l'hormone adulte et contribution à l'étude de l'auto-différenciation ovarienne chez l'Oniscoïde* Helleria brevicornis. Note (*) de MM. **Pierre Juchault** et **Jean-Jacques Legrand**, transmise par M. Albert Vandel.

Les gonades indifférenciées pourvues de leur ébauche androgène, implantées chez un mâle, évoluent en testicule; implantées chez une femelle, elles évoluent selon leur génotype. Privées de leur ébauche androgène, elles évoluent en une gonade faiblement orientée dans un sens ovarien atypique. L'hormone ♂ du porte-greffe, incapable de masculiniser l'implantat, serait chimiquement différente de l'inducteur primaire ♂. L'absence d'organogenèse ovarienne typique serait due à la déficience d'un inducteur primaire femelle.

Chez *Helleria brevicornis*, à la naissance tous les individus possèdent des gonades morphologiquement identiques. Chez un mâle, trois tractus antérieurs se développent en testicules, la partie axiale donne la vésicule séminale, le tractus du 5e segment évolue en glande androgène, celui du 7e segment en canal déférent, également muni d'une glande androgène; chez une femelle, le cordon axial se différencie en ovaire et le tractus 5 fournit l'oviducte. L'expérience a consisté à implanter des gonades indifférenciées munies ou non de leur ébauche de glande androgène chez des individus adultes des deux sexes.

1. *Implantation de gonade indifférenciée avec ses ébauches androgènes.* — Vingt-neuf porte-greffe ayant survécu à l'opération ont été sacrifiés 45 à 108 jours après l'implantation et étudiés en coupes histologiques sériées. Le greffon était nécrosé chez 8 d'entre eux; il a été retrouvé vivant chez les 21 autres porte-greffe qui se répartissent en 10 mâles et 11 femelles. Dans quatre cas un mâle et une femelle ont reçu chacun une des deux gonades symétriques provenant d'un même donneur : 3 de ces implantations croisées ont conduit à des gonades ♂ aussi bien chez le porte-greffe ♂ que ♀ ; une implantation croisée a conduit à la différenciation d'un testicule chez le porte-greffe ♂, d'un ovaire chez le porte-greffe ♀. Chez tous les porte-greffe ♂, l'implantat a évolué en testicule. Chez les porte-greffe ♀, l'implantat a évolué en testicule dans six cas, en ovaire dans les cinq autres cas. L'évolution des greffons en testicule consiste en un développement des trois utricules testiculaires; la différenciation d'une vésicule séminale est nette lorsque la durée d'implantation atteint 100 jours. Dans les utricules testiculaires on peut observer des spermatocytes au stade de diacinèse. L'évolution des greffons en ovaire consiste en une absence d'utricules testiculaires et de vésicule séminale; de plus, les gonies, assez nombreuses, localisées dans la zone axiale de la gonade, évoluent en ovocytes qui s'entourent de cellules folliculeuses. Signalons que les

porte-greffe ♀ possédant un implantat ♂ ne présentent aucun signe de masculinisation.

2. *Implantation de gonade indifférenciée sans ébauche androgène.* — Dans cette série expérimentale seule la partie antérieure de la gonade indifférenciée a été implantée, sectionnée au niveau du 4ᵉ segment thoracique. Cette portion comprend donc une partie du cordon axial et le territoire des tractus testiculaires, mais est dépourvue du tractus 5 capable de fournir, soit une glande androgène, soit l'oviducte; 53 individus implantés ont survécu à l'opération. Ils ont été sacrifiés après 70 à 239 jours d'implantation et étudiés en coupes histologiques sériées. Chez 29 (dont 83 % de mâles) l'implantat était nécrosé. Nous n'avons retrouvé le greffon vivant que chez 15 individus (10 femelles et 5 mâles). Quel que soit le sexe du porte-greffe, l'implantat présentait la même structure : on peut la qualifier de structure ovarienne atypique. Aucun utricule testiculaire ne s'est développé. Les gonies, très rares, sont restées dans la zone axiale dont la paroi, dépourvue de cellules pariétales rappelle celle d'un ovaire. Mais le tissu mésenchymateux, au lieu de s'organiser en follicules ovariens, offre une prolifération anarchique. Très rarement une amorce de follicule entoure un jeune ovocyte en voie de lyse.

Discussion des résultats. — A. La première série d'expériences nous montre qu'une gonade indifférenciée, de constitution génotypique ♂ ou ♀, munie de ses ébauches androgènes, évolue toujours en testicule lorsqu'on l'implante chez un mâle. Par contre, implantée chez une femelle, elle évolue selon son sexe génétique puisque, conformément au sex-ratio égal à 1 chez *Helleria*, 50 % des greffons ont donné une gonade ♂, 50 % une gonade ♀. L'évolution en testicule d'une gonade de génotype ♀ implantée chez un mâle est conforme aux résultats obtenus précédemment chez *Porcellio dilatatus* où nous avons constaté [1] l'inversion sexuelle d'un ovaire par implantation de glande androgène chez de très jeunes femelles : l'introduction d'hormone ♂ dans l'hémolymphe de la femelle est ici remplacée par l'action directe de l'hémolymphe ♂ sur la gonade indifférenciée de génotype ♀.

L'évolution en testicule d'une gonade indifférenciée de génotype ♂ chez un porte-greffe ♀ montre que cette ébauche se comporte en fait comme un système autodifférencié. Le centre inducteur nous est confirmé par la deuxième série expérimentale. En effet, dans cette deuxième série expérimentale, les gonades de génotype ♂ comprises parmi les 15 implantats restés vivants, privés de leurs ébauches androgènes, ont été incapables de se différencier en testicule, et cela aussi bien chez des porte-greffe ♂ que ♀. Le milieu intérieur des porte-greffe ♂ a été incapable de masculiniser les gonades de génotype ♂ ou ♀ dépourvues du territoire susceptible de se différencier en glande androgène. Ces deux séries expérimentales démontrent donc : 1° le rôle d'inducteur sexuel ♂ de l'ébauche andro-

gène; 2° que son action humorale ne peut être remplacée par celle de l'hormone ♂ adulte circulant dans l'hémolymphe. Ceci suggère que *l'inducteur sexuel ♂ a une constitution chimique différente de celle de l'hormone ♂ adulte*. Il doit agir par conduction, comme tout inducteur embryonnaire et induire aussi bien la différenciation des utricules testiculaires que celle du spermiducte puisqu'aussi bien ce dernier est incapable de se développer dans l'hémolymphe d'un porte-greffe ♂, même après 239 jours d'implantation. Compte tenu qu'un ovaire différencié et fonctionnel peut au contraire se transformer en spermiducte sous l'action de l'hormone ♂ diffusée par un implantat de glande androgène adulte, il semble que la différenciation sexuelle dépende non seulement de la nature chimique de l'inducteur, mais aussi de la *structure du réacteur :* les tissus indifférenciés ne peuvent réagir que sous l'action d'un inducteur primaire sexuel qui oriente leur détermination en modifiant leurs édifices moléculaires. Les protéines étant les dépositaires essentiels de la spécificité cellulaire, il est possible d'émettre l'hypothèse que l'inducteur sexuel primaire ♂ est un complexe protéique précurseur de l'hormone ♂ adulte.

B. Faute de pouvoir se différencier en gonade ♂ en l'absence d'ébauche androgène, la gonade ♂ indifférenciée, de même que la gonade ♀ indifférenciée implantée chez un mâle, évoluent dans le sens ovarien. Ce résultat est favorable, dans une certaine mesure, à l'hypothèse de Charniaux-Cotton ([2]) d'une autodifférenciation ovarienne. Il est remarquable ici que cette évolution se déroule également chez un porte-greffe ♂, c'est-à-dire *malgré la présence d'hormone ♂ circulante*. Cependant l'ovaire obtenu à partir de l'implantat est très atypique : il lui fait défaut le trait caractéristique d'organisation du tissu mésenchymateux en follicules autour des auxocytes. Ces derniers sont très peu nombreux et dégénèrent, même chez un porte-greffe ♀, alors qu'un fragment d'ovaire adulte implanté chez une femelle conserve son organisation et peut mûrir ses ovocytes. La prolifération anarchique du tissu mésenchymateux conserve en fait à la gonade implantée *un caractère indifférencié faiblement orienté dans le sens ovarien*, dû à la présence de très rares ovocytes lysés après une courte phase d'accroissement. La section d'une partie importante du cordon axial peut être en cause. Elle explique notamment le pourcentage élevé d'implantats nécrosés, principalement chez les porte-greffe ♂ par suite d'une action inhibitrice de l'hormone ♂ sur la croissance ovarienne. Cependant la lésion du cordon axial ne peut tout expliquer : on peut se demander s'il ne manque pas à la gonade un *inducteur sexuel primaire femelle*, comparable à l'ébauche androgène d'une gonade ♂, qui pourrait être situé dans la zone d'insertion de l'oviducte. C'est en effet dans cette zone que s'organise toujours l'ébauche ovarienne des Isopodes ⚥. C'est également en direction de cette zone que progressent les gonocytes primaires lors de l'organogenèse ovarienne chez les femelles gonochoriques. La structure ovarienne beaucoup plus typique

obtenue dans la première série expérimentale à partir d'implantats comportant précisément cette région semble appuyer cette hypothèse. Ainsi, il y aurait bien autodifférenciation ovarienne en l'absence d'inducteur sexuel ♂, mais grâce à la levée de l'inhibition exercée sur un inducteur sexuel femelle qui serait indispensable pour orienter la gonade indifférenciée dans le sens ovarien. Il est tout à fait possible de concevoir que, dans la suite du développement ovarien, l'inducteur étende son pouvoir de sécrétion d'une substance active à l'ensemble du tissu folliculaire, cette sécrétion fournissant l'hormone femelle adulte.

(*) Séance du 17 février 1964.
(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2197.
(2) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, 1959, p. 105-115.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences de Poitiers.*)

ÉCOLOGIE. — *Facteurs biotiques du milieu et croissance juvénile de deux espèces de Poissons Pœcilidés,* Gambusia affinis *(Baird et Gir.) et* Lebistes reticulatus *(Peters).* Note (*) de MM. **René Quillier** et **Marcel Secondat**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La croissance des alevins, presque nulle en eau renouvelée, très faible en eau confinée, n'est sensible qu'après introduction de Plantes, de Gastéropodes ou de leur association. Cette dernière formule assure une croissance optimale; il y a synergie du double conditionnement hétérotypique. L'action pourrait être directe par certains métabolites, ou indirecte par contrôle et sélection des microorganismes.

Depuis les études de Semper [1] sur les conditions de la croissance chez *Limnea stagnalis* L., divers travaux ont mis en évidence l'influence d'un « effet de masse » ou d'un « conditionnement » du milieu sur les animaux les plus différents, et notamment sur les Poissons, Allee et coll. [2]. Récemment, Hopper [3] étudiant l'effet, sur la croissance des Guppies, de l'administration de poudre de thyroïde, constate incidemment que la présence de plantes provoque chez les alevins un gain de croissance de l'ordre de 20 %. Ce fait vient à l'appui de nos propres expériences qui avaient pour but de préciser les conditions de la croissance optimale de deux espèces de poissons utilisables dans les recherches de laboratoire.

Protocole expérimental. — Nous avons considéré la différence de croissance sur quatre semaines, mesurée par la taille individuelle finale, de lots constitués par un nombre identique d'alevins de même âge. Ces alevins sont issus de reproducteurs élevés au laboratoire dans des conditions très précisément comparables (température, éclairement, alimentation, type et conditionnement des aquariums).

Les lots d'expérience sont élevés dans des conditions abiotiques identiques (bacs en verre de même forme, contenant 10 l d'eau de la même origine; éclairement artificiel de 12 h sur 24 h; aération et léger brassage permanents par courant de bulles d'air; température : $25^{\circ} \pm 0^{\circ},5$; teneur en oxygène dissous voisine de la saturation). La nourriture, préalablement pesée avec précision, était apportée au cours de deux distributions quotidiennes suivant un plan d'alimentation préétabli, les quantités croissant notamment de semaine en semaine. Dans les expériences avec *Gambusia*, les sujets recevaient un aliment du commerce dont la composition était la suivante : farines de Poisson et de Blé, lait entier déshydraté, œufs, complément végétal. Les teneurs minimales en principes nutritifs étaient les suivantes : protides, 12,3 %; lipides, 6,3 %; matières cellulosiques, 2,78 %; matières minérales, 1,33 %; humidité, 9,7 %. Dans les expériences avec *Lebistes*, les sujets recevaient une poudre de Fish-soluble dont les teneurs étaient les suivantes : protides, 63,1 %; lipides, 6,9 %; glucides : traces; matières minérales, 26 %; humidité, 3,9 %. Les bacs

recevaient, en plus des lots égaux d'alevins de même âge, soit de l'eau seulement, qui pouvait être changée tous les 4 jours, ou non; soit les facteurs biotiques étudiés : plantes aquatiques et gastéropodes aquatiques, en quantités équivalentes, ensemble, séparément, ou associés. Les plantes

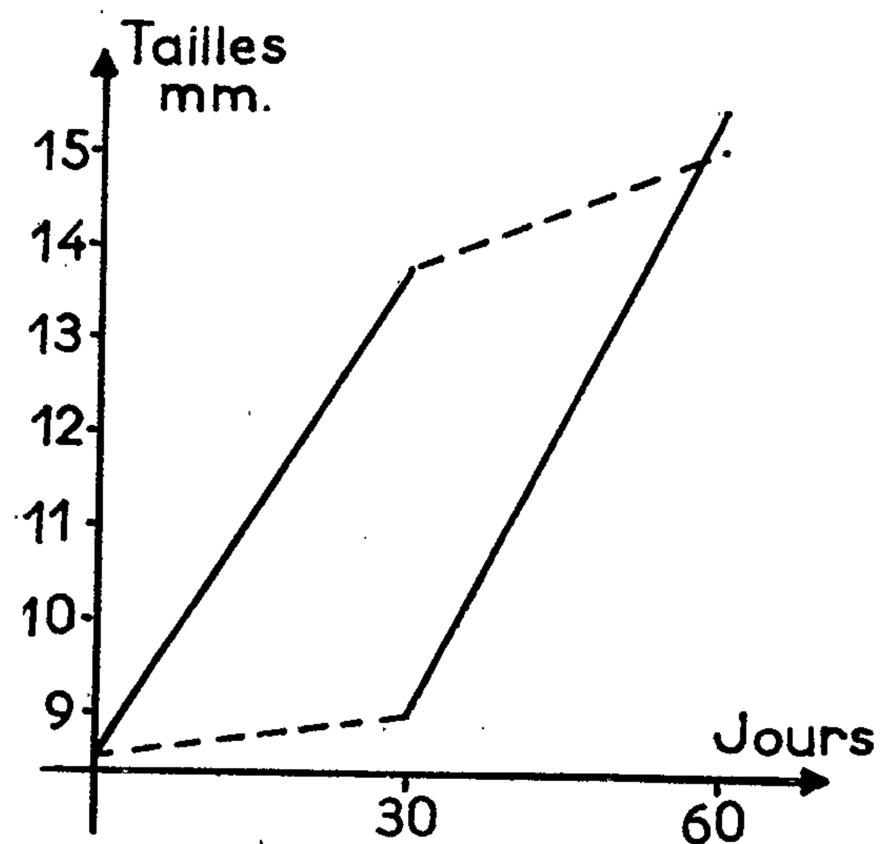


Fig. 1. — Influence du changement de milieu (*Gambusia*).
Trait discontinu : eau non changée.
Trait plein : eau + *Limnea* + *Ludwigia* + *Fontinalis*.

utilisées appartenaient aux espèces *Fontinalis antipyretica* et *Ludwigia rotundifolia*; les gastéropodes aux espèces *Limnea limosa* L., *Planorbis corneus* L. et *Physa acuta* Lamarck.

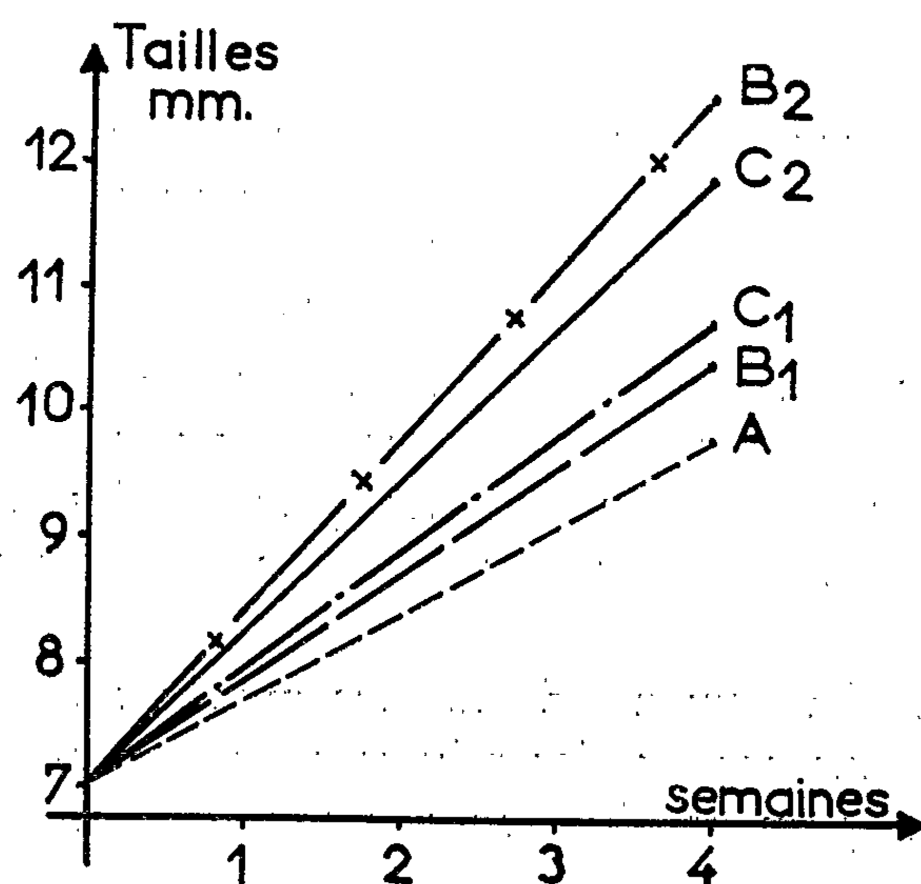


Fig. 2. — Influence du double conditionnement hétérotypique (*Lebistes*).
A, présence de *Limnea*; B_1, présence de *Ludwigia*; B_2, association *Limnea* + *Ludwigia*; C_1 présence de *Fontinalis*; C_2, association *Limnea* + *Fontinalis*.

Les poissons pouvaient en être éventuellement séparés par une cage de fin grillage plastique. Chaque type de conditionnement a été réalisé en double ou triple exemplaires.

Résultats. — Les mensurations individuelles, traitées statistiquement suivant le test *t* de Student qui permet la comparaison des moyennes de petits échantillons, font apparaître des différences significatives qui permettent d'affirmer que, dans les conditions du laboratoire :

— la réalisation d'un milieu comportant des plantes et des gastéropodes aquatiques est nécessaire à une croissance normale des alevins des deux espèces;

— l'eau seule, changée ou non, constitue un milieu hostile. La présence de plantes seules a toujours un effet favorable; la présence de gastéropodes seuls devient dangereuse en cas d'alimentation insuffisante;

— l'association d'une espèce de plante et d'une espèce de gastéropode a une action synergique permettant la croissance optimale. L'association de deux espèces de plantes avec une ou deux espèces de gastéropodes n'a pas apparemment d'effet supplémentaire;

— la séparation à l'aide d'une cage, des alevins d'une part, des plantes et des gastéropodes d'autre part, ne modifie pas l'influence du milieu conditionné, mais paraît favorable dans le cas de milieu non conditionné, en partie notamment en interdisant aux alevins l'accès aux substances en décomposition sur le fond du bac;

— la permutation des alevins entre les deux milieux, conditionné et non conditionné, a des effets opposés importants sur la croissance.

A titre d'exemple nous donnons deux graphiques illustrant certaines de ces expériences.

Discussion. — Les conclusions des recherches effectuées sur les Poissons, les Échinodermes, les Cladocères ou les Mollusques par Allee et coll., Peebles [4], Stuart et coll. [5], Hoestland et Vincent [6], Collier et coll. [7], Pacaud [8], mettent en évidence l'hostilité de « l'eau crue » d'une part, et d'autre part, la présence dans l'eau conditionnée, soit de fines particules alimentaires (déchets, algues microscopiques, bactéries), soit de substances élaborées par l'activité métabolique des plantes, des animaux et des microorganismes. Confrontées avec nos résultats elles nous autorisent à penser que :

— les effets des changements d'eau, accompagnés d'une forte mortalité, seraient dus à une perte d'électrolytes pour le poisson associée à une privation d'un supplément de nourriture représenté par les microorganismes;

— les gastéropodes peuvent entrer avec les alevins dans une compétition alimentaire que la présence de plantes fait cesser;

— si le double conditionnement hétérotypique réalise le milieu le plus favorable c'est vraisemblablement pour les raisons suivantes. D'une part, en supprimant les défauts mentionnés ci-dessus, d'autre part en agissant, soit directement par la production de substances ectocrines (excrétions végétales, produits de décomposition, métabolites libérés par les gastéropodes), soit indirectement par contrôle et limitation d'agents pathogènes, ou encore par sélection de microorganismes ayant eux-mêmes un métabolisme favorable et constituant un appoint alimentaire qui apporte des facteurs bénéfiques. Ces différentes actions peuvent être concomitantes;

— il est de fait que l'association de deux plantes et d'une espèce au moins de gastéropode réalise avec les poissons, moyennant un apport de nourriture pour ces derniers, un « écosystème » viable pendant plusieurs mois.

De nouvelles recherches sont entreprises afin de préciser le rôle et l'importance de chacun de ces facteurs.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) K. Semper, *Zool. Inst. Wurzburg*, I, p. 137-168.

(2) W. Allee, A. Finkel et W. Hoskins : *a. J. Exp. Zool.*, 68, 1934, p. 183-213; *b. Ibid* 84, 1940, p. 417-443; *c. Physiol. Zool.*, 9, 1936, p. 409-432.

(3) A. Hopper, *Growth*, 25, 1961, p. 1-5.

(4) F. Peebles, *Biol. Bull.*, 57, 1929, p. 176-187.

(5) C. Stuart, H. Cooper et R. Miller, *Arch. Entw. Mech. Organ.*, 126, 1932, p. 325-347.

(6) H. Hoestlandt et H. Vincent, *Ann. Stat. Centr. Hydrobiol. Appl.*, 2, 1948, p. 223-228.

(7) A. Collier, S. Ray, A. Magnitzky et J. Bell, *Fish Wildlife Serv.*, 54, Fish. Bull., 84, 1953, p. 167-185.

(8) A. Pacaud, *J. Rech. C. N. R. S.*, 2, n° 9, 1949, p. 291-306.

(Station de Pisciculture et d'Hydrobiologie appliquée, E. N. S. Agronomique, Toulouse.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur l'apparition du facteur érythrocytaire* P *au cours de l'ontogenèse chez l'Homme.* Note (*) de MM. **Jacques Ruffié**, **Jean Ducos**, Mlle **Yvonne Marty** et M. **Henri Vergnes**, transmise par M. Albert Vandel.

L'apparition des antigènes érythrocytaires au cours de l'ontogenèse humaine a fait l'objet de nombreux travaux.

Parmi les prinicipaux, citons ceux de P. Moureau [1], Race et Sanger [2], J. Ruffié [3], J. Ducos [[4], [5]], A. S. Wiener [6], Constandoulakis et Kay [[7], [8]].

Nous-mêmes, au cours d'une expérimentation récente, avons étudié le développement des facteurs A_1 et H chez des fœtus d'âge différents, des nouveau-nés prématurés et des nouveau-nés à terme et pu suivre leur évolution durant les premières semaines de la vie [9]. A cette occasion, nous avons démontré que les facteurs A_1 et H apparaissaient sur les hématies peu après la naissance, quelle qu'ait été la durée de la vie intra-utérine; la révélation de ces facteurs sur la cellule paraissait en rapport avec le passage du nouveau-né à la vie libre.

Toutefois, la papaïnisation des hématies permet de révéler ces facteurs dès un stade avancé de l'ontogenèse.

La présente Note a pour but de publier les résultats que nous avons observés dans l'apparition du facteur P chez le fœtus et le nouveau-né. Certains auteurs tels que Race et Sanger [2], Ikin, Kay et Mourant [10], pensent que l'antigène P peut se comporter différemment des facteurs H et A_1. Ils signalent en effet la possibilité de voir le facteur P entièrement développé à la naissance. Il pourrait même être retrouvé chez des fœtus âgés de 12 et de 17 semaines.

Nous rapportons ici les résultats de notre expérimentation conduite sur trois catégories de sujets :

1. Des fœtus ayant moins de 8 mois de vie intra-utérine.

2. Des nouveau-nés prématurés ayant moins de 9 mois de vie intra-utérine.

3. Des nouveau-nés à terme ayant tous eu 9 mois de vie intra-utérine.

Nous avons réalisé deux séries d'expériences.

Dans la première série, la présence du facteur P a été recherchée par la technique classique : utilisation d'un sérum anti-P d'origine humaine (titre 1/16 en hématies normales, 1/32 en hématies papaïnées). Recherche de l'agglutination en tube après 1 h d'incubation à + 4°C.

Dans une deuxième série d'expériences, les hématies à éprouver ayant été soumises au préalable à un traitement à la papaïne, selon la méthode classique préconisée par J. Dausset [11].

Les résultats observés sont figurés ici-après :

Antigène P.

Catégories.	Nombre.	Hématies normales. Positifs. Nombre.	%.	Hématies normales. Négatifs. Nombre.	%.	Hématies papaïnées. Positifs. Nombre.	%.	Hématies papaïnées. Négatifs. Nombre.	%.
I. *Fœtus*	8	2	25	6	75	5	62,50	3	37,50
II. *Prématurés :*									
1 à 8 jours	44	19	42,50	25	57,50	33	75	11	25
8 à 30 jours	40	15	37,5	25	62,5	31	77,5	9	22,5
30 jours à 2 mois	14	8	57,14	6	42,86	11	78,6	3	21,4
TOTAL	98								
III. *Enfants à terme :*									
1 à 8 jours	54	41	76,66	13	23,34	45	88,23	6	11,76
8 à 30 jours	83	61	73,51	22	26,49	70	84,4	13	15,6
30 jours à 1 an	24	19	79,17	5	20,83	18	75	6	25
TOTAL	161								

Ces tableaux permettent les conclusions suivantes :

1° Le facteur P est rarement mis en évidence chez le fœtus sur des hématies non traitées.

2° La fréquence du facteur P augmente fortement chez les prématurés après la naissance, sans toutefois atteindre la fréquence observée chez l'adulte.

3° Par contre, chez les enfants nés à terme, la fréquence du facteur P paraît d'emblée aussi élevée que chez l'adulte. Il semble donc que, contrairement au facteur Rh, l'apparition du facteur P soit davantage sous le contrôle du processus ontogénique que sous l'influence du passage de la vie parasite intra-utérine à la vie libre post-natale.

4° La papaïnisation des hématies permet de révéler ce facteur P beaucoup plus tôt chez les fœtus et les prématurés.

Ce dernier élément constitue un argument supplémentaire en faveur de la complexité de la mosaïque antigénique constituée par la membrane érythrocytaire telle que nous l'avons évoquée dans la Note précédente.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) P. MOUREAU, *Contribution à l'étude des facteurs d'individualisation du sang humain*, Imprimerie Centerick, Louvain, 1935.
(2) R. R. RACE et R. SANGER, *Blood groups in man*, Blackwell Sc. Pub., Oxford, 1963.
(3) J. RUFFIÉ, *Les groupes sanguins chez l'Homme*, Masson, Paris, 1953.
(4) J. DUCOS, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 5, 1960, p. 1086.
(5) J. DUCOS, *C. R. Soc. Biol.*, 154, nos 8-9, 1960, p. 1640.
(6) A. S. WIENER, *Blood groups and transfusion*, Thomas Springfield, 1948.
(7) CONSTANDOULAKIS et H. E. M. KAY, *British Journal of Hæmatology*, 8, n° 1, 1962.
(8) CONSTANDOULAKIS et H. E. M. KAY, *British Journal of Hæmatology*, 9, n° 3, January 1963.
(9) J. RUFFIÉ, J. DUCOS, Y. MARTY et H. VERGNES, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2200.
(10) E. W. IKIN, H. E. M. KAY, J. H. L. et A. E. MOURANT, *Nature*, London, 192, 1961, p. 883.

*(Centre d'Hémotypologie
du Centre National de la Recherche Scientifique,
Centre Hospitalier Universitaire de Toulouse.)*

BACTÉRIOLOGIE. — *Effets de l'hydroxylamine sur la croissance d'*Escherichia coli. Note (*) de Mme SIMONE BEGUIN et M. ADAM KEPES [1], présentée par M. Jacques Tréfouel.

L'hydroxylamine, à la concentration de 10^{-4} M, réduit le taux de croissance d'*Escherichia coli* à 15 % de celui du témoin. Parmi les acides aminés, seule l'arginine permet un relèvement partiel de cette inhibition. La sérine, la méthionine et la cystéine diminuent encore ce taux de croissance; mais le mélange d'arginine et de sérine le rétablissent presque normal.

Le chlorydrate d'hydroxylamine, à la concentration de 10^{-4} M réduit le taux de croissance d'*Escherichia coli* (mesuré par densité d'optique) dans un milieu minéral glucosé (M 63), à 15 % de celui du témoin.

Il est connu, notamment par les travaux de Hoagland et coll. [2] que l'hydroxylamine forme, avec les adénylates d'acides aminés, des hydroxamates. Cette réaction s'effectue, en général, avec de l'hydroxylamine à concentration molaire.

Gale [3] et Roberts [4] ont mis en évidence le rôle inhibiteur de l'hydroxylamine sur certaines décarboxylases et transaminases qui ont, comme coenzymes le pyridoxal-phosphate dont la fonction aldéhyde peut fixer l'hydroxylamine.

Enfin Borek, Grossowicz et Waelsch [5] ont montré que l'hydroxylamine interfère avec la synthèse de l'aspargine et de la glutamine en formant les acides hydroxamiques correspondants. Il faut une concentration d'hydroxylamine de l'ordre de 10^{-3} M pour inhiber la croissance de *Lactobacillus Arabinosus* et de *Proteus Vulgaris*. Mais cette inhibition est totalement relevée si l'on ajoute soit un excès d'aspargine ou de glutamine, soit un excès d'ion NH^{+}.

Or, dans nos conditions de culture, l'hydroxylamine exerce son action inhibitrice à une concentration plus faible que celles étudiées auparavant et cette inhibition n'est relevée ni par l'addition de pyridoxal à une concentration 10 fois supérieure à celle de l'inhibiteur (10^{-3} M) ni par l'addition de glutamine ou d'asparagine 10^{-3} M, ni par l'emploi d'un milieu enrichi en ion ammonium.

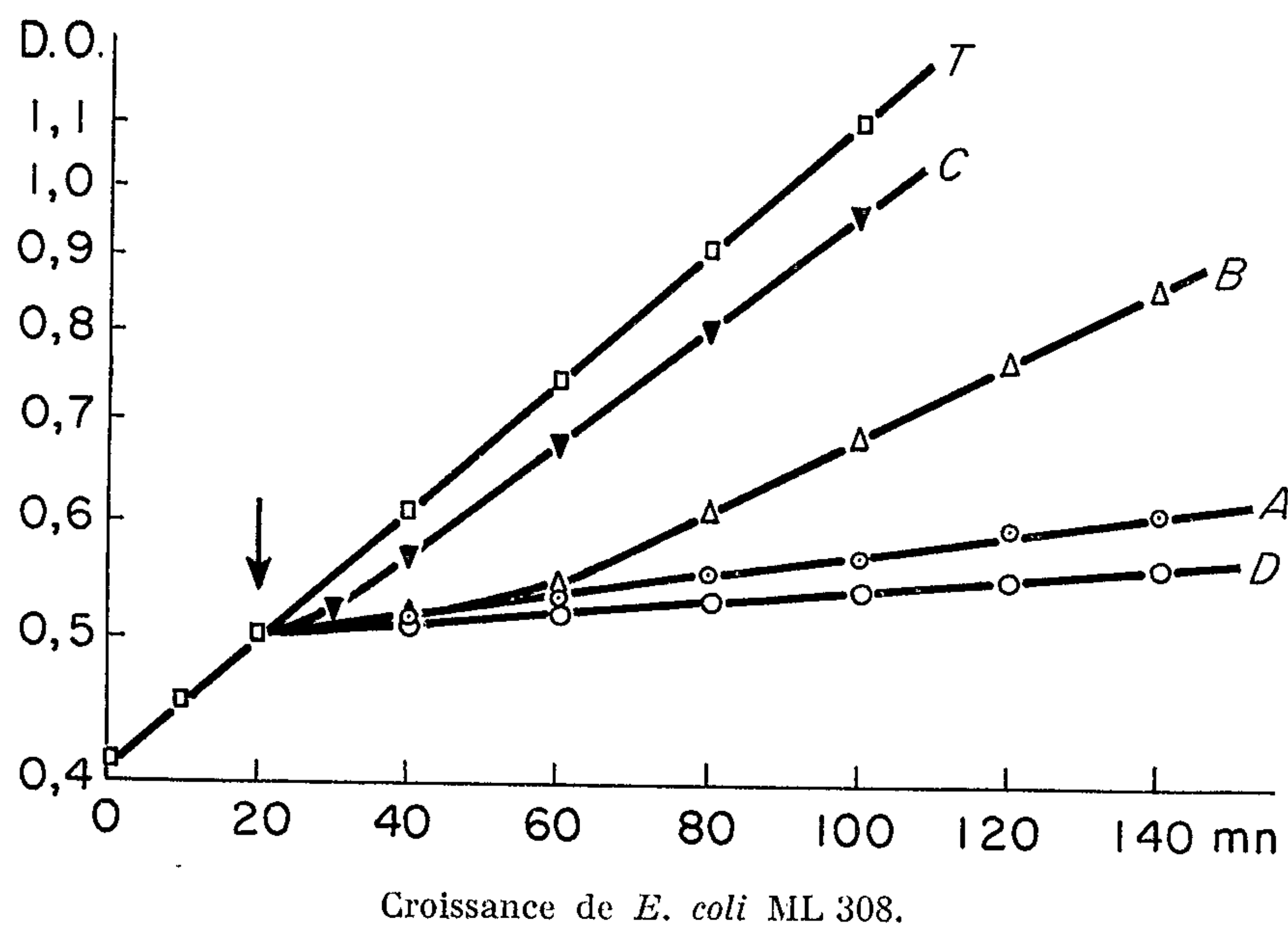
Afin de trouver quelle est la voie métabolique inhibée par l'hydroxylamine, nous avons ajouté au milieu de culture, un à un, à la concentration de 10^{-3} M, 18 acides aminés différents : glycine, alanine, thréonine, valine, leucine, isoleucine, phénylalanine, tyrosine, tryptophane, proline, acide aspartique, acide glutamique, sérine, cystéine, méthionine.

Seule l'arginine permet un relèvement partiel du taux de croissance qui passe de 15 à 40 % du témoin après 30 à 50 mn, la croissance restant par la suite exponentielle pendant plus d'un doublement.

La sérine, la méthionine et la cystéine, au contraire, diminuent encore le taux de croissance à 5 ou 10 % du témoin.

Les autres acides aminés, ajoutés un à un n'ont aucun effet. Par contre, un mélange des 18 acides aminés rétablit un taux de croissance presque normal.

Afin d'identifier les acides aminés dont la présence est nécessaire et suffisante à ce relèvement quasi total de l'inhibition, nous avons supprimé du mélange complet, chaque acide aminé, un à un. Dans ces conditions, seule l'omission de l'arginine et de la sérine fait réapparaitre l'inhibition. Les 16 autres acides aminés peuvent être supprimés tous ensemble : ils n'exercent aucun effet apparent sur la croissance.



Croissance de *E. coli* ML 308.

La flèche indique l'addition de :

— NH_2OH, 10^{-4} M = A;
— NH_2OH, 10^{-4} M + arginine, 10^{-3} M = B;
— NH_2OH, 10^{-4} M + arginine, 10^{-3} M + sérine, 10^{-3} M = C;
— NH_2OH, 10^{-4} M + sérine, 10^{-3} M = D.

Témoin : T.

Ces résultats, illustrés par la figure, peuvent être résumés dans le tableau suivant qui montre les quatre degrés différents d'inhibition de la croissance.

Additions.	Taux de croissance relatif.
Néant (témoin)	100
Hydroxylamine	10 à 15
Hydroxylamine + sérine ou méthionine ou cystéine	5 à 10
Hydroxylamine + arginine	40 à 50
Hydroxylamine + arginine + sérine	80 à 100

L'arginine peut être remplacée par l'ornithine. La sérine ne peut être remplacée par aucun autre acide aminé, y compris la thréonine, la glycine ou l'alanine.

Le relèvement de l'inhibition par l'arginine et la sérine ne répond pas à un schéma dans lequel les acides aminés, ou un métabolite qui en dérive, entreraient en compétition avec l'hydroxylamine. En effet, ces acides aminés exercent une action « tout ou rien ». On peut également exclure l'hypothèse selon laquelle l'un de ces dérivés réagirait chimiquement avec l'hydroxylamine pour neutraliser son action.

En effet, la sérine ajoutée à une concentration 5 fois plus forte que l'hydroxylamine (5.10^{-4} M) est épuisée au bout de 2 h environ et l'inhibition par l'hydroxylamine réapparaît. L'arginine est nécessaire en quantité environ 100 fois plus faible que la sérine pour permettre une croissance du même ordre mais là encore, dès son épuisement, le taux de croissance retombe au niveau caractéristique de l'inhibition par l'hydroxylamine.

L'addition, au milieu de culture synthétique, des bases puriques ou pyrimidiques ou des nucléosides correspondants n'a aucun effet sur l'action inhibitrice de l'hydroxylamine.

Si, après avoir été cultivés en présence d'inhibiteur, avec ou sans arginine, pendant un doublement ou davantage, les microbes sont remis dans des conditions de culture normale, le taux de croissance devient identique à celui des témoins, avec un retard ne dépassant pas 5 mn. Ceci semble prouver d'une part que le blocage du mécanisme critique pour la croissance est immédiatement réversible; d'autre part que, pendant l'inhibition, des substances anormales ne se sont pas accumulées à un point incompatible avec la croissance normale.

L'action de l'hydroxylamine sur la synthèse des protéines et des acides nucléiques d'*Eschérichia coli* fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide du Jane Coffin Childs Memorial Fund for Medical Research, des National Institutes of Health et de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) M. B. Hoagland, E. B. Keller et P. C. Zamecnik, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 345.

(3) E. F. Gale, *Advances in Enzymol.*, 6, 1946, p. 1.

(4) E. Roberts, *J. Biol. Chem.* 198, 1952, p. 495.

(5) E. Borek, N. Grossowicz et H. Waelsch, *Arch. of Bioch. and Biophysiol.*, 31, 1951, p. 273.

(*Service de Biochimie cellulaire de l'Institut Pasteur, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Rôle d'un enchaînement virus-bactérie dans le déclenchement d'épizootie chez* Thaumetopœa pityocampa *Schiff.* Note (*) de M. **Pierre Atger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'association d'un virus spécifique ayant une action relativement lente, avec un germe à croissance rapide, fournit un complexe microbien dont l'utilisation peut être envisagée en lutte microbiologique contre la Processionnaire du Pin.

Depuis les travaux de Vago sur l'enchaînement des maladies chez les Insectes ([1]), la mise au point de traitements combinés dans la lutte contre les Insectes nuisibles est devenue une préoccupation des spécialistes de la lutte biologique.

Dans ce domaine, les recherches entreprises sur la Processionnaire du Pin (*Thaumetopœa pityocampa* Schiff.) ont permis d'aboutir à la mise en évidence de plusieurs germes [([2]) à ([5])] susceptibles de provoquer chez cet insecte des épizooties caractérisées.

Jusqu'à présent l'utilisation de ces germes avait revêtu un caractère partiellement empirique; cependant les résultats obtenus nous ont incité en particulier à étudier de plus près le rôle d'un enchaînement virus-bactérie dont l'action a pu être vérifiée plusieurs fois au laboratoire et dans la nature.

Les microorganismes étudiés dans ce complexe sont de nature tout à fait différente, mais leur action commune est limitée au tube digestif des chenilles Processionnaires du Pin.

Les virus qui déterminent une polyédrose cytoplasmique intestinale sont déjà partiellement connus et si une partie de leur cycle de développement reste encore mystérieuse, on a pu étudier avec assez de précision leur mode d'infection ([6]). D'autre part leur action, relativement lente est fonction des conditions écologiques. Ainsi, les manifestations pathologiques consécutives à un traitement peuvent apparaître aussi bien au bout de trois semaines que deux mois plus tard. De plus, lorsque les applications virales sont assez tardives sur chenilles au troisième stade larvaire, la virose peut ne pas se manifester avant la nymphose. Toutefois, différentes observations nous permettent de penser que dans ce dernier cas la virose apparaît pendant la mue nymphale et dès le début de la deuxième génération.

L'épizootie partielle ou généralisée, consécutive à ce phénomène de transmission de la virose n'empêche pas les chenilles processionnaires de provoquer certains dégâts.

C'est afin d'accélérer et d'accroître l'action du virus que nous avons envisagé l'utilisation simultanée d'une bactérie sporulée.

Cette bactérie du type « *Clostridium* » a été observée la première fois par Vago dans l'intestin des chenilles processionnaires lors d'un élevage de masse en 1958. Depuis, une étude poursuivie par Atger, Vago et Meynadier [4] a permis de mettre en évidence les conditions d'apparition de ce germe, mais aussi les difficultés de culture sur milieu artificiel. Enfin, il s'est avéré pratiquement impossible de multiplier artificiellement ce germe sur chenilles apparemment saines.

Cependant au cours de traitements expérimentaux au moyen de complexes microbiens, nous avons pu noter la rapidité d'action de cette bactérie dès son apparition dans l'organisme.

Nous avons donc envisagé d'associer le virus, dont l'action est lente, à la bactérie sporulée; en effet, le virus crée un terrain de prédisposition favorable au développement de germes à croissance rapide; de plus, la spore bactérienne résiste parfaitement aux conditions de laboratoire après étalement de l'organe infecté sur pellicule de téréphtalate, et sa conservation peut durer plusieurs années.

Les essais de traitements que nous avons entrepris peuvent être schématisés dans le tableau suivant :

	Traitement sur œuf.	Traitement sur chenille (2e, 3e et 4e stades).
Virus seul......	La virose apparaît 3 semaines à deux mois après traitement	La virose apparaît deux mois ou plus après le traitement sur une partie seulement de la population. Elle peut ne pas se manifester
Bactérie sporulée seule.........	*a. Si population saine :* aucune manifestation pathologique *b Si population affaiblie :* (dans certaines conditions encore mal déterminées) apparition rapide de la bactérie sporulée *c. Si population à virose latente :* déclenchement de la virose et apparition de la bactérie sporulée en association	
Virus + Bactérie sporulée......	*a. Si population saine :* apparition de la virose associée à la bactérie sporulée au bout de trois semaines à un mois. Souvent la bactérie apparaît seule. La virose n'ayant pas le temps de se développer *b. Si population affaiblie :* apparition rapide de la bactérie sporulée. La virose n'a pas le temps de se développer *c. Si population à virose latente :* manifestation rapide de la virose associée à la bactérie sporulée	

Le rôle de chacun des germes paraît donc bien défini, et il semble que la présence du virus soit utile sinon nécessaire à la croissance rapide et aux manifestations morbides de la bactérie sporulée.

Ce phénomène peut permettre de compléter utilement un traitement biologique à base de virus, trop tardivement effectué.

Enfin à la suite d'observations dans une zone naturelle traitée l'année précédente, nous avons pu retrouver au début de la génération-fille des manifestations importantes du complexe virus-bactérie sporulée.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) C. VAGO, *Ed. Spec. Comm. Ser. Inter.*, 1956, p. 184.
(2) C. VAGO, *Ann. Epiphyties*, 3, 1953, p. 311-314.
(3) C. VAGO, *Entomophaga*, 3, 1958, p. 35-37.
(4) P. ATGER, *Coll., int. Path. Insectes*, Paris, 1962.
(5) P. ATGER, C. VAGO et G. MEYNADIER, *Rev. Path. vég. et entom. agric.* (sous presse).
(6) C. VAGO, *Entomophaga*, 4, 1959, p. 311-314.

(*Station de Recherches de Lutte biologique et de Biocœnotique, I. N. R. A., La Minière par Versailles.*)

IMMUNOLOGIE. — *Sur l'évolution de l'immunité antistaphylococcique chez des lapins inoculés par voie intraveineuse avec des staphylocoques pathogènes.* Note (*) de M. **Rémy Richou** et Mme **Henriette Richou**, présentée par M. Clément Bressou.

En 1937, l'un de nous a montré avec G. Ramon et A. Staub ([1]) que les injections sous-cutanées de staphylocoques vivants enrobés dans la lanoline provoquent, chez le Cheval comme chez le Lapin, l'apparition et le développement de l'antitoxine staphylococcique.

Dans des expériences effectuées récemment, nous avons étudié l'évolution de l'immunité spécifique chez des lapins inoculés par voie veineuse avec une suspension de staphylocoques vivants, pathogènes et toxigènes.

Des lapins, dont les sérums renferment des taux variables d'antitoxine staphylococcique, soit naturellement acquise, soit engendrée par plusieurs injections d'anatoxine spécifique effectuées un ou deux mois auparavant, reçoivent par voie intraveineuse des quantités variables d'une culture de 18 h en bouillon de la souche de staphylocoque P.

Ils sont saignés à diverses reprises après cette inoculation et l'antitoxine staphylococcique est titrée dans leurs sérums par la méthode hémolytique.

Le tableau ci-dessous rend compte des détails de l'expérience et des résultats obtenus :

Tableau I.

N° des lapins.	Dose de culture inoculée (ml).	Titre antitoxique (en unités). Avant l'inoculation.	Après 2 jours.	Après 8 jours.	Après 15 jours.	Après 27 jours.	Après 49 jours.	Après 70 jours.
45, 46, 69	1	+0,2—0,5	—0,1	–	–	+2—3	+1—2	+0,1—0,2
67, 68, 69	1/2	+0,2—0,5	—0,1	–	–	+1—2	–	–
59, 60, 69	1/3	+0,2—0,5	—0,1	–	–	+0,5—1	+0,2—0,5	+0,1—0,2
23, 24, 67	2	+0,5—1	+0,1—0,2	+2—3	+10—15	–	–	–
39, 40, 67	2	+0,2—0,5	—0,1	–	–	–	–	–
21, 22, 67	1	+2—3	+1—2	–	–	–	–	–
37, 38, 67	1	+3—5	+2—3	–	–	–	–	–
17, 18, 67	1	+0,1—0,2	—0,1	+0,5—1	–	–	–	–
37, 38, 61	1/2	+0,1—0,2	—0,1	+0,2—0,5	+1—2	–	–	–
35, 36, 34	1/2	+0,2—0,5	+0,1—0,2	+1—2	–	–	–	–
53, 54, 34	1/2	+0,2—0,5	+0,1—0,2	+1—2	–	–	–	–

Il ressort de l'examen de ce tableau que deux jours après une inoculation intraveineuse de staphylocoques virulents (1/3 à 2 ml d'une culture en bouillon de 18 h), le taux antitoxique des sérums de tous les animaux inoculés a diminué très sensiblement.

Chez huit des lapins, qui survécurent à l'infection sévère causée par ce staphylocoque particulièrement pathogène, une augmentation très nette du taux antitoxique de leurs sérums fut notée lors des saignées

effectuées : pour cinq d'entre eux le 8e jour; pour les huit autres le 27e jour après l'inoculation ([2]). Pour deux des animaux saignés une première fois le 8e jour, le taux antitoxique avait encore augmenté le 15e jour. Enfin, pour deux des 11 lapins qui purent être suivis plus longtemps, le taux antitoxique avait déjà baissé le 49e jour et cette baisse s'était accentée le 70e jour.

La baisse du taux antitoxique constatée dans le sérum des animaux, 48 h après l'inoculation, ne peut être attribuée à une combinaison entre l'antitoxine et la toxine préformée dans l'inoculum, *puisque nous n'avons pu mettre dans le bouillon de culture inoculé la présence de toxine staphylococcique qu'à l'état de traces infimes.*

Elle n'est pas due non plus à une fixation de l'antitoxine sur les germes inoculés, puisqu'en mettant, à différentes reprises, pendant 5 jours à l'étuve à 37°, 4 ml de culture en bouillon du staphylocoque P et une quantité connue d'antitoxine staphylococcique, nous n'avons pu constater dans le surnageant, après centrifugation du mélange, une diminution du titre antitoxique.

Il est vraisemblable de penser que c'est la toxine élaborée rapidement dans l'organisme par le staphylocoque inoculé qui a neutralisé une partie de l'antitoxine présente dans le sérum sanguin.

Par la suite, cette toxine, dont les propriétés antigènes sont bien connues, entraîne l'apparition et le développement de l'antitoxine spécifique, ce qui se traduit par l'augmentation du taux antitoxique du sérum des animaux, augmentation souvent insuffisante pour empêcher l'animal de succomber ([3]).

Chez les lapins, qui résistent à l'infection expérimentale, on constate que le taux antitoxique diminue ensuite peu à peu, comme si, à un moment donné, il n'y avait plus élaboration de toxine dans l'organisme des animaux infectés.

Ces résultats viennent à l'appui de l'opinion que nous exprimions récemment avec P. Lallouette ([4]), à savoir que lorsqu'on cherche à déterminer, en utilisant un animal d'expérience, si un staphylocoque est pathogène, *il est anormal de faire abstraction de son pouvoir toxigène*, pas plus qu'on ne doit faire abstraction de sa virulence, ces deux propriétés formant « un complexe » qu'on ne saurait dissocier.

(*) Séance du 10 février 1964.

([1]) G. Ramon, R. Richou et A. Staub, *Revue d'Immunologie*, 3, 1937, p. 389.

([2]) On peut s'étonner qu'une dose relativement faible de staphylocoques suffise à provoquer la production rapide de l'antitoxine staphylococcique. Des résultats du même ordre ont été obtenus jadis avec le bacille diphtérique par G. Ramon et R. Debré (*C. R. Soc. Biol.*, 107, 1931, p. 1084).

([3]) Dans le sérum de malades atteints d'une affection staphylococcique sévère, nous avons pu constater avec R. Kourilsky la présence d'antitoxine spécifique à un taux élevé, favorable à la guérison. Mais, par la suite, il y a lieu de maintenir chez ces malades un taux aussi élevé que possible d'antitoxine au moyen d'injections d'anatoxine spécifique.

([4]) R. Richou et P. Lallouette, *Revue d'Immunologie*, 27, 1963, p. 265.

SÉROLOGIE. — *Sur les groupes sanguins de canards domestiques* (1). Note (*) de Mme **Luba Podliachouk**, MM. **Ernest Bösiger** et **Jacques Benoit**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Cinq antigènes érythrocytaires de canards (A, B, C, D et E) ont été identifiés à l'aide d'isoimmunanticorps, en utilisant des absorptions différentielles par des hématies de canards sélectionnés. L'analyse génétique a permis d'émettre l'hypothèse que ces antigènes sont contrôlés par des gènes situés sur deux loci différents. Les antigènes A et B du premier locus existent dans la race Khaki, mais non dans la race Pékin. Les antigènes C, D, E du deuxième locus sont présents dans les deux races.

Cette étude a été faite dans le cadre des recherches sur des marqueurs génétiques du Canard, accomplies par une équipe dirigée par le Professeur J. Benoit.

Les canards sur lesquels nous avons fait cette étude, de race Khaki Campbell (K), Pékin (P), leurs hybrides et les canards Pékin modifiés par l'injection de DNA de Khaki (2), proviennent de l'élevage de Gif-sur-Yvette. La technique utilisée est celle de la réaction d'agglutination, sur plaque en " plexiglas ". Comme anticorps de référence, nous avons utilisé des isoagglutinines naturelles et des isoimmunagglutinines.

Résultats. — Les isoagglutinines naturelles sont rares. Celles que nous avons décelées, d'un titre faible, avaient presque toutes la même spécificité. Ces isoagglutinines naturelles, présentes dans environ 5 % des sérums étudiés, ont été nommées anti-A et l'antigène érythrocytaire correspondant A. L'étude des sangs à l'aide d'anti-A nous a donné certaines indications sur le choix des animaux pour l'isoimmunisation. En tout nous avons immunisé 82 canards avec les hématies de 27 donneurs. Nous avons obtenu un certain nombre d'immunagglutinines, actives sous forme complète (dans le milieu salin). Leur titre variait de 1 à 1/2 000. Nous avons sélectionné les sérums titrant 1/16 et plus. Certaines de ces immunagglutinines étaient très actives vis-à-vis de certaines hématies et donnaient en même temps des réactions faibles vis-à-vis d'autres hématies. Ces faibles réactions étaient souvent dues aux hétéroagglutinines d'espèce Khaki anti-Pékin ou *vice versa*, lesquelles absentes dans le sérum normal se manifestent faiblement dans les immunsérums. Quelques-unes de ces immunagglutinines étaient des anti-A, identiques aux anti-A naturelles.

Après de très nombreuses absorptions différentielles à l'aide des hématies sélectionnées, nous avons définitivement isolé cinq anticorps de spécificités différentes. Ces anticorps déterminent cinq antigènes érythrocytaires que nous avons désignés, dans l'ordre chronologique de leur découverte, par les lettres majuscules de l'alphabet : A, B, C, D et E. Cette nomenclature n'a aucun rapport avec celles utilisées chez l'Homme ou d'autres espèces animales. De certains de ces anticorps de référence (anti-A, anti-D, anti-E)

nous possédons trois ou quatre échantillons différents provenant de canards Khaki ou Pékin, des autres (anti-B, anti-C) un seul échantillon. Pour les lignées que nous avons examinées les antigènes A et B sont présents dans la race Khaki et absents dans la race Pékin. Les trois autres antigènes C, D et E se retrouvent dans les deux races.

Après la détermination du groupe sanguin d'une centaine de canards (à la fin de 1961), des parquets de canards ont été constitués, en tenant compte des groupes sanguins; un parquet comprenait en général un mâle et six femelles. Ces volatiles devaient servir à l'étude de la transmission héréditaire des antigènes érythrocytaires, ainsi qu'à d'autres travaux scientifiques. Après examen d'animaux nés au printemps 1962 et 1963, nous avons déterminé le groupe sanguin des parents et de la F_1 des croisements : $P \times P$, $K \times K$, $P \times K$, $K/BN \times K$, etc. ([3]), en tout environ 60 familles avec 580 produits.

La transmission héréditaire des antigènes érythrocytaires A, B, C, D et E suit les lois de Mendel. Les antigènes sont transmis comme des caractères dominants. Ils ne se trouvent chez les produits que s'ils existent chez les parents. Par exemple : les 88 canetons de trois familles, issus de croisements des Pékins tous négatifs pour les facteurs A, B, D et E, étaient eux aussi tous négatifs pour ces mêmes facteurs. Nous avons observé que, dans le cas de croisement où les deux parents possèdent un antigène déterminé, on retrouve dans la descendance certains produits possédant ce facteur et d'autres ne le possédant pas. Nous en avons conclu que les parents sont hétérozygotes pour la plupart des antigènes érythrocytaires présents. Pour quelques rares canards seulement, on peut supposer qu'ils sont homozygotes pour certains antigènes. Par exemple : une femelle D^+ croisée avec un mâle D^- a donné 26 produits tous D^+.

L'observation de la transmission héréditaire des antigènes érythrocytaires nous permet d'émettre certaines hypothèses génétiques. Pour tous les antigènes on peut admettre qu'il existe une dominance de la présence sur l'absence. Tous les canards, hétérozygotes pour un certain antigène, croisés avec des canards négatifs pour le même antigène donnent une descendance dont environ 50 % sont positifs pour cet antigène et 50 % négatifs.

L'hypothèse de l'existence d'une série de trois, quatre allèles ou plus explique mieux que toute autre la transmission observée. En admettant que les antigènes A et B sont déterminés par une série de trois allèles A, B et O, où A et B sont codominants sur O, au cas où un des parents est A^+B^+, le produit ne peut pas être A^-B^-. Nous avons trouvé parmi 135 produits ayant un des parents A^+B^+, un seul caneton du groupe A^-B^-. Cette exception, contraire à l'hypothèse, s'explique probablement par une erreur technique.

La transmission observée des antigènes C, D et E nous permet de supposer que ces trois antigènes sont déterminés par des gènes, tous situés sur un autre locus. Le croisement $C^+E^+ \times C^-E^-$ a donné huit produits C^+E^-,

10 C^-E^+ et pas de produits C^+E^+ ou C^-E^-. Les croisements de $C^+E^+ \times C^-E^+$, $D^+E^+ \times D^+E^-$, $D^+E^+ \times D^+E^+$, ont donné 59 produits dont aucun n'était négatif pour les deux facteurs présents chez les parents. Par contre, les croisements des canards, ayant deux antigènes situés aux deux locus différents, avec un canard ne les possédant pas donnent théoriquement 25 % de produits négatifs pour ces deux antigènes. Sur 99 produits issus des croisements des canards A^+D^+, A^+E^+, B^+C^+, B^+E^+ avec des canards négatifs pour ces deux antigènes, 27 étaient négatifs pour les antigènes présents chez les parents. Ce chiffre est proche du nombre théorique.

Cette analyse génétique nous permet de constater que l'hypothèse, selon laquelle les gènes déterminant les cinq antigènes érythrocytaires individualisés chez le Canard se trouvent sur deux locus différents, n'est pas en contradiction avec l'observation. Les antigènes A et B du premier locus n'existent que dans les lignées de race Khaki, ils sont absents dans les lignées de race Pékin que nous avons examinées. Les antigènes C, D, E du deuxième locus sont présents dans les deux races : Khaki et Pékin. Leur fréquence est beaucoup plus faible dans cette dernière.

L'étude détaillée, génétique et statistique, de ces résultats sera publiée prochainement.

(*) Séance du 10 février 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle M. Ch. Frémont.

(2) J. Benoit et coll., *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2320.

(3) K/BN×K : croisement en retour de l'hybride ♂ Khaki par Pékin modifié avec son parent ♀ Khaki.

(*Centre d'Étude des Groupes Sanguins des Animaux, Institut Pasteur, Paris* et *Laboratoire de Photobiologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

CANCÉROLOGIE. — *Nouveaux résultats de la culture organotypique de cancers humains.* Note (*) de M. **Étienne Wolff**, Membre de l'Académie et Mme **Émilienne Wolff** [1].

Trois tumeurs malignes humaines, prélevées directement sur le patient, ont été explantées *in vitro* en cultures organotypiques de longue durée sur du mésonéphros d'embryon de Poulet de 8 jours et demi : un adénocarcinome pulmonaire, un épithélioma cylindrique du côlon, une métastase hépatique d'origine gastrique.

La durée des cultures a été respectivement de 15 mois, de 3 mois et demi et de 25 mois. Les deux dernières continuent à prospérer et à se multiplier intensément. Ces explants conservent les caractères structuraux des tumeurs originelles.

Nous avons montré qu'il est possible de cultiver sur le mésonéphros d'embryon de Poulet des fragments de cancers humains prélevés directement sur le patient [2]. Ces explants conservent leur structure et leur propriété de se multiplier dans les trois dimensions de l'espace. Ainsi se constituent de véritables tumeurs miniature. Nous réalisons ainsi la culture organotypique de cancers humains.

Nous avons cultivé de nombreuses tumeurs de différentes provenances suivant ce procédé. Dans plusieurs cas, nous avons pu obtenir la culture prolongée de tumeurs, entretenue par de nombreux repiquages.

Nous apportons aujourd'hui les résultats récents de ces expériences.

A. Adénocarcinome pulmonaire Ra 90. — Nous avons explanté un adénocarcinome pulmonaire prélevé sur une femme de 63 ans [3]. Il est constitué de petits massifs compacts dans lesquels les cellules cylindriques ou polygonales sont pressées les unes contre les autres. Elles ont un cytoplasme abondant, éosinophile, des cadres cellulaires nets. Ces caractères ont conduit au diagnostic d'adénocarcinome à cellules cylindriques.

Dès la primoculture on observe ces mêmes caractères. Les explants tumoraux se présentent sous l'aspect de massifs ou d'îlots compacts d'aspect épithélioïde (*pl.* I). Parfois les cellules forment des plaques volumineuses, parfois elles sont groupées en assises palissadiques. Cette culture a été entretenue au cours de 42 repiquages successifs pendant 15 mois et demi; puis elle a été abandonnée en pleine prospérité. De nombreuses mitoses ont été observées après chaque passage.

B. Épithélioma cylindrique du côlon Z 516. — Nous avons explant des fragments d'une tumeur du côlon descendant, prélevé sur une femme de 80 ans [4]. Cette tumeur a la structure d'un épithélioma cylindrique muqueux du côlon. Elle est caractérisée par des formations tubulaires constituées de une ou de plusieurs assises de cellules épithéliales hautes et cylindriques disposées autour de larges cavités contenant un mucus. Dans d'autres cas elle forme des revêtements discontinus de cellules épithéliales à grandes cavités remplies de mucus.

Ces structures se conservent intégralement dans les primocultures et au cours des repiquages successifs. La tumeur prolifère intensément. Elle forme des nodules kystiques de 1 à 3 mm de diamètre, d'aspect très clair et « compartimenté » (*pl.* II, *fig.* 5 et 6). Ces logettes sont visibles à l'aspect macroscopique; elles sont distendues par un mucus et bordées par un épithélium, souvent discontinu, formé de plusieurs assises de cellules cylindriques très allongées (*pl.* II, *fig.* 7 et 8).

L'intense prolifération de ces tumeurs nous a permis de multiplier le nombre des explants dans le rapport de 1 à 240 en l'espace de 3 mois et 19 jours.

D'après notre expérience passée, il semble que cette culture puisse continuer à proliférer pendant longtemps et peut-être indéfiniment.

C. Métastase hépatique d'une tumeur d'origine gastrique Z 200. — Cette tumeur a été mise en culture le 10 janvier 1962 (5). Elle continue à prospérer après 75 repiquages et 25 mois de culture *in vitro*. Elle conserve sa structure initiale : elle est constituée de cordons épithéliaux qui entourent des cavités à mucus. Les cellules sont plus ou moins régulièrement orientées aux bords de ces cavités.

Trois procédés d'explantation ont été utilisés.

1° Les explants ont été associés directement au mésonéphros d'embryon de Poulet suivant notre technique habituelle. Ce sont là les cultures qui ont été repiquées depuis 25 mois sans discontinuité.

2° La tumeur a été séparée du mésonéphros par une membrane vitelline d'œuf de Poule non incubé, suivant notre technique modifiée [(5), (6)]. Dans ces conditions les explants tumoraux se nourrissent uniquement des substances nutritives qui passent à travers la membrane. Nous avons réalisé dans ces conditions 41 passages depuis 13 mois. Les explants avaient été cultivés auparavant pendant 12 mois en simple membrane. Ce procédé de culture paraît être aussi favorable que le premier.

3° *Cultures en milieux conditionnés.* — La culture se fait en deux temps :

a. Nous cultivons sur notre milieu nutritif (7) du mésonéphros d'embryon de Poulet de 8 jours et demi.

b. Celui-ci est retiré du milieu après 48 h. Une membrane vitelline fraîchement prélevée est posée sur le milieu. Des explants de tumeur sont

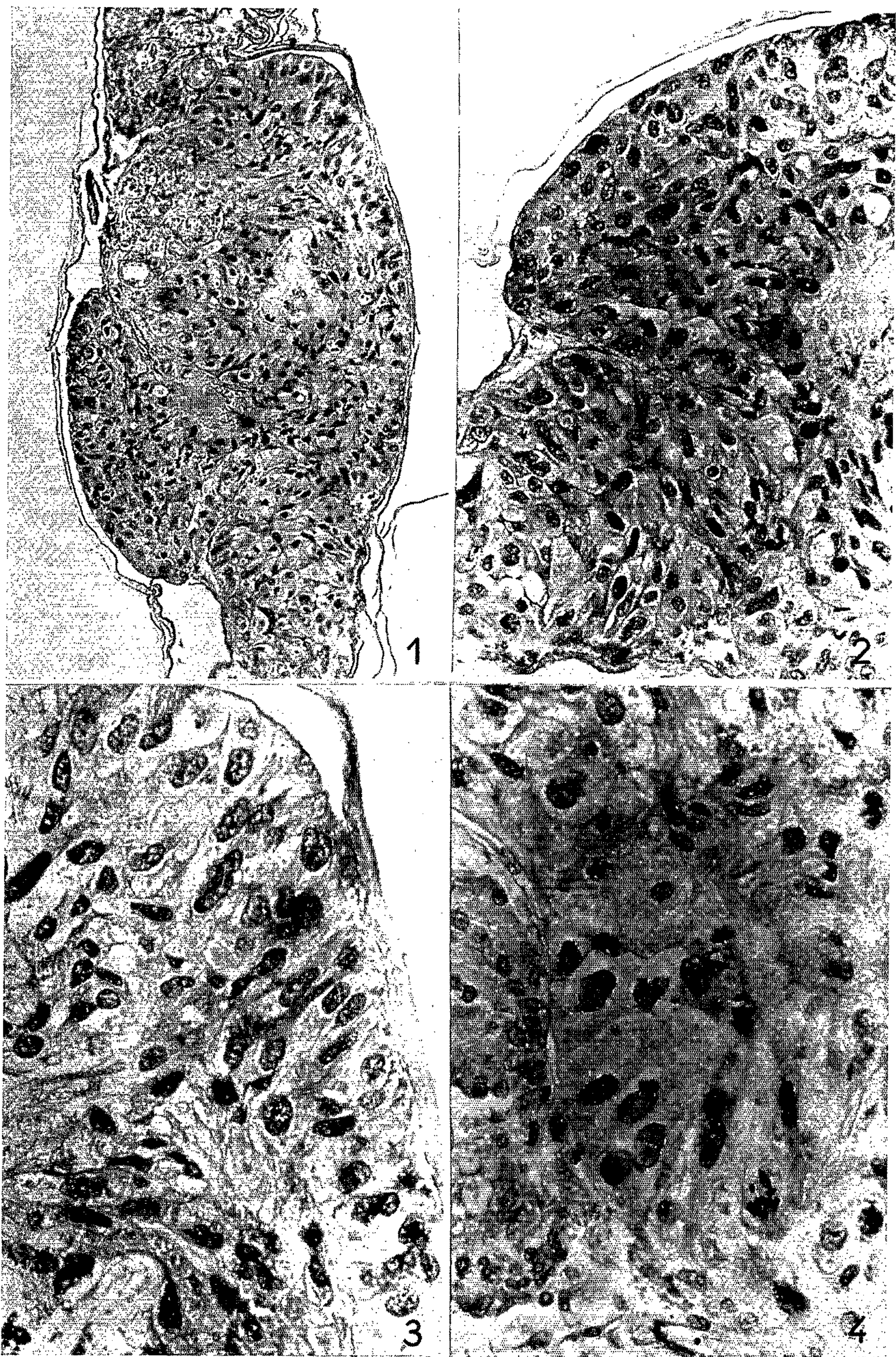
Explication des Planches.

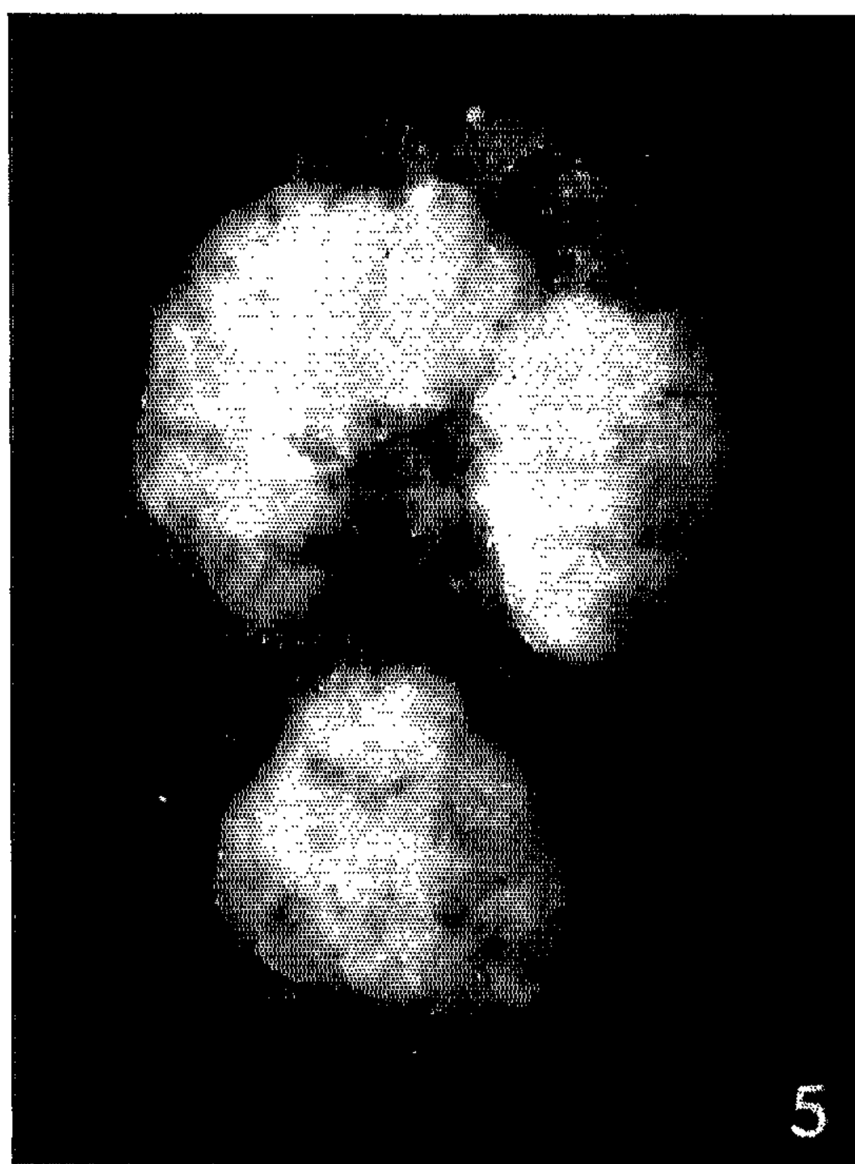
Planche I.

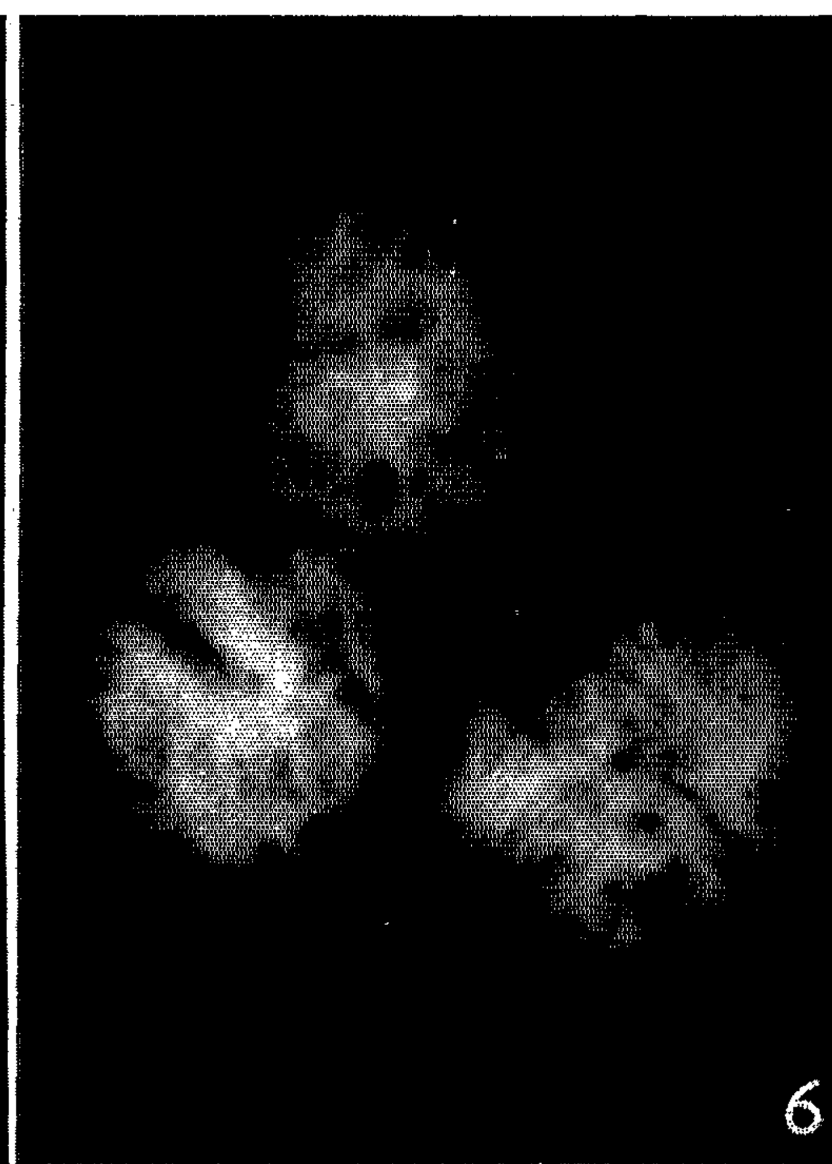
Fig. 1. — Vue d'ensemble d'une coupe à travers un explant de l'adénocarcinome pulmonaire Ra 90, après le 42e repiquage. (G × 125.)

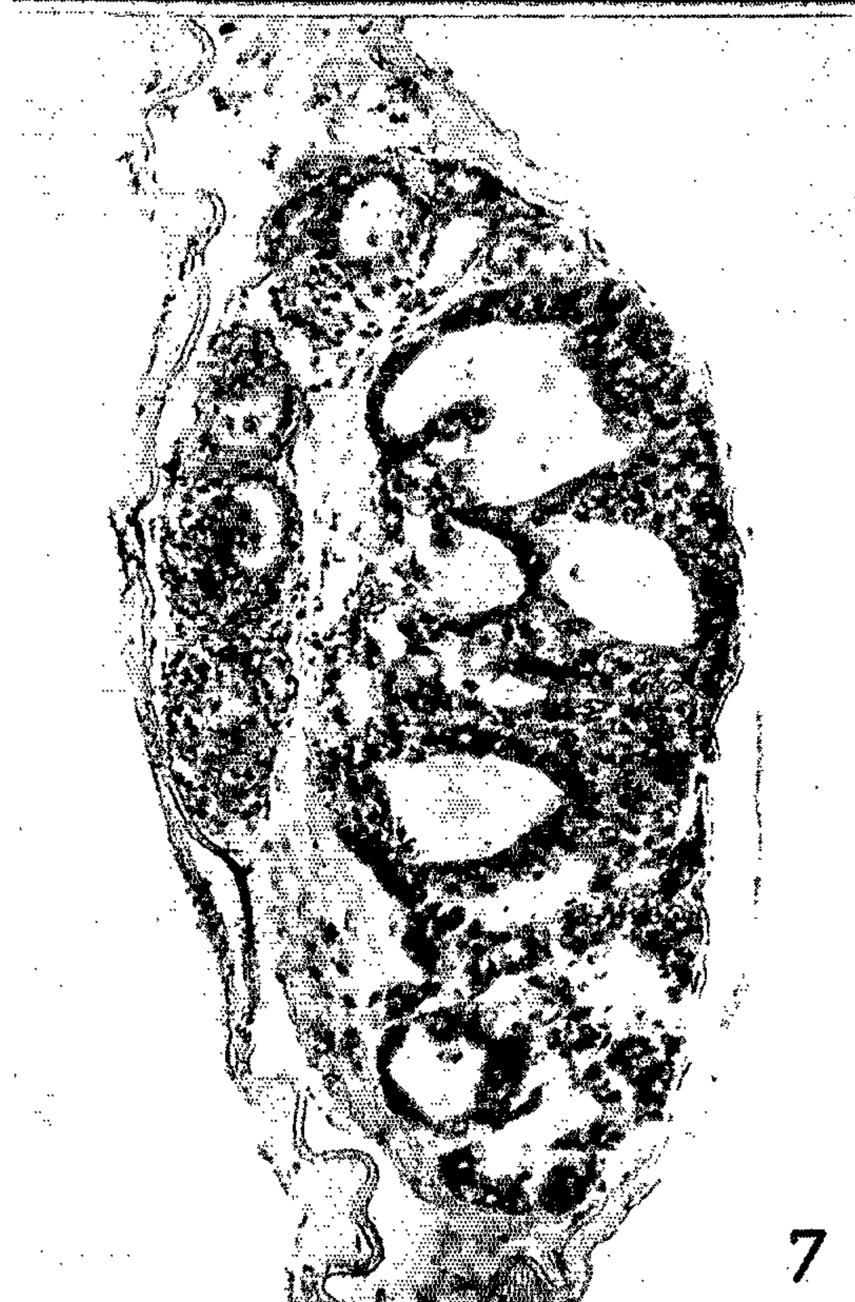
Fig. 2 et 3. — Coupes à un plus fort grossissement à travers un explant de la même série. (G × 250 et 415.)

Fig. 4. — Coupe à un fort grossissement à travers un explant de l'adénocarcinome pulmonaire, après le 39e repiquage. Noter l'aspect épithélial de l'assise marginale. (G × 415.)


1
2
3
4


5


6


7


8

Planche II.

Fig. 5 et 6. — Vue d'ensemble d'explants de l'épithélioma du côlon Z 516, éclairés par réflexion. Noter l'aspect kystique de la surface des explants, dû aux vésicules de la tumeur (15e repiquage). (G × 16.)

Fig. 7 et 8. — Coupes histologiques d'explants du même épithélioma (10e repiquage). Nombreuses vésicules remplies de mucus. Sur la figure 7, on voit, à gauche de l'explant tumoral, le mésonéphros de poulet dont il se nourrit. (G × 125 et 250.)

alors déposés sur la membrane, au-dessus de l'emplacement qu'occupait le mésonéphros.

Des témoins consistent en explants tumoraux placés sur des milieux dans les mêmes conditions, mais sans que du mésonéphros ait été cultivé au préalable. Dans ces conditions, les explants témoins dégénèrent. Les explants cultivés sur des milieux conditionnés se maintiennent en vie et prolifèrent. Parmi plusieurs essais, nous avons réussi à les cultiver pendant 117 jours et 15 repiquages. Ils avaient été cultivés auparavant pendant 21 mois sur du mésonéphros. Les substances libérées dans le milieu par le mésonéphros permettent donc d'entretenir les cultures de tumeurs pendant une durée importante, dont nous ne connaissons pas encore les limites.

Conclusion. — De ces expériences on peut conclure qu'il est possible de cultiver pendant longtemps et peut-être indéfiniment des tumeurs cancéreuses humaines d'origines diverses. Le cas de la tumeur Z 200, dont nous avions annoncé antérieurement la longue survie (7) n'est donc pas exceptionnel. Les résultats qui viennent d'être relatés permettent d'envisager la culture organotypique du cancer comme une méthode générale d'investigation.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mmes Coltey, Simounet, Honhon, Vial, Douté et Lecordier.

(2) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1873.

(3) Cette tumeur nous a été fournie par le Docteur Pierre Renault, de l'Hôpital Laënnec, qui en a fait le diagnostic.

(4) Cette tumeur nous a été fournie par le service du Professeur Léger, de l'Hôpital Cochin.

(5) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3452 et Ét. Wolff, Ém. Wolff, D. Zagury, et L. Leger, *La Presse Médicale*, 70, n° 50, 1962, p. 2387-2389.

(6) Ét. Wolff, *Developmental Biology*, 3, 1961, p. 767-786.

(7) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Rev. fr. Et. Clin. et Biol.*, 3, 1958, p. 945-951; *Coll. Int. Centre Nat. Rech. Scient. sur la Culture Organotypique*, 101, 1961, p. 199-208.

(*Institut d'Embryologie et de Tératologie expérimentales du Centre National de la Recherche Scientifique* et *Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France.*)

CANCÉROLOGIE. — *Vitesses électrophorétiques de cellules provenant du poumon de Souris et ayant acquis* in vitro *différents degrés de malignité.* Note (*) de M. **Georges Barski** et Mlle **Nine Choucroun**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'étude de l'électrisation superficielle des éléments figurés vivants, cellules microbiennes ou animales, par la méthode de l'observation microscopique de leur mobilité électrophorétique, s'est révélée utile pour démontrer la relation entre la densité de la charge électrique négative de ces éléments, et d'autres caractéristiques biologiques des cellules (1).

Dans le cas des cellules animales, plusieurs auteurs ont cherché, en particulier, à mettre en évidence une corrélation entre la densité de la charge de la surface cellulaire et la malignité. Ambrose et coll. (2) et Lowick et coll. (3) ont trouvé, pour des cellules d'une tumeur rénale de Hamster ou des cellules d'un hépatome de Rat, des mobilités électrophorétiques en moyenne plus élevées que celles des cellules homologues normales. Purdom, Ambrose et Klein (4) ont constaté, en comparant différentes lignées dérivées d'une tumeur sarcomateuse de Souris, que la mobilité électrophorétique des cellules de ces lignées est d'autant plus élevée que leur malignité est plus grande.

Cependant, Eisenberg et coll. (5), ainsi que Heard et coll. (6) ont trouvé pour des cellules hépatiques en régénération ou des fibroblastes embryonnaires, des charges électriques en moyenne plus élevées que celles des cellules hépatiques ou des fibroblastes adultes normaux. Ils ont admis que l'intensité de la multiplication cellulaire en soi pouvait expliquer l'augmentation de la mobilité électrophorétique.

On pouvait alors se demander si ce facteur de multiplication n'était pas seul responsable des différences de mobilités observées par plusieurs auteurs, dans le cas de cellules de malignité différente. Il devenait donc important pour établir, sans ambiguïté, la relation possible entre la densité de la charge de la paroi cellulaire et la malignité, de comparer des populations cellulaires d'origine commune, ayant un rythme de multiplication semblable.

Matériel et méthodes. — Nous avons utilisé à cette fin dans nos expériences les souches cellulaires développées dans le laboratoire de l'un de nous (7), à partir du poumon normal de la souris C 57 BL, et présentant après adaptation *in vitro,* différents degrés de transformation maligne. Ces souches étaient cultivées uniformément *in vitro* dans le milieu Eagle additionné de 15 % de sérum de Veau, dans des conditions comparables de rythme de croissance et mises en suspension par des moyens identiques. Les deux souches cellulaires parallèles PTT 12 et P 2 utilisées étaient adaptées à la culture depuis 1961. Mais, alors que la souche P 2 n'avait jamais été soumise

phosphaté et recentrifugées. La suspension définitive des cellules a été faite dans ce milieu contenant 15 % de dextrane, afin de réduire au minimum la sédimentation des cellules, au cours de l'observation électrophorétique.

Les mesures de mobilité ont été faites avec le dispositif pour l'observation microscopique de l'électrophorèse décrit par l'un de nous ([8]), en contraste de phase, sous un grossissement de 20 × 20 et une tension de 45 V entre les électrodes de la cellule d'électrophorèse.

Résultats et conclusions. — Dans ces conditions expérimentales, nous avons trouvé de manière constante que *la répartition statistique des mobilités est différente pour les suspensions cellulaires* P 2 *et* PTT 12; *les mobilités des cellules de la souche hautement maligne* PTT 12 *se répartissant autour d'une valeur moyenne plus élevée que celle des mobilités des cellules de la souche faiblement cancéreuse* P 2.

Tableau I.

Dispersion cellulaire par trypsination.

Souches cellulaires.	Temps (*) moyen.	Écarts type.	N(**).
P 2.......	5,3	0,8	50
PTT 12...	4,3	0,6	51
P 2.......	5,8	0,8	45
PTT 12...	4,2	0,6	49

Tableau II.

Dispersion cellulaire :
a. par trypsination;
b. par action mécanique.

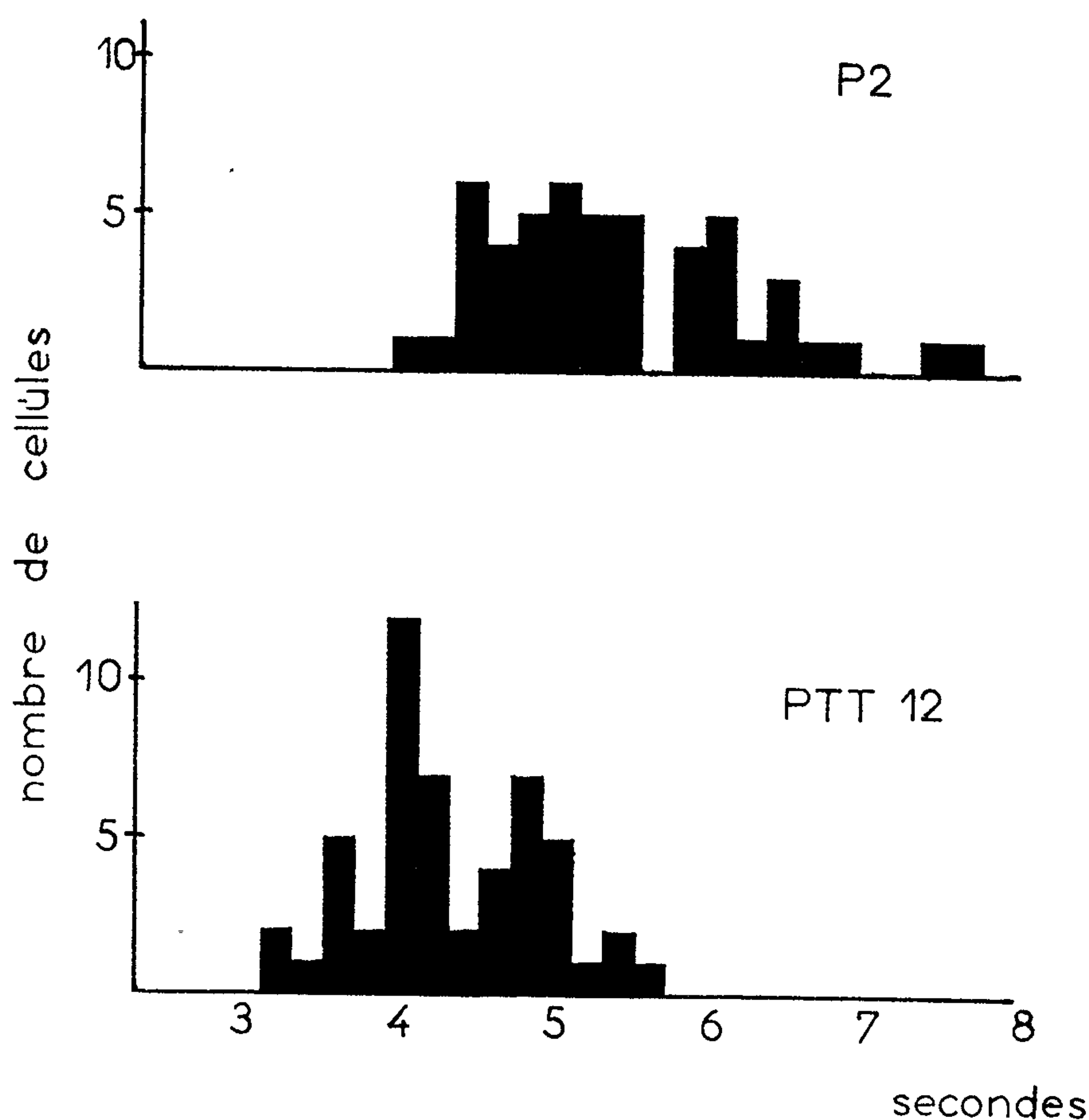
	Souches cellulaires.	Temps (*) moyen.	Écarts type.	N(**).
(*a*)	P 2.......	5,3	1,0	51
	PTT 12...	3,6	0,7	50
(*b*)	P 2.......	5,0	1,0	50
	PTT 12...	4,2	0,6	50

(*) Temps de parcours d'une distance standard exprimé en secondes.
(**) N, nombre de cellules dont on a mesuré la mobilité.

Sur le tableau I et l'histiogramme de la figure sont portés les résultats des mesures de mobilités des cellules P 2 et PTT 12, *mises en suspension par trypsination.* Sur le tableau II, sont portés les résultats d'une expérience faite trois semaines plus tard comparant cette fois pour chaque souche, les mobilités cellulaires des suspensions obtenues, d'une part, par *trypsination*, d'autre part par *dispersion mécanique.*

Il ressort de ces données que les temps moyens, diffèrent dans tous les cas, d'une souche à l'autre, de manière significative, les cellules PTT 12 étant les plus rapides, donc les plus chargées. De plus, le tableau II montre que ces différences significatives de mobilités subsistent en dépit de l'action de la trypsine utilisée pour la mise en suspension, ce qui confirme les constatations faites par Cook, Heard et coll. ([9]). On peut également observer que les écarts-type sont systématiquement plus faibles pour la souche P 2 que pour la souche PTT 12, ce qui n'est pas surprenant, la souche PTT 12 représentant une sélection de clones opérée au cours de deux passages sur l'animal, tandis que P 2 est une souche sauvage non sélectionnée par passage *in vivo.*

à l'action de la trypsine, la souche PTT 12 avait dans son histoire des passages *in vitro* effectués par trypsination. Cette souche a présenté, contrairement à la souche P 2, une évolution rapide vers la malignité, accentuée par deux passages successifs chez la souris isologue ([7]). Au moment de notre expérimentation, cette souche produisait chez les souris C 57 BL, inoculées par voie sous-cutanée avec 25.10^3 de cellules, des tumeurs de croissance



Histogramme représentant la mobilité électrophorétique comparative des cellules des souches P 2 et PTT 12. Chaque colonne verticale correspond au nombre de cellules ayant parcouru une distance standard dans un temps indiqué en abscisse.

rapide et fatale. Par contre, la souche P 2 ne montrait qu'une très faible malignité, en produisant des tumeurs occasionnelles à évolution lente, après inoculation d'une dose de cellules de l'ordre de 5.10^6. Pour la détermination des mobilités, nous avons utilisé des cultures en couches monocellulaires établies depuis 8 à 10 jours, dont le milieu était renouvelé la veille. Les cellules ont été dispersées, soit par action mécanique, grattage et pipettage, soit par action rapide de trypsine à 0,25 % en tampon phosphaté à pH 7,2. Après élimination du milieu de dispersion par centrifugation, les cellules ont été resuspendues, pour lavage, dans le tampon

Forrester et coll. (10), qui ont soumis à l'analyse électrophorétique comparative deux lignées cellulaires dérivées *in vitro* de rein de Hamster normal, dont l'une « transformée » par le virus de polyome, ont constaté, comme nous, que les cellules malignes avaient des vitesses électrophorétiques plus élevées. Mais, contrairement à nos résultats, ils ont trouvé une variabilité beaucoup plus élevée pour les cellules malignes que pour les cellules normales. Ce résultat n'est pas surprenant, puisqu'on sait actuellement que les cellules de hamsters, « transformées » *in vitro* par le virus de polyome, constituent une population en évolution de laquelle émergent secondairement des clones cellulaires de malignité variable [(11), (12)].

Ainsi, nos observations semblent bien confirmer l'existence d'une relation entre la malignité des cellules et la densité de leur charge électrique superficielle, et cela en dehors de toute variation de charge liée à l'intensité de la multiplication cellulaire. Ce caractère différentiel d'électrisation devrait permettre non seulement de distinguer, mais aussi de fractionner des populations cellulaires de malignités différentes coexistant au sein d'une souche sauvage.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) N. CHOUCROUN, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1711 et 1822.
(2) E. J. AMBROSE, A. M. JAMES et H. B. LOWICK, *Nature*, 177, 1956, p. 576.
(3) J. H. B. LOWICK, L. PURDOM, A. M. JAMES et E. J. AMBROSE, *J. Roy. Microscop. Soc.*, 80, 1961, p. 47.
(4) L. PURDOM, E. J. AMBROSE et G. KLEIN, *Nature*, 181, 1958, p. 1586.
(5) S. EISENBERG, S. BEN-OR et F. DOLJANSKI, *Exp. Cell Res.*, 26, 1962, p. 451.
(6) D. H. HEARD, C. V. F. SEAMAN et J. SIMON-REUSS, *Nature*, 190, 1961, p. 1009.
(7) G. BARSKI et R. CASSINGENA, *J. Nat. Cancer Inst.*, 30, 1963, p. 865.
(8) N. CHOUCROUN, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 777, et 199, 1934, p. 36, et dans M. BESSIS, *Traité de Cytologie sanguine*, Masson, Paris, 1954, p. 111.
(9) G. M. H. COOK, D. H. HEARD et C. V. F. SEAMAN, *Exp. Cell Res.*, 28, 1962, p. 27.
(10) J. A. FORRESTER, E. J. AMBROSE et J. A. MACPHERSON, *Nature*, 196, 1962, p. 1068.
(11) M. VOGT et R. DULBECCO, *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology*, 27, 1962, p. 367.
(12) I. MACPHERSON, *J. Nat. Cancer Inst.*, 30, 1963, p. 795.

(*Laboratoire de Culture de Tissus,*
Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine
et *Institut de Biologie-Physicochimique, Paris.*)